



(11)

EP 3 695 920 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.08.2020 Patentblatt 2020/34

(51) Int Cl.:
B22D 25/06 ^(2006.01) **B22D 27/04** ^(2006.01)
C22C 45/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19156906.0**

(22) Anmeldetag: **13.02.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Heraeus Deutschland GmbH & Co KG**
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **GLÄSER, Tim**
63450 Hanau (DE)

- **SHAKUR SHAHABI, Hamed**
63450 Hanau (DE)
- **MILKE, Eugen**
63450 Hanau (DE)
- **WACHTER, Hans-Jürgen**
63450 Hanau (DE)

(74) Vertreter: **Heraeus IP**
Heraeus Holding GmbH
Intellectual Property
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau (DE)

(54) **ROBUSTER INGOT FÜR DIE HERSTELLUNG VON BAUTEILEN AUS METALLISCHEN MASSIVGLÄSERN**

(57) Verfahren zur Herstellung eines Ingots einer Massivglas-bildenden Legierung, aufweisend die Schritte: Bereitstellen einer homogenen Schmelze einer Massivglas-bildenden Legierung, Gießen der homogenen Schmelze in eine Gussform, wobei die Gussform an der

Kontaktfläche mit der Schmelze mindestens 5 Sekunden nicht unter die Glasbildungstemperatur der Legierung abkühlt, und Abkühlen der Schmelze unter die Glasübergangstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung unter Erhalt des Ingots.

EP 3 695 920 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mechanisch und thermisch stabilen Ingots (auch Vorform genannt) aus Legierungen, die ein metallisches Massivglas bilden können. Weiterhin betrifft die Erfindung einen Ingot einer Massivglas-bildenden Legierung, der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird und die Verwendung dieses Ingots in einem Gussverfahren.

[0002] Seit ihrer Entdeckung vor etwa 50 Jahren am California Institute of Technology sind metallische Gläser Gegenstand umfangreicher Forschung. Im Laufe der Jahre gelang es, die Prozessierbarkeit und Eigenschaften dieser Materialklasse kontinuierlich zu verbessern. Waren die ersten metallischen Gläser noch einfache, binäre (aus zwei Komponenten aufgebaute) Legierungen, deren Herstellung Abkühlraten im Bereich von 10^6 Kelvin pro Sekunde (K/s) erforderten, lassen sich neuere, komplexere Legierungen bereits bei deutlich geringeren Abkühlraten im Bereich einiger K/s in den Glaszustand überführen. Dies hat erheblichen Einfluss auf die Prozessführung sowie die realisierbaren Bauteile. Die Abkühlgeschwindigkeit, ab der eine Kristallisation der Schmelze ausbleibt und die Schmelze als Glas erstarrt, wird als kritische Abkühlrate bezeichnet. Sie ist eine systemspezifische, stark von der Zusammensetzung der Schmelze abhängige Größe, welche zudem die maximal erreichbaren Bauteildicken festlegt. Bedenkt man, dass die in der Schmelze gespeicherte Wärmeenergie ausreichend schnell durch das System abtransportiert werden muss, wird klar, dass sich aus Systemen mit hohen kritischen Abkühlraten lediglich Bauteile mit geringer Dicke fertigen lassen. Anfänglich wurden metallische Gläser daher meist nach dem Schmelzspinnverfahren (Englisch: melt spinning) hergestellt. Die Schmelze wird hierbei auf ein rotierendes Kupferrad abgestreift und erstarrt glasartig in Form von dünnen Bändern bzw. Folien mit Dicken im Bereich einiger hundertstel bis zehntel Millimeter. Durch die Entwicklung neuer, komplexer Legierungen mit deutlich geringeren kritischen Abkühlraten, können zunehmend andere Herstellungsverfahren genutzt werden. Heutige glasbildende metallische Legierungen lassen sich bereits durch Gießen einer Schmelze in gekühlte Kupferkokillen in den Glaszustand überführen. Die realisierbaren Bauteildicken liegen dabei legierungsspezifisch im Bereich einiger Millimeter bis Zentimeter. Derartige Legierungen werden als metallische Massivgläser (Englisch: Bulk Metallic Glasses, BMG) bezeichnet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem metallischen Massivglas ein Material mit einer kritischen Gussdicke von mindestens einem Millimeter zu verstehen. Heutzutage ist eine Vielzahl solcher Legierungssysteme bekannt. Ihre Unterteilung erfolgt gewöhnlich anhand der Zusammensetzung, wobei man das Legierungselement mit dem höchsten Gewichtsanteil als Basiselement bezeichnet. Die bestehenden Systeme umfassen unter anderem Edelmetall-basierte Legierungen wie bspw. Gold-, Platin, und Palladium-basierte metallische Massivgläser, frühe Übergangsmetall-basierte Legierungen wie z.B. Titan- oder Zirkonium-basierte metallische Massivgläser, späte Übergangsmetall-basierte Systeme, z.B. auf Basis von Kupfer-, Nickel- oder Eisen, aber auch Systeme auf Basis von Seltenerdmetallen, z.B. Neodym oder Terbium.

[0003] Metallische Massivgläser weisen im Vergleich zu klassischen, kristallinen Metallen typischer Weise mindestens eine der folgenden Eigenschaften auf:

- eine höhere spezifische Festigkeit, was zum Beispiel dünnere Wandstärken ermöglicht,
- eine höhere Härte, wodurch die Oberflächen besonders kratzfest sein können,
- eine viel höhere elastische Dehnbarkeiten und Resilienzen,
- eine thermoplastische Formbarkeit und
- eine höhere Korrosionsbeständigkeit.

[0004] Bauteile aus metallischen Massivgläser können mittels Gussverfahren hergestellt werden, da bei diesen Verfahren die notwendigen Abkühlraten für ein amorphes Erstarren erreicht werden können. Um amorphe Bauteile aus einem metallischen Massivglas zu erhalten, ist es meist erforderlich die Schmelze einer Massivglas-bildenden Legierung zügig in eine Gussform zu überführen. Bevorzugt geschieht dieses Füllen der Gussform mit der Schmelze durch Einspritzen (Spritzguss) oder Einsaugen (Saugguss). Auf diese Weise können die hohen Abkühlraten erreicht werden und dreidimensionale Bauteile aus metallischen Massivgläsern hergestellt werden. Durch die Verwendung von Gussverfahren, wie z.B. Spritzguss, können geringe Fertigungstoleranzen erreicht werden.

[0005] Für Gussverfahren sind Ingots der zu verarbeitenden Legierung notwendig, die als Vorrat an zu verarbeitendem Material dienen und homogen aufgeschmolzen werden können. Dazu müssen die Ingots ein ausreichendes Volumen aufweisen, damit genügend Material für das gesamte gegossene Bauteil verfügbar ist und auch die zusätzlichen Räume der Gussform (den Anguss; engl. *sprue*) ausgefüllt werden können. Daher sind möglichst große Ingots wünschenswert.

[0006] Zur Herstellung von Ingots aus Massivglas-bildenden Legierungen wird zuerst eine homogene, Massivglas-bildende Legierung hergestellt. Hierzu werden die Einzelkomponenten zusammengemischt und über den Schmelzpunkt

erhitzt, sodass eine homogene Legierung entsteht. Das Aufschmelzen der Einzelkomponenten kann zum Beispiel im Lichtbogen oder mittels induktivem Heizen erfolgen. Die homogene Legierung wird anschließend in Gussformen gefüllt und abgekühlt, wodurch ein Ingot entsteht. Im Allgemeinen haben diese Ingots die Form von zylindrischen Stäben. Damit die Ingots genügend Material enthalten, um die Gussform für ein Gussverfahren für ein dreidimensionales Bauteil vollständig auszufüllen, müssen die Ingots ausreichend dimensioniert sein. Typische Durchmesser von zylindrischen Ingots aus Massivglas-bildenden Legierungen liegen im Bereich von etwa 20 mm. Die Länge eines Ingots beträgt bevorzugt mindestens 3 cm.

[0007] Aus US5279349 sind bereits Verfahren bekannt, bei denen amorphe Formteile durch Verwendung von vorgeheizten Gussformen erhalten werden können. Hierbei wird die Schmelze während des Abkühlens unter Druck gesetzt. Mit solchen Verfahren lassen sich sehr kleine, amorphe Ingots herstellen, da das Formteil in keiner Dimension die kritische Gussdicke überschreiten darf. Aufgrund ihrer beschränkten Größe, können solche vollständig amorphen Ingots nur eine sehr begrenzte Menge an Material für ein Gussverfahren bereitstellen. Amorphe Ingots haben bei Verwendung in Gussverfahren weiterhin den Nachteil, dass sie wegen Ihrer vergleichsweise schlechten Wärmeleitfähigkeit nur langsam aufgeschmolzen werden können.

[0008] Die Herstellung von qualitativ hochwertigen Ingots aus Materialien mit einer hohen kritischen Gussdicke und mit Abmessungen größer als die kritische Gussdicke, ist schwierig. Zum einen gibt es bei der Herstellung erheblichen Ausschuss, da bekannte Ingots häufig bereits im Herstellungsverfahren zerspringen. Zum anderen zerspringen die herkömmlich hergestellten Ingots teilweise beim Transport oder beim Aufheizen während des eigentlichen Herstellungsschritts eines dreidimensionalen Bauteils mittels Gussverfahren. Wenn die Ingots während der Herstellung eines dreidimensionalen Bauteils zerspringen, ist dies nachteilig, weil die Wärmeleitung durch die Risse unterbrochen wird. Dadurch erhöht sich die Prozessdauer für die Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen. Um das Zerspringen von herkömmlichen Ingots, die den Herstellungsprozess unbeschadet überstanden haben, zu vermeiden, muss der Ingot sehr langsam auf die Schmelztemperatur aufgeheizt werden. Typischer Weise dauert das Schmelzen der Ingots mindestens 80 Sekunden.

Aufgabe

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung eines Ingots aus einer Massivglas-bildenden Legierung mit hoher kritischer Gussdicke, der während des Herstellungsverfahrens nicht zerspringt und bei der thermischen Weiterverarbeitung, wie z.B. dem Spritzguss, schneller aufgeheizt werden kann.

[0010] Weiterhin bestand die Aufgabe der Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Ingots aus einer Massivglas-bildenden Legierung mit hoher kritischer Gussdicke, der während des Herstellungsverfahrens nicht zerspringt.

[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von Ingots aus Massivglas-bildenden Legierungen, die schneller aufgeheizt werden können als herkömmliche Ingots.

[0012] Ein Beitrag zur Lösung mindestens einer der genannten Aufgaben wird geleistet durch die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche.

[0013] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ingots (20) einer Massivglas-bildenden Legierung, aufweisend die Schritte:

- a. Bereitstellen einer homogenen Schmelze (10) einer Massivglas-bildenden Legierung,
- b. Gießen der homogenen Schmelze in eine Gussform, wobei die Gussform an der Kontaktfläche mit der Schmelze mindestens 5 Sekunden nicht unter die Glasbildungstemperatur der Legierung abkühlt, und
- c. Abkühlen der Schmelze unter die Glasübergangstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung unter Erhalt des Ingots (20).

[0014] Die Massivglas-bildenden Legierung ist in ihrer Zusammensetzung erfindungsgemäß nicht weiter beschränkt. Bevorzugt ist unter einer Massivglas-bildenden Legierung eine Legierung mit einer kritischen Gussdicke von mindestens einem Millimeter zu verstehen. Das bedeutet, dass eine solche Legierung bei geeigneter Abkühlrate bis zu einer Dicke von einem Millimeter amorph erstarren kann.

[0015] Unter Massivglas-bildenden Legierungen sind solche zu verstehen, die unter bestimmten thermischen Bedingungen im festen Zustand metallischen Bindungscharakter und gleichzeitig eine amorphe, also nicht-kristalline, Phase aufweisen können. Die Legierung kann auf unterschiedlichen Elementen basieren. "Basiert" meint in diesem Zusammenhang, dass das jeweils genannte Element, auf das Gewicht der Legierung bezogen, den größten Anteil darstellt. Bestandteile, die bevorzugt auch die Basis der Legierung stellen, können beispielsweise ausgewählt sein aus:

EP 3 695 920 A1

A. Metallen aus Gruppe IA und IIA des Periodensystems, z.B. Magnesium, Calcium,

B. Metallen aus Gruppe IIIA und IVA, z.B. Aluminium oder Gallium,

C. frühen Übergangsmetallen aus den Gruppen IVB bis VIIIB, wie z.B. Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Mangan,

D. späten Übergangsmetallen aus den Gruppen VIIIB, IB, IIB, wie z.B. Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Gold, Silber, Zink,

E. Seltenerdmetallen, wie z.B. Scandium, Yttrium, Terbium, Lanthan, Cer, Neodym. Gadolinium und

F. Nichtmetallen, wie z.B. Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Silizium, Germanium, Schwefel Bevorzugte Kombinationen von Elementen in metallischen Massivgläser sind ausgewählt aus:

- späten Übergangsmetallen und Nichtmetallen, wobei das späte Übergangsmetall die Basis darstellt, beispielsweise Ni-P, Pd-Si, Au-Si-Ge, Pd-Ni-Cu-P, Fe-Cr-Mo-P-C-B,
- frühen und späten Übergangsmetallen, wobei beide Metalle die Basis darstellen können, wie z.B. Zr-Cu, Zr-Ni, Ti-Ni, Zr-Cu-Ni-Al, Zr-Ti-Cu-Ni-Be,
- Metalle aus Gruppe B mit Seltenerdmetallen, wobei das Metall B die Basis darstellt, wie z.B. Al-La, Al-Ce, Al-La-Ni-Co, La-(Al/Ga)-Cu-Ni, und
- Metalle aus Gruppe A mit späten Übergangsmetallen, wobei das Metall A die Basis darstellt, wie z.B. Mg-Cu, Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Cu

Weitere, besonders bevorzugte Beispiele für Legierungen, die metallische Massivgläser bilden können, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ni-Nb-Sn, Co-Fe-Ta-B, Ca-Mg-Ag-Cu, C-oFe-B-Si-Nb, Fe-Ga-(Cr,Mo)(P,C,B), Ti-Ni-Cu-Sn, Fe-Co-Ln-B, Co-(Al,Ga)-(P,B,Si), Fe-B-Si-Nb und Ni-(Nb,Ta)-Zr-Ti. Insbesondere kann das metallische Massivglas eine Zr-Cu-Al-Nb-Legierung sein. Bevorzugt weist diese Zr-Cu-Al-Nb-Legierung außer Zirkon zusätzlich 23,5 - 24,5% Gew. % Kupfer, 3,5 - 4,0 Gew. % Aluminium sowie 1,5 - 2,0 Gew. % Niob auf, wobei sich die Gewichtsanteile zu 100 Gew. % ergänzen. Kommerziell erhältlich ist die letztgenannte Legierung unter dem Namen AMZ4® von der Heraeus Deutschland GmbH. In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform kann die Massivglas-bildende Legierung die Elemente Zirkon, Titan, Kupfer, Nickel und Aluminium enthalten oder daraus bestehen. Aus Massivglas-bildenden Legierungen dieser Zusammensetzung lassen sich besonders stabile Ingots herstellen. Eine besonders gut geeignete Legierung für die Herstellung stabiler Ingots weist die Zusammensetzung $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ auf, wobei die Indizes mol-% der jeweiligen Elemente in der Legierung angeben.

[0016] Aufgrund der intrinsischen Wärmeleitung des Materials ergibt sich selbst bei maximal erzielbarer Kühlrate eine maximale Gussdicke, welche das Gussstück in mindestens einer Dimension unterschreiten muss, um noch eine homogene amorphe Phase ausbilden zu können. Bevorzugt weist die Massivglas-bildende Legierung eine kritische Gussdicke von mindestens 5 mm, insbesondere von mindestens 7 mm und ganz besonders bevorzugt von mindestens 10 mm auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die kritische Gussdicke (engl.: *maximum casting thickness*) ein Maß dafür, wie leicht oder schwer eine metallische Legierung in den Glaszustand gebracht werden kann.

[0017] Um die kritische Gussdicke im Rahmen der Erfindung zu bestimmen, wird die zu vermessende Legierung im Lichtbogen zu einer homogenen Schmelze verarbeitet und anschließend in eine wassergekühlte Kupfergussform (auch Kokille genannt) abgegossen. Die Masse der Kupfergussform ist bevorzugt mindestens um den Faktor 7 größer als die Masse der eingefüllten Schmelze der zu bestimmenden Legierung. Die Temperatur der homogenen Schmelze vor dem Gießen liegt bevorzugt mindestens 200°C, insbesondere 300°C und ganz besonders bevorzugt mindestens 400°C über der Schmelztemperatur. Die Temperatur der Kupfergussform beträgt 20°C. Zur Bestimmung der kritischen Gussdicke werden zylindrische Formteile mit aufsteigenden Durchmessern im Abstand von 1 mm gegossen (z.B. 2mm, 3mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, usw.). Die erzeugten zylindrischen Formteile werden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) auf ihren kristallinen Anteil untersucht. Als kritische Gussdicke wird der Zylinderdurchmesser angegeben, der einen Millimeter kleiner ist als der Zylinderdurchmesser, bei dem zuerst die Bildung einer kristallinen Phase mittels DSC gemessen wird. Zur Bestimmung der Anwesenheit einer kristallinen Phase wurde das DSC-Verfahren 2) angewendet, so wie es hierin beschrieben ist.

[0018] In Schritt a) der vorliegenden Erfindung wird eine homogene Schmelze einer Massivglas-bildenden Legierung bereitgestellt. Das Bereitstellen der homogenen Schmelze erfolgt bevorzugt durch Zusammenschmelzen der einzelnen

Elemente der Legierung. Das Schmelzen der einzelnen Elemente erfolgt bevorzugt im Lichtbogen oder mittels induktiven Heizens. Die Temperatur der homogenen Schmelze liegt bevorzugt mindestens 200°C, insbesondere mindestens 300°C, und ganz besonders bevorzugt mindestens 400°C über der Schmelztemperatur der jeweiligen Massivglas-bildenden Legierung. In einer bevorzugten Ausführung liegt die Temperatur der Schmelze, gemessen in Grad Celsius, mindestens

20%, insbesondere mindestens 50% über der Schmelztemperatur der Legierung, da dadurch besonders stabile Ingots erzeugt werden können.

[0019] In Schritt b) erfolgt das Gießen der homogenen Schmelze in eine Gussform. Die Gussform ist erfindungsgemäß in ihrer Form nicht weiter beschränkt. Bevorzugt ist die Gussform zylindrisch. Bevorzugt weist das zu füllende Volumen der Gussform Abmessungen auf, die in allen drei Raumrichtungen größer sind als die kritische Gussdicke der Massivglas-bildenden Legierung. Das Material der Gussform kann bevorzugt ausgewählt sein aus Stahl, Titan, Kupfer, Keramik oder Graphit. Bevorzugt weist die Gussform eine Vorrichtung auf, mit der die Gussform aktiv erhitzt und/oder abgekühlt werden kann. In einer Ausführungsform der Erfindung kann die Gussform aktiv geheizt werden, z.B. durch elektrisches Heizen.

[0020] Das Verhältnis zwischen dem Gewicht der Gussform und dem Gewicht der Schmelze liegt bevorzugt im Bereich von 7:1 oder mehr, besonders bevorzugt im Bereich von 10:1 oder mehr. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung kann die Gussform in dem Bereich, der mit der Schmelze in Kontakt kommt, beschichtet sein. Das Material dieser Beschichtung der Gussform ist vorzugsweise ausgewählt, aus der Gruppe bestehend aus Bornitrid, Aluminiumoxid (z.B. Al_2O_3) und Yttriumoxid (z.B. Y_2O_3). Bevorzugt weist die Beschichtung ein Pulver auf oder besteht daraus. Die Dicke der Beschichtung, insbesondere der Pulverbeschichtung, kann in einer Ausführung im Bereich von 10 - 50 μm liegen. Eine Pulverschicht kann sich vorteilhaft auf die mechanischen Eigenschaften des herzustellenden Ingots auswirken. Die Beschichtung kann unter anderem dazu dienen, den Ingot leichter aus der Gussform zu entfernen.

[0021] Erfindungsgemäß kühlt die Gussform an der Kontaktfläche mit der Schmelze für mindestens 5 Sekunden, insbesondere für mindestens 10 Sekunden und ganz besonders bevorzugt für mindestens 30 Sekunden nicht unter die Glasbildungstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung ab. Im Rahmen der Erfindung wird auch noch von einer Schmelze gesprochen, nachdem die flüssige Schmelze in die Gussform überführt wurde, selbst wenn der Erstarrungsprozess bereits eingesetzt hat und die Massivglas-bildende Legierung teilweise oder vollständig fest ist, solange die Glasübergangstemperatur noch nicht unterschritten ist.

[0022] In bevorzugter Ausbildung der Erfindung kühlt die Gussform für die angegebene Dauer an keiner Stelle der Kontaktfläche mit der Schmelze unter die Glasbildungstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung ab. Die Bestimmung der Glasbildungstemperatur der Legierung wird unter "Methoden" beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt Temperatur der Gussform an der Kontaktfläche mit der Schmelze für die zuvor genannten Dauer mindestens 10°C, insbesondere mindestens 20°C und besonders bevorzugt mindestens 40°C oder mindestens 80°C über der Glasbildungstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung.

[0023] Zur Messung der Temperatur der Gussform an der Kontaktfläche kann eine Temperaturmesssonde in die Gussform so eingelassen sein, dass sie bis an die Kontaktfläche der Gussform mit der Schmelze reicht und dort misst. Die Temperaturmessung erfolgt bevorzugt am Punkt der halben Länge der längsten Ausdehnung des Ingots. Die Temperatur der Gussform vor dem Befüllen mit der Schmelze wird bevorzugt so eingestellt, dass die Temperatur der Gussform nach dem Gießen an der Kontaktfläche mit der Schmelze für mindestens 5 Sekunden, insbesondere für mindestens 10 Sekunden und ganz besonders bevorzugt für mindestens 30 Sekunden nach dem Kontakt mit der Gussform nicht unter die Glasbildungstemperatur der Legierung absinkt.

[0024] Bevorzugt wird die Gussform vor dem Kontakt mit der Schmelze aufgeheizt. Die bevorzugt eingestellte Temperatur der Gussform direkt vor dem Gießen der Schmelze beträgt mindestens 250°C, insbesondere mindestens 400°C und besonders bevorzugt mindestens 500°C. Das Aufheizen der Gussform kann beispielsweise in einem Ofen erfolgen. Alternativ kann die Gussform aktiv beheizt werden, z.B. durch elektrisches Heizen.

[0025] Bevorzugt wird nach dem Gießen der Schmelze kein zusätzlicher Druck auf die Schmelze ausgeübt, der wesentlich über dem Standardatmosphärendruck liegt. Unter "wesentlich über dem Standardatmosphärendruck" kann im Rahmen der Erfindung ein Überdruck von 1 bar oder mehr verstanden werden.

[0026] In Schritt c) erfolgt ein Abkühlen der Schmelze unter die Glasübergangstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung unter Erhalt des Ingots (20). Bevorzugt wird die Schmelze bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit in Schritt c) ist erfindungsgemäß nicht weiter beschränkt. In einer möglichen Ausführungsform lässt man die Schmelze ohne zusätzliche Einwirkung (Heizen bzw. Kühlen) auf Raumtemperatur abkühlen. Alternativ kann die Schmelze aktiv unter die Glasübergangstemperatur abgekühlt werden, um den Prozess zu beschleunigen.

[0027] Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann ein Ingot aus einer Massivglas-bildenden Legierung hergestellt werden, der nicht während des Herstellungsverfahrens zerspringt. Weiterhin kann durch das Verfahren ein Ingot hergestellt werden, der nicht zerspringt, wenn er innerhalb von maximal 50 Sekunden auf die Schmelztemperatur der Legierung erhitzt wird. Insbesondere kann ein Ingot hergestellt werden, der nicht zerspringt, wenn er drei Mal aus einer Höhe von 30 cm auf eine ebene, horizontale Stahloberfläche fällt. Insbesondere kann durch das Verfahren ein Ingot erzeugt werden, der an der Oberfläche keine amorphe Schicht aufweist. Die Abwesenheit einer amorphen Schicht kann

im Lichtmikroskop bestimmt werden.

Ingot

[0028] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen Ingot einer Massivglas-bildenden Legierung, wobei die Legierung eine kritischen Gussdicke von mindestens 5 mm aufweist, und wobei der Ingot in alle drei Raumrichtungen eine Ausdehnung aufweist, die größer ist als die kritische Gussdicke, dadurch gekennzeichnet, dass der Ingot, einen kristallinen Anteil von mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-% aufweist, gemessen mittels DSC.

[0029] Bevorzugt beträgt die kritische Gussdicke der Legierung mindestens 7 mm und insbesondere mindestens 10 mm. Der erfindungsgemäße Ingot kann mithilfe des hierin beschriebenen Verfahrens hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführung weist der erfindungsgemäße Ingot keine amorphe Schicht auf der Oberfläche auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann der Begriff "keine amorphe Schicht" verstanden werden als eine Schicht, die nicht dicker als 200 μm , insbesondere nicht dicker als 100 μm und ganz besonders bevorzugt nicht dicker als 50 μm ist. Die Abwesenheit einer amorphen Schicht kann bevorzugt zur Verringerung von Eigenspannungen im Ingot führen. Die Abwesenheit einer amorphen Schicht auf der Oberfläche des Ingots kann mittels optischer Mikroskopie (Auflicht-Mikroskop) bestimmt werden. Dazu wird mittels Diamantsäge ein Querschnitt des Ingots erzeugt. Der Querschnitt wird auch metallurgisches Schliffbild oder Querschliff genannt. Die Abwesenheit von amorphen Anteilen kann durch die Abwesenheit eines mit dem Auge sichtbaren Phasenübergangs im Lichtmikroskop bestimmt werden. Phasenübergänge können im Lichtmikroskop als Übergänge unterschiedlicher Farbe, bzw. unterschiedlichen Kontrasts identifiziert werden. In diesem Zusammenhang wird auf die Abbildungen 1 bis 3 verwiesen. Abbildung 1 zeigt eine Mikroskopieaufnahme eines Querschnitts durch einen Ingot, der amorphe Bereiche aufweist. Diese amorphen Bereiche sind als helle Bereich zum Rand hin zu erkennen (Pfeil 1). Der innere Bereich des untersuchten Ingots weist, keine hellen Bereiche auf (Pfeil 2). Dagegen zeigt Abbildung 2 eine Mikroskopieaufnahme eines Querschnitts durch einen Ingot, der keine amorphen Bereiche aufweist. Dies ist durch die einheitliche Materialerscheinung ohne helle Flecken zu erkennen. Abbildung 3 zeigt ein metallurgisches Schliffbild der Probe aus Abbildung 2 in höherer Vergrößerung. Darin sind deutlich die polykristallinen Strukturen, bzw. deren Korngrenzen, erkennbar. Weiterhin ist zu erkennen, dass die kristalline Struktur des erfindungsgemäßen Ingots bis an den Rand reicht, was Abwesenheit einer amorphen Phase bestätigt (z.B. im eingekreisten Bereich). Würde eine amorphe Phase auftreten, würde sich diese bevorzugt zuerst am Rand ausbilden, da hier potentiell die Abkühlraten am höchsten sein können.

[0030] In einer Ausführungsform kann das gesamte Volumen der amorphen Schicht auf dem Ingot 5% oder weniger, insbesondere 3% oder weniger betragen. Die Kristallinität des Ingots kann mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) gemessen werden. Bevorzugt ist der Ingot massiv und weist keine Hohlräume, wie z.B. Lufteinschlüsse, auf. Erfindungsgemäß ist die Form des Ingots nicht beschränkt. In eine Ausführung kann der Ingot eine zylindrische Form aufweisen. Bevorzugt weist der Zylinderdurchmesser einen Wert von mindestens 5 mm, insbesondere mindestens 15 mm und ganz besonders bevorzugt mindestens 25 mm auf, jeweils unter der Bedingung, dass der Durchmesser größer ist als die kritische Gussdicke der Massivglas-bildenden Legierung. Die Länge des Zylinders beträgt bevorzugt mindestens 3 cm.

[0031] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen aus metallischen Massivgläsern mittels Gussverfahren, insbesondere Spritzguss, unter Verwendung des erfindungsgemäßen Ingots einer Massivglas-bildenden Legierung.

[0032] Während der Herstellung des dreidimensionalen Bauteils mittels Gussverfahren, wie z.B. Spritzguss, wird der erfindungsgemäße Ingot zu einer homogenen Schmelze (30) geschmolzen. Bevorzugt dauert das vollständige Schmelzen des Ingots (20) nicht länger als 60 Sekunden, insbesondere nicht länger als 40 Sekunden und ganz besonders bevorzugt nicht länger als 20 Sekunden, wobei der Ingot erhitzt werden kann ohne zu zerspringen.

[0033] Herkömmliche Ingots können typischer Weise nur deutlich langsamer geschmolzen werden, da sie sonst zerspringen. Dies bringt die oben beschriebenen Nachteile mit sich. Die Aufheizdauer bei bereits bekannten Ingots gleicher Abmessung liegt typischer Weise im Bereich von 80 Sekunden. Nach dem Schmelzen des Ingots (20) wird die homogene Schmelze (30) in die Gussform für ein dreidimensionales Bauteil (40) gegossen, insbesondere gespritzt. Bevorzugt ist die Gussform zur Herstellung des dreidimensionalen Bauteils mittels Gussverfahren so dimensioniert, dass sie an keiner Stelle die kritische Gussdicke der verwendeten Legierung überschreitet, da so vollständig amorphe, dreidimensionale Bauteile erzeugt werden können. Insbesondere kann der Ingot zur Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen verwendet werden, die mit einem hohen Durchsatz in einer Spritzgussmaschine hergestellt werden können.

Messmethoden

Röntgendiffraktometrie (XRD)

- 5 **[0034]** Die Durchführung der XRD - Messungen wird gemäß DIN EN 13925-1:2003-07 und DIN EN 13925-2:2003-07 durchgeführt. Mit einer Diamantsäge wird ein Querschliff des zu untersuchenden Materials angefertigt. Die plane Oberfläche des Querschliffs liegt im Bereich von ca. 1 cm². Die allgemeine verwendeten Messdetails sind wie folgt zusammengefasst: Beugung: Bragg- Brentano; Detektor: *Scintillation Counter*; Strahlung: Cu_{Kα} 1.5406 Å; Quelle: 40 kV, 25 mA; Messmethode: Reflektion.
- 10 **[0035]** Als interne Referenz wird zuerst der leere Probenhalter gemessen, um das Hintergrundsignal zu ermitteln. Diese Hintergrundmessung wird von allen folgenden Messungen der zu untersuchenden Proben abgezogen.
- [0036]** Diskrete Beugungssignale im Diffraktogramm, sofern vorhanden, können gemäß dem Debye-Scherrer Verfahren unter Verwendung der Bragg-Gleichung ausgewertet werden. Bei sichtbar werden von diskreten, kristallinen Peaks oberhalb des statistischen Rauschens geht man von einem kristallinen Anteil von mindestens 5 Gew.-% aus.
- 15 Sind im Diffraktogramm keine scharfen Beugungssignale zu bestimmen, liegt der kristalline Anteil unter 5%.

DSC: Messung

- 20 **[0037]** Die DSC-Messungen im Rahmen der Erfindung werden gemäß DIN EN ISO 11357-1:2017-02 und DIN EN ISO 11357-3:2018-07 durchgeführt. Die zu vermessende Probe in Form einer dünnen Scheibe oder Folie, (ca. 80 - 100 mg) wird in die Messvorrichtung (NETZSCH DSC 404F1, NETZSCH GmbH, Deutschland) gegeben. Die Aufheizrate beträgt 20,0 K/min. Als Tiegelmaterial wird Al₂O₃ verwendet. Die Messung des Wärmeflusses erfolgt gegenüber einem leeren Referenztiegel, sodass ausschließlich das thermische Verhalten der Probe gemessen wird.
- [0038]** Das Messverfahren erfolgt gemäß den folgenden Schritten:

- 25 a) Die zu vermessende Probe wird mit der oben genannten Aufheizrate auf eine Temperatur T kurz unterhalb der Schmelztemperatur aufgeheizt ($T = 0,75 \cdot T_m$) und der Wärmefluss gemessen. Die Messung ist abgeschlossen, wenn kein Wärmefluss im Zusammenhang mit Phasenübergängen mehr gemessen werden kann. Insbesondere wird die Messung beendet, wenn ein exothermes Signal in Zusammenhang mit dem Kristallisationsvorgang vollständig
- 30 erfasst ist. In den hierin enthaltenen Beispielen wird z.B. von Raumtemperatur bis etwa 600°C gemessen.
- b) Die Probe lässt man auf Raumtemperatur abkühlen.
- c) Die Probe wird erneut mit derselben Aufheizrate auf dieselbe Temperatur aufgeheizt wie in Schritt a) und der Wärmefluss wird gemessen.
- 35 d) Die Messung aus Schritt c) wird von der Messung aus Schritt a) abgezogen, unter Erhalt der Messdifferenz. Aus der Differenzmessung wird die Kristallisationsenthalpie, falls vorhanden, durch Integralbildung bestimmt.

1) Vermessung von Proben mit kleinem amorphen Anteil (z.B. erfindungsgemäßer Ingot)

- 40 **[0039]** Proben, von denen erwartet wird, dass sie überwiegend kristallin sind und nur einen geringen Anteil an amorpher Phase aufweisen, werden gemäß der oben angegebenen Messmethode vermessen. Die Probe, z.B. aus einem erfindungsgemäßen Ingot, wird in Schritt a) bis auf eine Temperatur $T = 0,75 \cdot T_m$ (75% der Schmelztemperatur (T_m) in °C) erhitzt. Wenn nach Abzug der Referenzmessung aus Schritt c) kein Wärmefluss im Bereich der Kristallisationstemperatur bestimmt werden kann, wird davon ausgegangen, dass die Probe vollständig kristallin ist (Messungenauigkeit 5%). Die vollständige Kristallinität der Probe nach dem Durchlaufen des Messverfahrens kann zusätzlich mittels XRD bestätigt
- 45 werden, durch die Abwesenheit von breiten, unspezifischen Signalen im Beugungsdiagramm, die auf eine amorphe Phase hinweisen würden. Der amorphe Anteil von Proben mit mehr als 5 Gew.-% lässt sich durch Vergleich der Kristallisationsenthalpie der unbekannten Probe mit dem Wert für die vollständig amorphe Probe aus DSC-Verfahren 2) (s.u.) bestimmen.

2) Bestimmung der kritischen Gussdicke

- 50 **[0040]** Für die Bestimmung der kritischen Gussdicke wird von jedem der gegossenen Zylinder eine Probe mittels DSC vermessen. Solange der Durchmesser der Zylinder unterhalb der kritischen Gussdicke liegt ist die Probe vor Beginn der Messung vollständig amorph und kristallisiert während der DSC-Messung in Schritt a) des Messverfahrens. Aus der
- 55 Messung des vollständig amorphen Materials wird die Kristallisationsenthalpie der Legierung bestimmt. Die Kristallisationsenthalpie wird für alle Proben mit zunehmendem Zylinderdurchmesser bestimmt. Die bestimmte Kristallisationsenthalpie für Proben, deren Zylinderdurchmesser unterhalb der kritischen Gussdicke liegt, ist im Rahmen der Messungenauigkeit konstant. Sobald der Zylinderdurchmesser die kritische Gussdicke überschreitet, wird in der DSC-Messung

der Probe für die Kristallisationsenthalpie ein kleinerer Wert gemessen als bei den kleineren Durchmessern, da bereits ein Teil des Materials kristallisiert ist und dies nichtmehr innerhalb der DSC-Messung geschieht. Die kritische Gussdicke wird als der Zylinderdurchmesser bestimmt, bis zu dem die Kristallisationsenthalpie bei aufsteigendem Durchmesser konstant ist.

3) Glasübergangstemperatur

[0041] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Glasübergangstemperatur gemäß ASTM E1365-03 wie folgt gemessen. Die zu untersuchende Probe wird in einem DSC-Gerät (NETZSCH DSC 404F1, NETZSCH GmbH, Deutschland) in einen Tiegel gegeben. Das System wird nach dem folgenden Schema geheizt und gekühlt und der jeweilige Wärmefluss in den Schritten a) und c) gemessen.

a) Erwärmen auf eine Temperatur von $0,75 \cdot T_m$ mit einer Heizrate von 20K/min.

b) Abkühlen auf Raumtemperatur

c) Erwärmen auf die gleiche Temperatur wie in Schritt a) mit der gleichen Heizrate, und

d) Abkühlen auf Raumtemperatur.

[0042] Als Resultat des Experiments wird die Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für die Probe erhalten. In Schritt a) findet die Kristallisation der amorphen Probe statt. In Schritt c) wird das thermische Verhalten der bereits vollständig kristallisierten Probe aufgezeichnet.

[0043] Um die Glasübergangstemperatur zu bestimmen, wird die Messung aus Schritt c) von der Messung aus Schritt a) subtrahiert. Die resultierende Kurve beinhaltet einen endothermen Übergang bei niedrigerer Temperatur und ein exothermes Signal bei höherer Temperatur. Das Signal bei höherer Temperatur korrespondiert mit dem Kristallisationsvorgang. Das endotherme Signal korrespondiert mit dem Glasübergang. Um die Glasübergangstemperatur zu bestimmen, wird vor dem Glasübergangsbereich eine Tangentenlinie zur Basislinie bestimmt (durch lineare Anpassung). Eine zweite Tangente wird im Wendepunkt (entsprechend dem zeitlichen Spitzenwert der ersten Ableitung) des Glasübergangsbereichs bestimmt. Der Temperaturwert am Schnittpunkt der beiden Tangenten gibt die Glasübergangstemperatur an (T_f gemäß ASTM; 1356-03).

Beispiele

[0044] Die einzelnen Komponenten wurde unter Schutzgas mittels induktivem Schmelzen zu einer homogenen Legierung der Zusammensetzung $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ geschmolzen. Diese Legierung weist eine Glasübergangstemperatur von 403 °C auf. 80 g der homogenen Legierung wurden mittels induktivem Heizen in einem Schmelztiegel auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Legierung (805°C) gebracht. Die Temperaturen der jeweiligen Schmelze für den jeweiligen Versuch sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Gussform wurde jeweils in einem Ofen auf eine in Tabelle 1 definierte Temperatur vorgeheizt. Anschließend wurde die jeweilige homogene Schmelze gemäß Tabelle 1 in eine Gussform gefüllt. Die Gussform hatte eine zylindrische Form mit einem Innendurchmesser von 19 mm. Die Temperatur der Schmelze wurde nach dem Füllen der zylindrischen Gussform kontinuierlich gemessen. Die Messwerte für die Temperatur der Schmelze nach 10 Sekunden in der Gussform sind jeweils in Tabelle 1 abzulesen.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5
$T_{\text{schmelze}} [^{\circ}\text{C}]$	1050	1100	1200	1250	1350
$T_{\text{Gussform}} [^{\circ}\text{C}]$	50	50	250	400	600
Gussform	Kupfer	Stahl	Stahl	Stahl	Stahl
Gewichtsverhältnis	1:17	1:15	1:9	1:15	1:15
Beschichtung d. Gussform	keine	BN	Y_2O_3	BN	Al_2O_3
$T_{\text{Gussform}} \text{ nach } 10\text{s } [^{\circ}\text{C}]$	150	150	410	420	ca. 550

(fortgesetzt)

Beispiel	1	2	3	4	5
Qualität des Ingots	schlecht	schlecht	gut	gut	sehr gut

[0045] Beispiele 1 und 2 in Tabelle 1 sind Vergleichsbeispiele, Beispiele 3-5 sind erfindungsgemäße Beispiele. Die Beurteilung der Qualität der gegossenen Ingots erfolgte nach den folgenden Kriterien: Gegossene Teile mit schlechter Qualität zerspringen bereits während des Erkalts in der Gussform. Gegossene Ingots mit guter Qualität bleiben intakt, wenn sie innerhalb von höchstens 50 Sekunden mit einer Leistung von 5 kW auf die Schmelztemperatur erhitzt wurden. Ingots mit sehr guter Qualität überstehen zusätzlich einen Fall-Test aus 30 cm Höhe auf eine ebene Stahlplatte dreimal hintereinander, ohne zu zerspringen. Aus den Beispielen 1-5 wird deutlich, dass Ingots, bei denen die Temperatur der Schmelze nach 10 Sekunden über der Glasübergangstemperatur lag, deutlich robuster waren als Ingots bei denen die Temperatur der Schmelze darunter lag.

[0046] Beschreibung der Abbildungen:

Abbildung 1 zeigt eine Aufnahme mit dem Lichtmikroskop, die den Querschnitt eines Ingots zeigt, der gemäß Beispiel 1 als Vergleichsversuch gefertigt wurde. Die hellen Bereiche im Querschnitt, die beispielhaft mit Pfeilen gekennzeichnet sind, zeigen amorphe Bereiche (Pfeil 1), die von dunkleren, kristallinen Bereichen umgeben sind (Pfeil 2). Weiterhin ist in Abbildung 1 zu erkennen, dass der Ingot gesprungen ist.

Abbildung 2 zeigt eine Aufnahme mit dem Lichtmikroskop, die den Querschnitt eines Ingots zeigt, der gemäß Beispiel 4 gefertigt wurde. Der Querschnitt eines Ingots gemäß Beispiel 4 zeigt eine homogene Materialverteilung ohne helle Bereiche, die auf amorphe Phasen hindeuten würden.

Abbildung 3 zeigt eine Vergrößerung der erfindungsgemäßen Probe aus Abbildung 2. Das Bild zeigt die multikristalline Struktur des Ingots bis in den Randbereich des Querschnitts.

Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung des Verfahrensverlaufs von den Einzelkomponenten der Massivglas-bildenden Legierung (5) bis zum Bauteil aus metallischem Massivglas (40). Dabei werden die folgenden Stufen durchlaufen: Einzelkomponenten der Massivglas-bildenden Legierung (5), homogene Schmelze (10), Ingot aus Massivglas-bildender Legierung (20), homogene Schmelze der Massivglas-bildenden Legierung (30) und Bauteil aus metallischem Massivglas (40).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Ingots einer Massivglas-bildenden Legierung, aufweisend die Schritte:

- a. Bereitstellen einer homogenen Schmelze einer Massivglas-bildenden Legierung,
- b. Gießen der homogenen Schmelze in eine Gussform, wobei die Gussform an der Kontaktfläche mit der Schmelze mindestens 5 Sekunden nicht unter die Glasbildungstemperatur der Legierung abkühlt, und
- c. Abkühlen der Schmelze unter die Glasübergangstemperatur der Massivglas-bildenden Legierung unter Erhalt des Ingots.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Gussform an der Kontaktfläche mit der Schmelze mindestens 10 Sekunden nicht unter die Glasbildungstemperatur der Legierung abkühlt.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Massivglas-bildenden Legierung eine kritische Gussdicke von 5 mm oder mehr aufweist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, wobei die Abmessung des Ingots in den drei Raumrichtungen größer ist als die kritische Gussdicke.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, wobei der Ingot, bezogen auf das Gewicht, einen kristallinen Anteil von mindestens 90% aufweist, gemessen mittels DSC.

EP 3 695 920 A1

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 5, wobei der Ingot, bezogen auf das Gewicht, einen kristallinen Anteil von mindestens 95 % aufweist, gemessen mittels DSC.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 6, wobei die Gussform beschichtet ist mit einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bornitrid, Y_2O_3 und Aluminiumoxid.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 7, wobei das Verhältnis zwischen dem Gewicht der Schmelze und dem Gewicht der Gussform 1:7 oder weniger beträgt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 8, wobei die Temperatur der Schmelze in Schritt a) mindestens 20% oberhalb der Schmelztemperatur liegt, gemessen in Grad Celsius.
10. Ingot einer Massivglas-bildenden Legierung, aufweisend eine kritische Gussdicke von mindestens 5 mm, wobei der Ingot in mindestens drei Raumrichtungen eine Ausdehnung aufweist, die größer ist als die kritische Gussdicke, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ingot, einen kristallinen Anteil von mindestens 90 Gew.-% aufweist, gemessen mittels DSC.
11. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Bauteils aus einem metallischen Massivglas mittels Gussverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** für das Gussverfahren ein Ingot (20) gemäß Anspruch 10 geschmolzen wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei das Schmelzen des Ingots nicht länger dauert als 60 Sekunden, insbesondere nicht länger als 40 Sekunden.

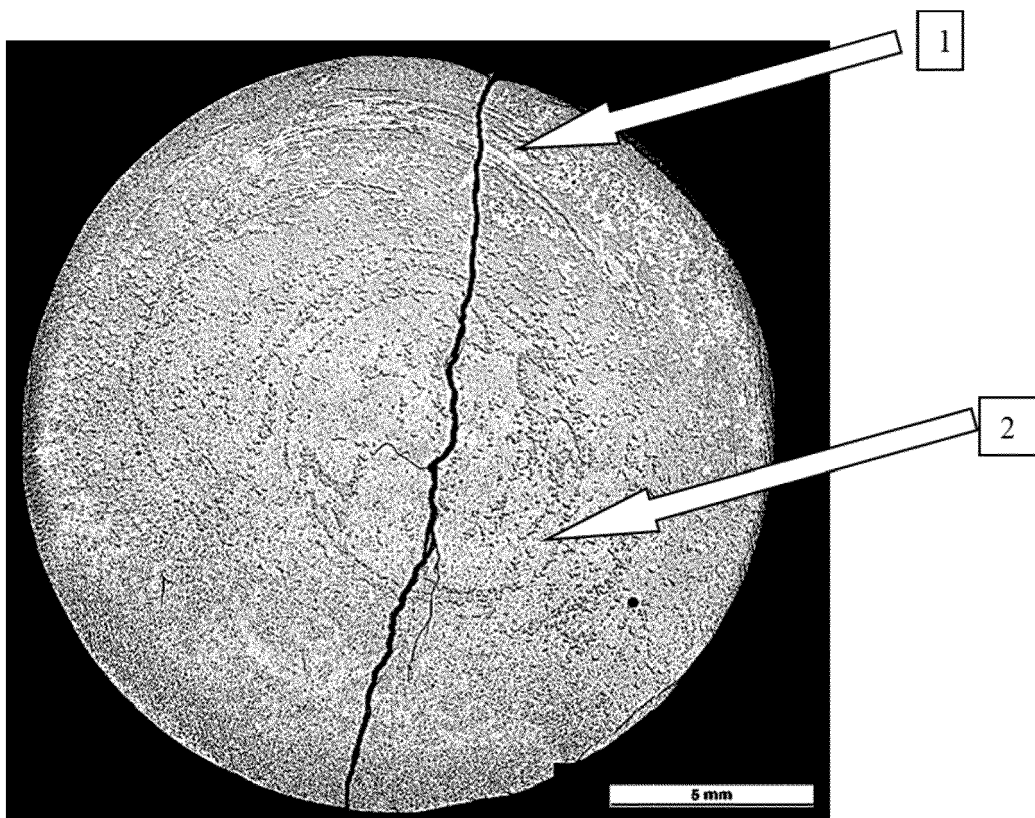


Abbildung 1

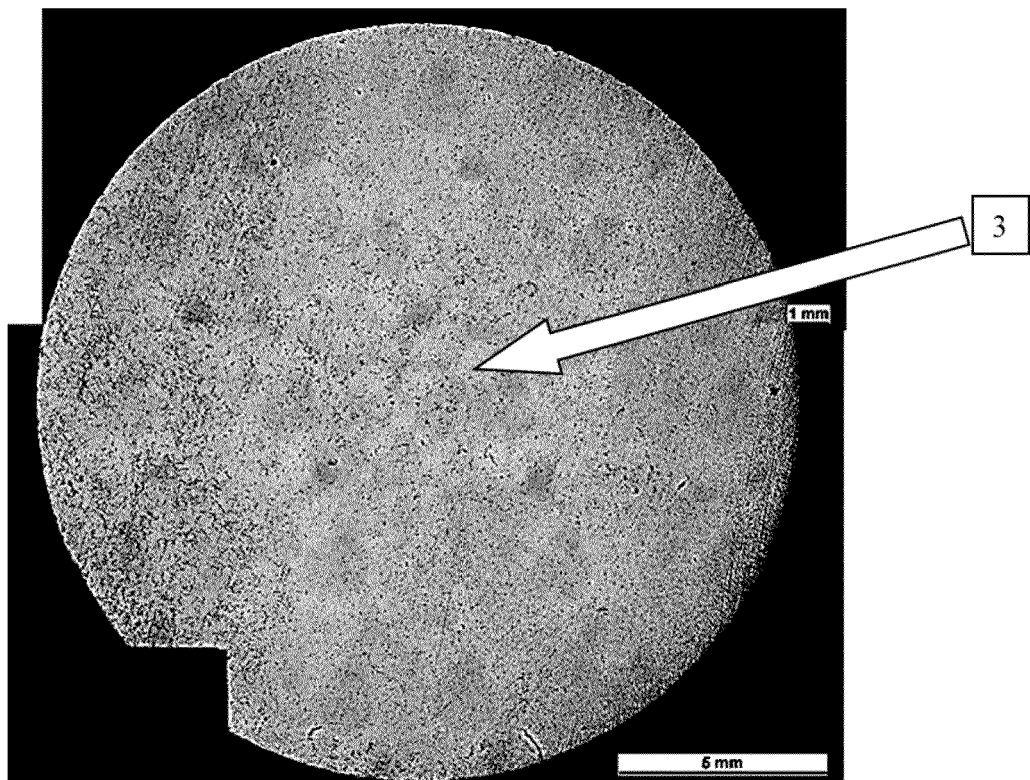


Abbildung 2

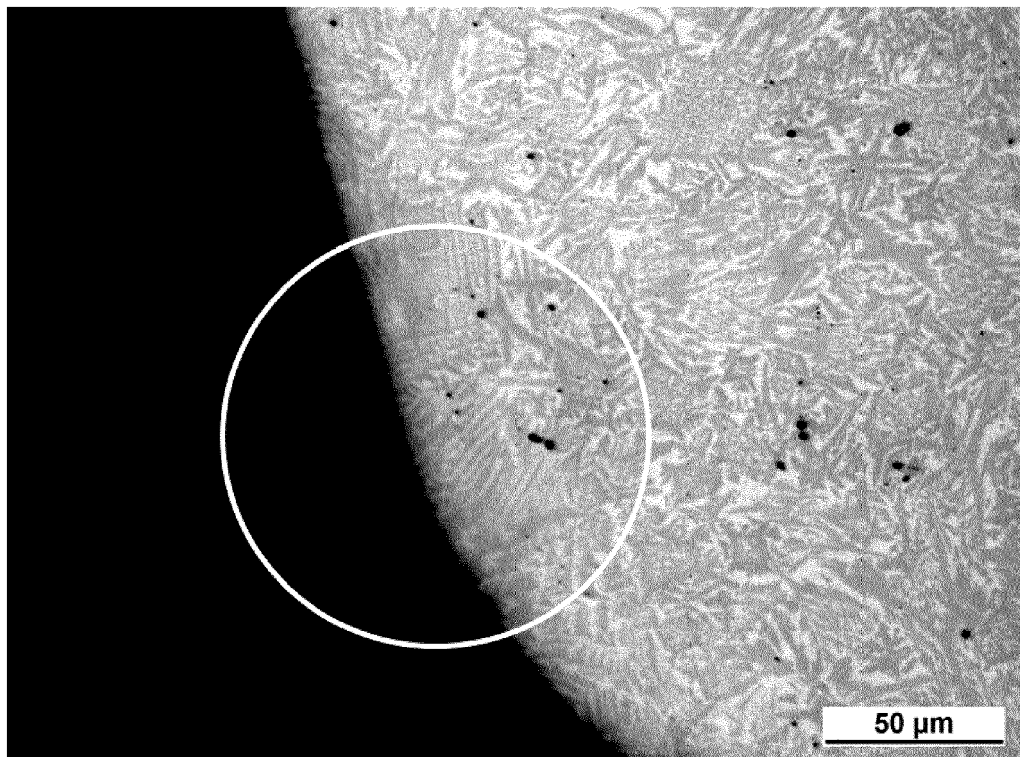


Abbildung 3

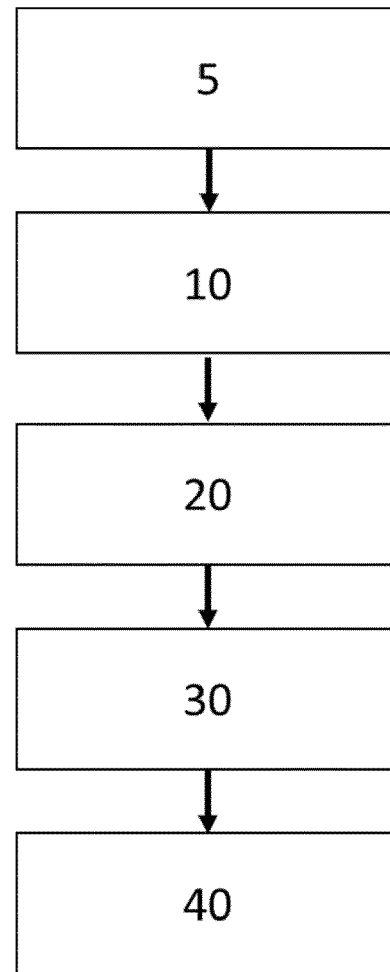


Abbildung 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 19 15 6906

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	US 5 279 349 A (HORIMURA HIROYUKI [JP]) 18. Januar 1994 (1994-01-18)	1,2, 7-10,12	INV. B22D25/06 B22D27/04 C22C45/00
Y	* das ganze Dokument *	7	
X	US 9 790 580 B1 (YURKO JAMES A [US] ET AL) 17. Oktober 2017 (2017-10-17)	1-12	
Y	* Spalte 6, Zeilen 3-39; Abbildung 3a *	7	
A	US 9 802 247 B1 (YURKO JAMES A [US] ET AL) 31. Oktober 2017 (2017-10-31)	1-12	
Y	DE 103 26 769 B3 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 11. November 2004 (2004-11-11) * das ganze Dokument *	7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B22D B22C C22C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		9. April 2019	Baumgartner, Robin
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 19 15 6906

5 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.

09-04-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5279349 A	18-01-1994	KEINE	
US 9790580 B1	17-10-2017	KEINE	
US 9802247 B1	31-10-2017	US 9802247 B1 US 2018178277 A1	31-10-2017 28-06-2018
DE 10326769 B3	11-11-2004	BR PI0411331 A CN 1805808 A DE 10326769 B3 HK 1093706 A1 JP 2006527090 A KR 20060052701 A US 2007054057 A1 WO 2004110680 A2 ZA 200509889 B	25-07-2006 19-07-2006 11-11-2004 06-02-2008 30-11-2006 19-05-2006 08-03-2007 23-12-2004 26-03-2008

EPO FORM P0461

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

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

- US 5279349 A [0007]