(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 337 645 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.04.2020 Patentblatt 2020/17

(21) Anmeldenummer: **09783352.9**

(22) Anmeldetag: **24.09.2009**

(51) Int Cl.:
B22C 1/06 *(2006.01)* ***B22C 3/00*** *(2006.01)*
B22C 9/04 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/062355

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/034762 (01.04.2010 Gazette 2010/13)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER GUSSFORM ZUM VERGIESSEN HOCHREAKTIVER SCHMELZEN**

METHOD FOR PRODUCING A CASTING MOULD FOR CASTING HIGHLY-REACTIVE MELTS

PROCÉDÉ POUR PRODUIRE UN MOULE SERVANT À COULER UNE MASSE EN FUSION HAUTEMENT RÉACTIVE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **25.09.2008 DE 102008042376**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.2011 Patentblatt 2011/26

(73) Patentinhaber: **G4T GmbH**
96231 Bad Staffelstein (DE)

(72) Erfinder: **RENKEL, Manfred**
96231 Bad Staffelstein (DE)

(74) Vertreter: **Dr. Gassner & Partner mbB**
Wetterkreuz 3
91058 Erlangen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 093 212 **EP-A1- 0 252 862**
WO-A2-2005/039803 **US-A- 4 057 433**

- **DUARTE T P ET AL: "Optimization of Ceramic Shells for Contact with Reactive Alloys" MATERIALS SCIENCE FORUM, [Online] Bd. 587-588, 17. Juni 2008 (2008-06-17), Seiten 157-161, XP002582601 TRANS TECH PUBLICATIONS LTD. SWITZERLAND ISSN: 0255-5476 DOI: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.587-588.157 Gefunden im Internet: URL:http://paginas.fe.up.pt/~falves/artigo%20final%20cshells.pdf> [gefunden am 2010-05-18]**
- **BAUMEISTER G ET AL: "Microcasting of Al bronze and a gold base alloy improved by plaster-bonded investment" MICROSYSTEM TECHNOLOGIES ; MICRO AND NANOSYSTEMS INFORMATION STORAGE AND PROCESSING SYSTEMS, SPRINGER, BERLIN, DE LNKD-DOI:10.1007/S00542-006-0105-3, Bd. 12, Nr. 8, 21. Februar 2006 (2006-02-21), Seiten 773-777, XP019429600 ISSN: 1432-1858**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 337 645 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Gussform zum Vergießen hochreaktiver Schmelzen, insbesondere zum Vergießen von Titan, Titanlegierungen oder intermetallischen Titanaluminiden, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Ein solches Verfahren ist aus der WO 2005/039803 bekannt. Dabei enthält ein Schlicker zur Herstellung einer Kontaktschicht bzw. face-coat-Schicht Yttriumoxid, Magnesiumoxid und Kalziumoxid. Das Magnesiumoxid bewirkt dabei zusammen mit dem Wasser des Schlickers eine exotherme Reaktion, bei der Wasser verdampft und die Trocknungszeit der aus dem Schlicker hergestellten Kontaktschicht reduziert wird. Über die Menge bzw. die Mengenverhältnisse der eingesetzten Oxide ist aus diesem Dokument nichts bekannt.

[0003] Duarte T.P et al.: "Optimisation of Ceramic Shells for Contact with Reactive Alloys", Materials Science Forum Trans Tech Publications Ltd. Switzerland, Bd. 587-588, 17.06.2008, Seiten 157-161 ISSN: 0255-5476 offenbart eine Kontaktschicht für den Kontakt mit reaktiven Schmelzen. Die Kontaktschicht ist aus Y_2O_3 gebildet und enthält einen Binder auf Silikatbasis.

[0004] Die EP 0 093 212 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer nicht gesinterten Vorform aus feuerfestem Material. Dabei wird ein säurestabilisiertes Zirkonoxidsol mit einem feuerfesten Material gemischt. Das feuerfeste Material enthält eine aktive Komponente, welche eine Vernetzung des Sols zum Gel bewirkt. Die aktive Komponente kann ein Calciumaluminatzement sein.

[0005] Die US 4,057,433 offenbart eine Form zum Vergießen reaktiver Metallschmelzen. Die Form umfasst eine Kontaktschicht, welche z. B. aus Yttriumoxyfluorid hergestellt ist. Die Kontaktschicht ist mit einer Hinterfütterungsschicht versehen, welche einen Binder umfasst. Bei dem Binder kann es sich um Calciumaluminat handeln.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile nach dem Stand der Technik zu beseitigen. Es soll insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Gussform zum Vergießen hochreaktiver Schmelzen angegeben werden, welches möglichst einfach, reproduzierbar und schnell durchführbar ist.

[0007] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 25.

[0008] Nach Maßgabe der Erfindung ist vorgesehen, dass eine erste Trockenmasse zur Herstellung des ersten Schlickers zumindest 75 Gew.% Y_2O_3 und als weiteren festen Bestandteil zumindest 1,0 bis 25 Gew.% eines hydraulischen Bindemittels enthält.

[0009] Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einem "hydraulischen Bindemittel" ein Stoffgemisch verstanden, das mit Wasser hydratisiert. Die dabei gebildeten Hydrationsprodukte führen zu einer Verfestigung der im ersten Schlicker enthaltenen festen Bestandteile.

[0010] Mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung kann eine besonders rasche Verfestigung des ersten Schlickers erreicht werden. Es ist insbesondere möglich, den ersten Schlicker relativ hoch verdünnt in einem Spritzverfahren auf den Formkern aufzubringen. Das wiederum ermöglicht eine besonders einfache und schnelle Herstellung einer Gussform zum Vergießen hochreaktiver Schmelzen.

[0011] Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die erste Trockenmasse weniger als 95 Gew.% Y_2O_3 vorzugsweise weniger als 90 Gew.%, enthält. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass der für die Stabilität gegen einen korrosiven Angriff durch hochreaktive Schmelzen erforderliche, relativ teuere Bestandteil Y_2O_3 durch den Zusatz eines hydraulischen Bindemittels reduziert werden kann, ohne dass die Resistenz der Kontaktschicht gegen die korrosive Wirkung hochreaktiver Schmelzen herabgesetzt wird. Der Gehalt an Y_2O_3 in der ersten Trockenmasse kann beispielsweise bis auf 80 oder 85 Gew.% reduziert werden. Ein Teil des Y_2O_3, beispielsweise 5 bis 10 Gew.%, kann durch TiO_2 ersetzt werden. Der Gehalt des hydraulischen Bindemittels beträgt vorteilhafterweise zwischen 8 und 16 Gew.%.

[0012] Wie bereits oben erwähnt worden ist, kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der erste Schlicker in einem Spritzverfahren auf den Formkern aufgebracht werden. Das ermöglicht die Herstellung einer besonders glatten und dünnen Kontaktschicht sowie eine besonders effiziente Verfahrensführung. Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung liegt das Kornband des ersten Pulvers zwischen 0 bis 50 μm und weist vorteilhafterweise eine mittlere Korngröße (d_{50}) im Bereich von 8 bis 20 μm auf. Es hat sich gezeigt, dass sich ein Schlicker mit der vorgeschlagenen Korngrößenverteilung einerseits besonders gut im Spritzverfahren verarbeiten lässt und andererseits damit eine hohe Oberflächenqualität der Kontaktschicht erreicht werden kann.

[0013] Das zweite Y_2O_3-Pulver kann eine mittlere Korngröße (d_{50}) im Bereich von 130 bis 200 μm aufweisen. Die vorgeschlagene mittlere Korngröße des zweiten Y_2O_3-Pulvers trägt zu einer guten Rieselfähigkeit bei und erleichtert damit das Besanden der Kontaktschicht.

[0014] Das hydraulische Bindemittel enthält vorzugsweise CaO * Al_2O_3. Ein solcher Calciumaluminatzement enthält zweckmäßigerweise 60 bis 80 Gew.% Al_2O_3, vorzugsweise etwa 70 Gew.% Al_2O_3. Eine unter Verwendung des vorgeschlagenen hydraulischen Bindemittels hergestellte Kontaktschicht weist eine ausgezeichnete Festigkeit auf. Die erste Trockenmasse enthält zweckmäßigerweise lediglich unvermeidbare Verunreinigungen an MgO. Damit kann eine besonders gute Resistenz gegenüber hochreaktiven Schmelzen, insbesondere Titanalumnid-Schmelzen, erreicht werden.

[0015] Nach einem weiteren Ausgestaltungsmerkmal wird eine die Schichtabfolge aus Kontakt- und erster Besandungsschicht oder die mehreren Schichtabfolgen umgebende Mantelschicht hergestellt. Die Mantel-

schicht kann als wesentlichen Bestandteil MgO enthalten. Eine zweite Trockenmasse zur Herstellung der Mantelschicht kann ferner ein hydraulisches Bindemittel, vorzugsweise Calciumaluminatzement, enthalten. Vorteilhafterweise enthält der 60 bis 80 Gew.% Al_2O_3, vorzugsweise etwa 70 Gew.% Al_2O_3. Eine zweite Trockenmasse enthält zweckmäßigerweise zumindest 40 Gew.% MgO, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.%, sowie zumindest 20 Gew.% des hydraulischen Bindemittels. Ferner kann die zweite Trockenmasse eines oder mehrere der folgenden Oxide enthalten: Fe_2O_3, SiO_2, CaO, Al_2O_3. Die Mantelschicht dient im Wesentlichen der mechanischen Stabilisierung der Kontaktschicht. Sie kann eine erheblich größere Schichtdicke aufweisen als die Kontaktschicht.

[0016] Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, vor der Herstellung der Mantelschicht auf die aus Kontakt- und erster Besandungsschicht gebildete Schichtabfolge eine aus einer Zwischen- und einer zweiten Besandungsschicht gebildete Zwischenschichtabfolge aufzubringen. Die Zwischenschicht kann durch einen im Spritz- oder Tauchverfahren aufgebrachten zweiten Schlicker hergestellt werden. Der zweite Schlicker kann als wesentlichen festen Bestandteil ein erstes MgO-Pulver enthalten. Ferner kann der zweite Schlicker ein hydraulisches Bindemittel, vorzugsweise einen Calciumaluminatzement ($CaO * Al_2O_3$) mit 60 bis 80 Gew.% Al_2O_3, vorzugsweise etwa 70 Gew.% Al_2O_3. Eine dritte Trockenmasse zur Herstellung des zweiten Schlickers kann zumindest 50 Gew.% MgO, vorzugsweise 60 bis 70 Gew.%, und zumindest 20 Gew.% des hydraulischen Bindemittels enthalten. Die zweite Besandungsschicht wird zweckmäßigerweise durch Aufbringen eines zweiten MgO-Pulvers auf die zweite Schlickerschicht hergestellt.

[0017] Es können mehrere derartige Zwischenschichtabfolgen, die jeweils aus Zwischenschicht und zweiter Besandungsschicht gebildet sind, nacheinander auf die Schichtabfolge aus Kontakt- und erster Besandungsschicht aufgebracht werden. Dabei kann das erste MgO-Pulver eine kleinere mittlere Korngröße als das zweite MgO-Pulver aufweisen.

[0018] Die erste und/oder die dritte Trockenmasse/n und/oder die Besandungsschicht/en können zusätzlich zumindest eines der folgenden Oxide enthalten: CeO_2, La_2O_3, Gd_2O_3, Nd_2O_3, TiO_2. Auch der Zusatz anderer Oxide der seltenen Erden ist möglich.

[0019] Die so hergestellte Zwischenschichtabfolge trägt zu einer verbesserten Thermoschockbeständigkeit der Gussform bei. Indem auch die Zwischenschichten ein hydraulisches Bindemittel enthalten, können auch sie schnell und effizient, insbesondere im Spritzverfahren, hergestellt werden. Dabei kann ein Feuchtigkeitsgehalt der Kontakt- und/oder der Zwischenschicht nach deren Aufbringung mittels Infrarotstrahlung auf einen vorgegebenen Wert vermindert werden. Der vorgegebene Wert kann im Bereich von 10 bis 60 % Restfeuchtigkeit liegen, vorzugsweise weniger als 20 % und mehr als 5 % Restfeuchtigkeit betragen.

[0020] Insbesondere im Hinblick auf die mechanische Stabilität der Gussform sowie deren effiziente Herstellung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass der Anteil des hydraulischen Bindemittels in der ersten Trockenmasse kleiner ist als in der zweiten oder dritten Trockenmasse. Der Anteil des hydraulischen Bindemittels in der zweiten und/oder dritten Trockenmasse ist vorteilhafterweise um zumindest 2 Gew.%, vorzugsweise um zumindest 5 Gew.%, höher als in der ersten Trockenmasse.

[0021] Des Weiteren hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass der erste und/oder zweite Schlicker eine Viskosität von höchstens 1000 mPas, vorzugsweise zwischen 450 und 750 mPas, aufweist/aufweisen. Schlicker mit einer derartigen Viskosität lassen sich besonders gut im Spritzverfahren verarbeiten.

[0022] Nach weiteren Ausgestaltungsmerkmalen des Verfahrens wird nach der Herstellung der Mantelschicht der Formkern durch Schmelzen oder Ausbrennen des den Formkern bildenden Materials entfernt. Bei dem Material handelt es sich zweckmäßigerweise um Wachs oder dgl. Ein nach dem Entfernen des Formkerns gebildeter Grünkörper wird zweckmäßigerweise bei einer Sintertemperatur von mehr als 800 °C und weniger als 1200 °C gesintert. Die erfindungsgemäß vorgeschlagene Verwendung eines hydraulischen Bindemittels zur Herstellung der Gussform trägt also auch zu einer erheblichen Reduzierung der Sintertemperaturen bei.

[0023] Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert.

[0024] Die einzige Figur zeigt schematisch eine Teilquerschnittsansicht durch eine erfindungsgemäße Gussform. Eine Kontaktschicht 1 enthält beispielsweise 85 Gew.% Y_2O_3 und 15 Gew.% von Hydratationsprodukten des Calciumaluminatzements. Sie ist - abgesehen von unvermeidbaren Verunreinigungen - zweckmäßigerweise frei von MgO. Mit dem Bezugszeichen 2 ist eine erste Besandungsschicht bezeichnet, die im Wesentlichen aus einem weiteren Y_2O_3-Pulver mit einer mittleren Korngröße von etwa 150 μm besteht. Auch die erste Besandungsschicht 2 ist - abgesehen von unvermeidbaren Verunreinigungen - zweckmäßigerweise frei von MgO. Die Kontaktschicht 1 und die erste Besandungsschicht 2 bilden eine Schichtabfolge A.

[0025] Auf die erste Besandungsschicht 2 ist eine Zwischenschicht 3 aufgebracht, die als wesentlichen Bestandteil MgO enthält, welches wiederum mit dem Reaktionsprodukt eines Calciumaluminatzements abgebunden ist. Mit dem Bezugszeichen 4 ist eine zweite Besandungsschicht bezeichnet, welche aus einem MgO-Pulver hergestellt ist. Eine abwechselnd aus der Zwischenschicht 3 und der zweiten Besandungsschicht 4 gebildete Zwischenschichtabfolge ist mit dem Bezugszeichen B bezeichnet. Die Zwischenschichtabfolge B ist mit einer Mantelschicht 5 hinterfüttert, welche als wesentlichen festen Bestandteil MgO enthält, das wiederum mittels eines hydraulischen Bindemittels, vorzugsweise Calciumaluminatzement, abgebunden ist.

[0026] Die Schichtabfolge A kann - ähnlich wie die Zwi-

schenschichtabfolge B - auch aus einer Abfolge mehrerer abwechselnd aufeinanderfolgender Kontaktschichten 1 sowie erster Besandungsschichten 2 gebildet sein.

Beispiel 1:

[0027] Zur Herstellung der Kontaktschicht 1 wird zunächst ein erster Schlicker hergestellt, dessen erste Trockenmasse 80 bis 90 Gew.% eines ersten Y_2O_3-Pulvers enthält. Die mittlere Korngröße d_{50} des ersten Y_2O_3-Pulvers beträgt zweckmäßigerweise 10 bis 15 μm. Der Modalwert beträgt vorteilhafterweise 15 bis 25 μm. Das Kornband liegt zweckmäßigerweise im Bereich zwischen 0 bis 50 μm. Ferner enthält die erste Trockenmasse 10 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 8 bis 17 Gew.%, eines Calciumaluminatzements. Durch Zusatz einer geeigneten Menge an Wasser wird ein erster Schlicker mit einer Viskosität im Bereich von 400 bis 700 mPas hergestellt. Der erste Schlicker wird im Spritzverfahren auf einen, beispielsweise aus Wachs hergestellten, Formkern aufgespritzt. Sodann wird die aus dem ersten Schlicker hergestellte Kontaktschicht 1 mit einer ersten Besandungsschicht 2 besandet. Die erste Besandungsschicht 2 besteht dabei aus einem zweiten Y_2O_3-Pulver, welches eine mittlere Korngröße im Bereich von 170 bis 200 μm aufweist und zweckmäßigerweise lediglich unvermeidbare Verunreinigungen enthält. Die so hergestellte Schichtabfolge A wird dann für eine Zeit von etwa 90 bis 180 Minuten getrocknet bzw. es wird eine geeignete Restfeuchigkeit von 10 bis 30 % eingestellt.

[0028] Der vorerwähnte Vorgang der Herstellung der Kontaktschicht 1 sowie der ersten Besandungsschicht 2 kann mehrfach, beispielsweise drei- bis fünfmal, wiederholt werden. Die Schichtabfolge A kann anstelle der ersten Besandungsschicht 2 auch durch eine Kontaktschicht 1 abgeschlossen werden. Es kann auch sein, dass eine die Schichtabfolge A abschließende erste Besandungsschicht im Wesentlichen aus einem MgO-Pulver hergestellt wird. Dieses MgO-Pulver kann hinsichtlich seiner Korngrößenverteilung sowie seiner mittleren Korngröße entsprechend dem zweiten Y_2O_3-Pulver ausgeführt sein.

[0029] Zur Herstellung einer oder mehrerer Zwischenschichten 3 der Zwischenschichtabfolge B wird ein zweiter Schlicker hergestellt. Eine zweite Trockenmasse zur Herstellung des zweiten Schlickers enthält beispielsweise 65 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 65 bis 70 Gew.%, MgO sowie 20 bis 35 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.%, eines Calciumaluminatzements. Durch Zusatz einer geeigneten Menge an Wasser wird ein zweiter Schlicker hergestellt, dessen Viskosität zweckmäßigerweise so eingestellt ist, dass damit eine Beschichtung im herkömmlichen Tauchverfahren möglich ist. Zur Herstellung der Zwischenschicht 3 wird die auf den Formkern aufgebrachte Schichtabfolge A im Tauchverfahren mit dem zweiten Schlicker beschichtet. Danach wird die zweite Besandungsschicht 4 aufgetragen, die im Wesentlichen aus einem MgO-Pulver mit einer Korngröße im Bereich von 0,1 bis 2,0 mm gebildet ist. Nach dem Herstellen der zweiten Besandungsschicht 4 wird die so gebildete Zwischenschichtabfolge B für eine Dauer von 15 bis 45 Minuten getrocknet bzw. es wird eine geeignete Restfeuchtigkeit von 10 bis 30 % eingestellt. Anschließend können in der gleichen Weise weitere Zwischen- 3 und zweite Besandungsschichten 4 aufgebracht werden. Die Zwischenschichtabfolge B kann abschließend für eine Zeitdauer von 30 bis 100 Minuten getrocknet werden.

[0030] Zur Herstellung der Mantelschicht 5 wird aus 60 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 70 bis 80 Gew.%, MgO, 20 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.%, Calciumaluminatzement sowie Wasser und Hilfsstoffen eine noch fließfähige Masse hergestellt. Der beschichtete Formkern wird dann in eine Form gestellt und mit der fließfähigen Masse umgossen. Nach dem Trocknen der fließfähigen Masse wird die Form entfernt. Der Formkern wird durch Temperaturerhöhung entfernt. Anschließend wird der so hergestellte Grünling der Gussform bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 1100 und 1200°C, gesintert.

Beispiel 2:

[0031] Eine erste Trockenmasse zur Herstellung des ersten Schlickers enthält in diesem Fall 60 bis 70 Gew.% Y_2O_3 und 10 bis 20 Gew.% CeO_2, das Kornband der Mischung liegt zwischen 0 bis 50 μm. Ferner enthält die erste Trockenmasse 10 bis 20 Gew.% des Calciumaluminatzements. Die erste Trockenmasse wird mit Wasser gemischt, so dass ein erster Schlicker mit einer Viskosität im Bereich von 300 bis 600 mPas entsteht.

[0032] Im Übrigen wird das Verfahren wie im Beispiel 1 erläutert durchgeführt.

[0033] Die Trocknung der Schichtabfolge A sowie der Zwischenschichtabfolge B kann auch mittels Infrarotstrahlung unterstützt werden. Zu diesem Zweck kann der beschichtete Formkern durch eine Trockenkammer geführt werden, in der eine Lufttemperatur im Bereich von 30 bis 60°C herrscht.

[0034] Der erste und/oder zweite Schlicker kann/können außer den vorerwähnten Bestandteilen auch noch herkömmliche Hilfsstoffe, insbesondere die organischen Hilfsstoffe, in üblichen Mengen enthalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Gußform zum Vergießen hochreaktiver Schmelzen, insbesondere zum Vergießen von Titan, Titanlegierungen oder intermetallischen Titanaluminiden, mit folgenden Schritten:

   Herstellen einer Kontaktschicht (1) durch Aufbringen eines ein erstes Y_2O_3-Pulver als einen wesentlichen festen Bestandteil enthaltenden ersten Schlickers auf einen Formkern,

Herstellen einer ersten Besandungsschicht (2) auf der Kontaktschicht (1) durch Besanden der Kontaktschicht (1) mit einem Y_2O_3 als wesentlichen Bestandteil enthaltenden zweiten Y_2O_3-Pulver,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine erste Trockenmasse zur Herstellung des ersten Schlickers zumindest 75 Gew.% Y_2O_3 und als weiteren festen Bestandteil zumindest 1,0 bis 25 Gew.% eines hydraulischen Bindemittels enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Trockenmasse weniger als 90 Gew.% Y_2O_3 enthält.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der erste Schlicker im Spritzverfahren auf den Formkern aufgebracht wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Kornband des ersten Y_2O_3-Pulvers im Bereich von 0 bis 50 μm liegt und vorteilhafterweise eine mittlere Korngröße (d_{50}) im Bereich von 8 bis 20 μm aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zweite Y_2O_3-Pulver eine mittlere Korngröße (d_{50}) im Bereich von 130 bis 200 μm aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydraulisches Bindemittel ein Calciumaluminatzement ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine eine Schichtabfolge (A) aus Kontakt- (1) und erster Besandungsschicht (2) umgebende Mantelschicht hergestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mantelschicht (5) als wesentlichen Bestandteil MgO enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine zweite Trockenmasse zur Herstellung der Mantelschicht (5) ein hydraulisches Bindemittel, vorzugsweise Calciumaluminatzement, enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zweite Trockenmasse zumindest 40 Gew.%, vorzugsweise zumindest 60 Gew.%, MgO sowie zumindest 20 Gew.% des hydraulischen Bindemittels enthält.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zweite Trockenmasse eines oder mehrere der folgenden Oxide enthält: Fe_2O_3, SiO_2, CaO, Al_2O_3.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der Herstellung der Mantelschicht (5) auf die aus Kontakt- (1) und erster Besandungsschicht (2) gebildete Schichtabfolge (A) eine aus Zwischen- (3) und einer zweiten Besandungsschicht (4) gebildete Zwischenschichtabfolge (B) aufgebracht wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zwischenschicht (3) durch einen im Spritzverfahren aufgebrachten zweiten Schlicker hergestellt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zweite Schlicker ein erstes MgO-Pulver als wesentlichen festen Bestandteil enthält.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zweite Schlicker ein hydraulisches Bindemittel, vorzugsweise Calciumaluminatzement, enthält.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine dritte Trockenmasse zur Herstellung des zweiten Schlickers zumindest 50 Gew.% MgO und zumindest 20 Gew.% des hydraulischen Bindemittels enthält.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zweite Besandungsschicht (4) durch Aufbringen eines zweiten MgO-Pulvers auf die Zwischenschicht (3) hergestellt wird.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste und/oder dritte Trockenmasse/n und/oder die Besandungsschicht/en zumindest eines der folgenden Oxide enthält/enthalten: CeO_2, La_2O_3, Gd_2O_3, Nd_2O_3, TiO_2.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Feuchtigkeitsgehalt der Kontaktschicht (1) und/oder der Zwischenschicht (3) nach deren Aufbringung mittels Infrarotstrahlung auf einen vorgegebenen Wert vermindert wird.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der vorgegebene Wert im Bereich von 10 bis 60 % Restfeuchtigkeit liegt, vorzugsweise weniger als 20 % Restfeuchtigkeit, beträgt.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil des hydraulischen Bindemittels in der ersten Trockenmasse kleiner ist als in der zweiten oder dritten Trockenmasse.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-

che, wobei der Anteil des hydraulischen Bindemittels in der zweiten und/oder dritten Trockenmasse um zumindest 2 Gew.%, vorzugsweise um zumindest 5 Gew.%, höher ist als in der ersten Trockenmasse.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der erste und/oder zweite Schlicker eine Viskosität von höchstens 1000 mPas, vorzugsweise zwischen 450 und 750 mPas, aufweist/aufweisen.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei nach der Herstellung der Mantelschicht (5) der Formkern durch Schmelzen oder Ausbrennen des den Formkern bildenden Materials entfernt wird.

25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein nach Entfernen des Formkerns gebildeter Grünkörper bei einer Sintertemperatur von mehr als 800 °C und weniger als 1200°C gesintert wird.

Claims

1. Method for making a mold for casting highly reactive molten masses, in particular for casting titanium, titanium alloys or intermetallic titanium aluminides, with the following steps:

making a contact layer (1) by applying a first slicker onto a mold core, which first slicker contains a first Y_2O_3 powder as an essential solid component,
making a first sanding layer (2) on the contact layer (1) by sanding the contact layer (1) with a second Y_2O_3 powder containing Y_2O_3 as the essential component,
characterized in that
a first dry mass for making the first slicker contains at least 75 wt. % of Y_2O_3 and as a further solid component at least 1.0 to 25 wt. % of a hydraulic binder.

2. Method as defined in claim 1, wherein the first dry mass contains less than 90 wt. % of Y_2O_3.

3. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the first slicker is applied onto the mold core using the injection method.

4. Method as defined in one of the preceding claims, wherein a grain band of the first Y_2O_3 powder is in the range from 0 to 50 μm and advantageously has a medium grain size (d_{50}) in the range from 8 to 20 μm.

5. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the second Y_2O_3 powder has a medium grain size (d_{50}) in the range from 130 to 200 μm.

6. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the hydraulic binder is a calcium aluminate cement.

7. Method as defined in one of the preceding claims, wherein a coating layer surrounding a layer sequence (A) of the contact layer (1) and the first sanding layer (2) is made.

8. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the coating layer (5) contains MgO as the essential component.

9. Method as defined in one of the preceding claims, wherein a second dry mass for making the coating layer (5) contains a hydraulic binder, preferably calcium aluminate cement.

10. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the second dry mass contains at least 40 wt. %, preferably at least 60 wt. % of MgO as well as at least 20 wt. % of the hydraulic binder.

11. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the second dry mass contains one or more of the following oxides: Fe_2O_3, SiO_2, CaO, Al_2O_3.

12. Method as defined in one of the preceding claims, wherein before making the coating layer (5), an intermediate layer sequence (B) formed from an intermediate layer (3) and a second sanding layer (4) is applied onto the layer sequence (A) formed from the contact layer (1) and the first sanding layer (2) .

13. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the intermediate layer (3) is made by a second slicker applied using the injection method.

14. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the second slicker contains a first MgO powder as the essential solid component.

15. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the second slicker contains a hydraulic binder, preferably calcium aluminate cement.

16. Method as defined in one of the preceding claims, wherein a third dry mass for making the second slicker contains at least 50 wt. % of MgO and at least 20 wt. % of the hydraulic binder.

17. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the second sanding layer (4) is made by applying a second MgO powder onto the intermediate layer (3).

18. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the first and/or third dry mass/masses and/or the sanding layer/layers contains/contain at least one of the following oxides: CeO_2, La_2O_3, Gd_2O_3, Nd_2O_3, TiO_2.

19. Method as defined in one of the preceding claims, wherein a moisture content of the contact layer (1) and/or the intermediate layer (3) is reduced using infrared radiation to a specified value after their application.

20. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the specified value is in the range of 10 to 60 % of residual moisture, preferably less than 20 % residual moisture.

21. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the fraction of the hydraulic binder in the first dry mass is less than in the second or third dry mass.

22. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the fraction of the hydraulic binder in the second and/or third dry mass is by at least 2 wt. %, preferably by at least 5 wt. % greater than in the first dry mass.

23. Method as defined in one of the preceding claims, wherein the first and/or second slicker has/have a viscosity of not more than 1000 mPas, preferably between 450 and 750 mPas.

24. Method as defined in one of the preceding claims, wherein after making the coating layer (5), the mold core is removed by melting or burning out the material forming the mold core.

25. Method as defined in one of the preceding claims, wherein a green body formed after removing the mold core is sintered at a sintering temperature of more than 800°C and less than 1200°C.

Revendications

1. Procédé pour produire un moule servant à couler une masse en fusion hautement réactive, en particulier à couler du titane, des alliages de titane ou des aluminides de titane intermétalliques comprenant les étapes suivantes consistant à :

produire une couche de contact (1) par application d'une première barbotine contenant une première poudre Y_2O_3 en tant que premier composant essentiellement solide sur un cœur de moule,
produire une première couche de sablage (2) sur la couche de contact (1) par sablage de la couche de contact (1) avec une deuxième poudre Y_2O_3 contenant du Y_2O_3 en tant que composant essentiel,
caractérisé en ce qu'
une première masse sèche destinée à produire la première barbotine contient au moins 75 % en poids de Y_2O_3 et au moins entre 1,0 et 25 % en poids d'un liant hydraulique en tant que composant solide supplémentaire.

2. Procédé selon la revendication 1, en ce que la première masse sèche contient moins de 90 % en poids de Y_2O_3.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la première barbotine est appliquée par injection sur le cœur de noyau.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'une granulométrie de la première poudre Y_2O_3 est dans une plage comprise entre 0 et 50 μm et avantageusement présente une grosseur de grain moyenne (d_{50}) dans une plage comprise entre 8 et 20 μm.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la deuxième poudre Y_2O_3 présente une grosseur de grain moyenne (d_{50}) dans une plage comprise entre 130 et 200 μm.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que le liant hydraulique est un ciment d'aluminates de calcium.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'une couche de revêtement entourant une suite de couches (A) est réalisée à partir d'une couche de contact (1) et d'une première couche de sablage (2).

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la couche de revêtement (5) contient du MgO en tant que composant essentiel.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'une deuxième masse sèche servant à la production de la couche de revêtement (5) contient un liant hydraulique, de préférence un ciment d'aluminates de calcium.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la deuxième masse sèche contient au moins 40 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids de MgO ainsi qu'au moins 20 % en poids du liant hydraulique.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la deuxième masse sèche contient

un ou plusieurs des oxydes suivants : Fe_2O_3, SiO_2, CaO, Al_2O_3.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'une suite de couches intermédiaires (B) composée d'une couche intermédiaire (3) et d'une deuxième couche de sablage (4) est appliquée en amont de la production de la couche de revêtement (5) sur la suite de couches (A) composée d'une couche de contact (1) et d'une première couche de sablage (2).

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la couche intermédiaire (3) est réalisée par une deuxième barbotine appliquée par injection.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la deuxième barbotine contient une première poudre MgO en tant que composant essentiellement solide.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la deuxième barbotine contient un liant hydraulique, de préférence un ciment d'aluminates de calcium.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'une troisième masse sèche destinée à la production de la deuxième barbotine contient au moins 50 % en poids de MgO et au moins 20 % en poids du liant hydraulique.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la deuxième couche de sablage (4) est réalisée par application d'une deuxième poudre MgO sur la couche intermédiaire (3).

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la/les première et/ou troisième masse(s) sèche(s) et/ou la/les couche(s) de sablage contient/contiennent au moins l'un des oxydes suivants : CeO_2, La_2O_3, Gd_2O_3, Nd_2O_3, TiO_2.

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'une teneur en humidité de la couche de contact (1) et/ou de la couche intermédiaire (3) après application au moyen d'un rayonnement infrarouge est réduite à une valeur prédéterminée.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la valeur prédéterminée est dans une plage comprise entre 10 et 60 % d'humidité résiduelle, est de préférence inférieure à 20 % d'humidité résiduelle.

21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la proportion du liant hydraulique dans la première masse sèche est inférieure à celle dans la deuxième ou la troisième masse sèche.

22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la proportion du liant hydraulique dans la deuxième et/ou la troisième masse sèche est supérieure d'au moins 2 % en poids, de préférence d'au moins 5 % en poids, à celle dans la première masse sèche.

23. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que la première et/ou la deuxième barbotine présente(nt) une viscosité de maximum 1000 mPas, de préférence entre 450 et 750 mPas.

24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce que le cœur de moule est retiré par fusion ou combustion de la matière formant le cœur de moule en aval de la production de la couche de revêtement (5).

25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'un corps vert formé après retrait du cœur de moule est fritté à une température de frittage supérieure à 800 °C et inférieure à 1200 °C.

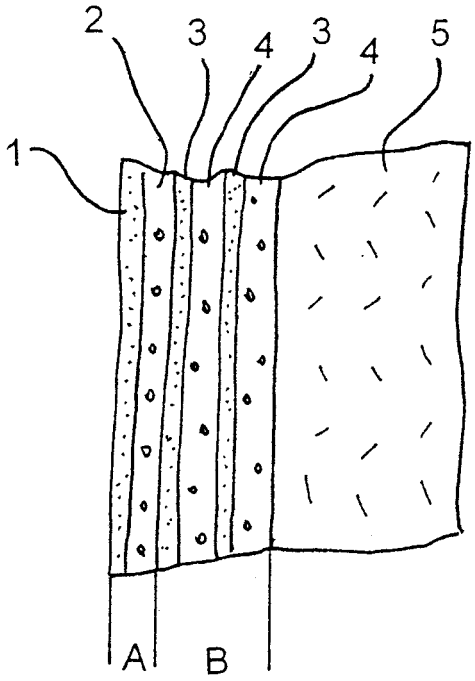


Fig.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005039803 A **[0002]**
- EP 0093212 A1 **[0004]**
- US 4057433 A **[0005]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **DUARTE T.P et al.** Optimisation of Ceramic Shells for Contact with Reactive Alloys. Materials Science Forum Trans Tech Publications Ltd, 157-161 **[0003]**