



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 394 039 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2530/87

(51) Int.Cl.⁵ : C04B 35/46

(22) Anmelddetag: 5.10.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1991

(45) Ausgabetag: 27. 1.1992

(30) Priorität:

26. 2.1987 DE 3706209 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1-37868

(73) Patentinhaber:

FELDMÜHLE AKTIENGESELLSCHAFT
D-4000 DÜSSELDORF (DE).

(72) Erfinder:

OLAPINSKI HANS DR.
AICHWALD (DE).
BURGER WOLFGANG DR.
WERNAU (DE).
DWORAK ULF DR.
BALTMANNSWEILER (DE).

(54) SINTERFORMKÖRPER

(57) Eine Ausgangsmischung zur Herstellung eines Sinterformkörpers auf Basis von Aluminiumtitannat besteht aus mehr als 46 Gew.% TiO₂, bis zu 49,5 Gew.% Al₂O₃, 3 bis 5 Gew.% Quarz und weniger als 0,2 Gew.% Verunreinigungen, wobei Al₂O₃ und TiO₂ im Gewichtsverhältnis 1:0,95 bis 1:1,05 vorliegen.

AT 394 039 B

Die Erfindung geht aus von einem Gegenstand nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gegenstandes und seine Verwendung.

Ein silikathaltiges Aluminiumtitannat ist aus der DE-AS 27 50 290 bekannt. Bei der Herstellung dieses bekannten Aluminiumtitannats wird von 50 bis 60 Gew.% Al_2O_3 , 40 bis 45 Gew.% TiO_2 , 2 bis 5 Gew.%

- 5 Kaolin und 0,1 bis 1 Gew.% Magnesiumsilikat ausgegangen. Durch den SiO_2 -Zusatz soll eine Verbesserung der thermischen Stabilität des reinen Aluminiumtitannats bewirkt werden, gleichzeitig wird aber angegeben, daß die thermische Ausdehnung sich dabei erhöht und die Aluminiumtitannatbildung verlangsamt wird, so daß eine höhere Brenntemperatur erforderlich wird, um den gleichen Aluminiumtitannatanteil zu erhalten. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften wird weiterhin die MgO -Komponente für notwendig gehalten, wozu beispielsweise 10 Sepiolith vorgeschlagen wird. Es soll dadurch eine relativ flache Ausdehnungskurve erzielt werden, so daß der Ausdehnungskoeffizient bis zu 1000 °C unter $1,5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ liegt. Wie sich aus den Beispielen dieses Schriftstückes ergibt, wird die Abmischung von Al_2O_3 und TiO_2 im stöchiometrischen Bereich ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 0,78$) bzw. mit einem sehr geringen Überschuß an TiO_2 vorgenommen. Dies ergibt sich aus Beispiel 5 dieser Schrift, das für ein Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 0,81$ die günstigsten Werte zeigt.

- 15 Die Lehre der DE-AS 27 50 290 ist somit dahingehend auszulegen, einen möglichst hohen Aluminiumtitannatanteil im fertigen Formkörper zu erzeugen.

Entsprechend der älteren DE-AS 12 38 376 wurde auch bereits vorgeschlagen, einen keramischen Stoff aus: Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 herzustellen. Als Ausgangskomponenten werden wegen seiner Plastizität Kaolinit, ferner Aluminiumhydroxid und als weitere Zusatzstoffe noch Lithiumcarbonat und weitere Metalloxide verwendet. Die erzielten niedrigen Festigkeiten des in der DE-AS 12 38 376 beschriebenen Stoffes werden gemäß der DE-AS 27 50 290 auf das Fehlen einer Magnesiumoxidverbindung in der Ausgangsmischung zurückgeführt, andererseits weisen diese bekannten Stoffe einen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α auf, der im Bereich bis 1000 °C bei $-0,1$ bis $-0,8 \times 10^{-6}/\text{°C}$ liegt.

- 20 In der EP-A 133 021 wird eine Aluminiumtitannat-Mullitkeramik beschrieben, die aus 60 bis 75 Gew.% Al_2O_3 , 15 bis 35 Gew.% TiO_2 und 1 bis 16,5 Gew.% SiO_2 zusammengesetzt ist. Es werden zusätzlich vorgeschlagen 0,5 bis 5 Gew.% Fe_2O_3 und/oder 0,5 bis 5 Gew.% von seltenen Erdmetalloxiden. Die beschriebenen Zusammensetzungen der gesinterten Keramik umfassen Mullitanteile von 20 bis 40 Gew.%, Al_2TiO_5 -Anteile von 50 bis 70 Gew.% und Al_2O_3 -Anteile von 10 bis 12 Gew.%. Außerdem werden noch Oxide des Eisens, Lanthans und Neodyms von mehr als 3 Gew.% insgesamt angegeben. Der thermische

- 30 Längenausdehnungskoeffizient soll im Bereich von Raumtemperatur bis 1000 °C geringer als $2,5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ sein.

Die EP-A 37 868 betrifft ein keramisches Material mit einer geringen thermischen Ausdehnung, das auf Basis von Aluminiumtitannat unter Zusatz von Magnesiumoxid und Eisenoxid hergestellt ist. Als Hauptanteil der kristallinen Materialphase wird Magnesiumoxid/Aluminiumoxid/Titanoxid/Siliziumoxid/Eisenoxid in fester Lösung angegeben. Als Ausgangsstoffe können eine Vielzahl von Verbindungen verwendet werden, beispielsweise zum Erhalt von Aluminiumoxid, Kaolin oder zum Erhalt von Magnesiumoxid, Magnesiumkarbonat. Die erzielbaren Mindestwerte der Biegebruchfestigkeit sind mit ca. 5 MPa bei Raumtemperatur außerordentlich gering angesetzt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient soll im Bereich von 25 bis 800 °C einen Wert von $2 \times 10^{-6}/\text{°C}$ nicht übersteigen.

- 35 Entsprechend der US-PS 28 72 726 wurde für einen silikafreien Werkstoff, der unter Verwendung von Al_2O_3 und TiO_2 hergestellt wird, der Zusatz von Chromoxid, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 60 Gew.% vorgeschlagen. Die erreichten Biegebruchfestigkeiten sind relativ hoch und liegen weit über den Festigkeiten, die üblicherweise von Aluminiumtitannat-Werkstoffen bekannt sind. Das Verhältnis von Aluminiumoxid zu Titanoxid ist weder für die Ausgangsmischung noch für die Zusammensetzung des fertigen Werkstoffes angesprochen, vielmehr wird hier lediglich das Verhältnis von Sauerstoff zu den einzelnen elementaren Metallkomponenten, wie Aluminium, Titan und Chrom angegeben.

40 Die US-PS 35 34 286 beschreibt einen Werkstoff, bei dem Al_2O_3 einer der Hauptbestandteile ist, wobei eine typische Zusammensetzung aus 75,2 Gew.% Al_2O_3 , 22,8 Gew.% Al_2TiO_5 und 2 Gew.% SiO_2 besteht. Das Vorliegen von freiem TiO_2 im fertigen Werkstoff ist nicht angesprochen. Der Werkstoff wird eingesetzt zum Verstreuen von Mikrowellen und soll eine geringe Porosität aufweisen. Als Angabe für eine geringe Porosität wird ein Wert von bis zu 7 % genannt.

45 Wie sich aus der US-PS 36 07 343 ergibt, ist TiO_2 auch bereits in einer Menge von 1 bis 50 Vol.% zur Beschichtung von Al_2O_3 -Partikeln verwendet worden. Die beschichteten Partikel werden unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels, z. B. auf Basis eines Phenolharzes zur Beschichtung nach dem Flammsprühverfahren eingesetzt.

50 Zur Herstellung eines sinterfähigen Aluminiumtitannatpulvers wird gemäß der US-PS 38 25 653 vorgeschlagen, Halogene- oder Alkoxy-Verbindungen von Aluminium und Titan als Hydroxid zu kopräzipitieren und

- das Kopräzipitat nach Trocknung und Kalzinierung zum Sintern von Aluminiumtitanatprodukten zu verwenden. Die auf diese Weise hergestellten Produkte sollen im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C eine thermische Längenausdehnung von weniger als $1 \times 10^{-6}/\text{°C}$ aufweisen. Die Dichte soll je nach Herstellungsverfahren bei 70 bis 85 % der theoretischen Dichte von 3,73, also bei ca. 2,6 bis 3,2 liegen. Es werden Abmischungen im Verhältnis Al_2O_3 zu TiO_2 von 1 : 1, 1 : 3 bis 3:1 angegeben. Eine Zumischung von Silikatverbindungen ist nicht angesprochen. Das in der vorstehend genannten US-Patentschrift beschriebene Pulver wird gemäß der US-PS 38 90 140 zur Herstellung von Schmelzriegeln für Uran und Uranlegierungen eingesetzt. Bei der Herstellung der Schmelzriegel nach dem Heißpreßverfahren wird von einem Aluminiumtitanatpulver einer Größe von 10 bis 70 μm ausgegangen. Als geeignet wird ein Verhältnis von je 50 Mol.% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ angesehen.
- In der US-PS 41 18 240 ist eine Zusammensetzung beschrieben, die im wesentlichen aus Aluminiumtitanat unter Zusatz von 1,5 bis 10 Gew.% Zinn dioxide (SnO_2) und 2 bis 3 Gew.% SiO_2 besteht. Statt SnO_2 können auch seltene Erdoxide, z. B. von La, Ce und Y eingesetzt werden. Es wird eine synergistische Wirkung zwischen SiO_2 und den seltenen Erdoxiden bzw. Zinn dioxide erwartet. Die eingesetzten TiO_2 -Mengen liegen bei 37 und 38 Gew.% gegenüber 53 bis 55 Gew.% Al_2O_3 . Bei einer in dieser Schrift beschriebenen Zusammensetzung aus Al_2O_3 , TiO_2 und SiO_2 wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von 20 bis 1000 °C von $1,2 \times 10^{-6}$ und eine Biegefestigkeit bei Raumtemperatur von umgerechnet 18 MPa erreicht.
- In der DE-Z: H. J. Pohlmann, K. Schricker, K. H. Schüller, Ber. Dt. Keram. Ges., 52 (1975), Seiten 179 bis 183 werden in allgemeiner Form die Eigenschaften des $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Systems beschrieben, wobei als SiO_2 -Quelle Kaolin Verwendung findet. Wie aus den beschriebenen Gefügeuntersuchungen hervorgeht, weisen diese Proben im wesentlichen nur Aluminiumtitanat als Kristallphase auf.
- Ein poröser Keramikformkörper mit mehr als 80 Gew.% Aluminiumtitanat, 4 bis 10 Gew.% SiO_2 , 0,5 bis 5 Gew.% La_2O_3 , CeO_2 und/oder Y_2O_3 und Al_2O_3 und TiO_2 im Mol.-Verhältnis von 1 : 1 bis 0,8 : 1,2 wird in der US-PS 43 27 188 beschrieben.
- Die DE-AS 25 09 765 beschreibt einen verschleißfesten, reibungssamen und korrosionsbeständigen Sinterwerkstoff auf Basis von TiO_2 , der 1 bis 5 Gew.% Al_2O_3 und 1 bis 5 Gew.% SiO_2 , Rest TiO_2 enthält, wobei zusätzlich noch max. 0,1 Gew.% an Alkali- und Erdalkalioxyd anwesend sein dürfen.
- Gemäß der DD-PS 29 794 wird eine gute Temperaturwechselbeständigkeit durch einen sehr niedrigen, vorzugsweise negativ linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten hervorgerufen. Zur Herstellung eines hochfeuerfesten, oxidischen Werkstoffes mit guter Temperaturwechselbeständigkeit werden gemäß dieser Schrift Zusammensetzungen aus $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ bzw. aus $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ vorgeschlagen, wobei der TiO_2 -Anteil 15 bis 75 Gew.%, der Al_2O_3 -Anteil 70 bis 35 Gew.% und die Anteile von SiO_2 und MgO bis zu 40 bzw. 20 % betragen sollen. Der mit dieser Schrift erzielbare lineare thermische Längenausdehnungskoeffizient soll im Bereich zwischen 20 und 700 °C $< 4 \times 10^{-6}/\text{°C}$ sein bzw. soll er vorzugsweise negativ sein oder nur wenig von 0 abweichen. Die in den Beispielen angegebenen Abmischungsverhältnisse von Al_2O_3 zu TiO_2 umfassen den weiten Bereich von 1 : 0,7 bis 1 : 1,7, wobei der letztgenannte Bereich für eine silikatfreie Zusammensetzung mit 8 Gew.% MgO -Anteil gilt.
- Die letztgenannte Schrift ist ein typisches Beispiel für den bisher vorherrschend gewesenen Gedanken, die Temperaturwechselbeständigkeit von Aluminiumtitanatwerkstoffen durch Einstellung eines möglichst geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zu verbessern. Wie in dieser Schrift ausgeführt wird, ist die Temperaturwechselbeständigkeit aber auch u. a. noch von der Wärmeleitfähigkeit, Zugfestigkeit und vom Elastizitätsmodul unmittelbar abhängig. Wie aus der den nächstkommenen Stand der Technik bildenden, eingangs erwähnten DE-AS 27 50 290 hervorgeht, wurde dabei jedoch einem geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten immer der Vorzug gegeben. Den bekanntgewordenen Vorschlägen haftet jedoch der gemeinsame Nachteil an, daß die hergestellten Sinterformkörper über eine noch nicht in jedem Fall ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit verfügen, so daß es entweder bereits beim Eingießen u. U. aber erst nach längerem Einsatz der Sinterformkörper zu Defekten kommt. Es besteht die Vermutung, daß die Defekte bereits durch einen einmaligen Kontakt, z. B. während des Umgießens mit einer metallischen Schmelze, initiiert werden, aber erst später zu Tage treten. Es hat sich auch gezeigt, daß die fraglichen Sinterformkörper trotz einer sorgfältigen Überwachung ihrer physikalischen Kennwerte noch gewisse Qualitätsunterschiede aufweisen, so daß es während des Einsatzes der Sinterformkörper bei an sich unveränderter Belastung häufig zur vorzeitigen Störung der Sinterformkörper kommt. Im einzelnen sind die Gründe für dies unerwartete Fehlverhalten der Sinterformkörper nicht immer nachweisbar, es besteht aber die Vermutung, daß gewisse Unregelmäßigkeiten im Gefüge des Sinterformkörpers die Ursache bilden.
- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin die bekannten Sinterformkörper auf Basis von Aluminiumtitanat weiter zu verbessern und insbesondere so auszubilden, daß ihr Einsatz im Produktionsbetrieb und insbesondere ihre Beständigkeit beim Umgießen mit Schmelzen von Nichteisenmetallen im Temperaturbereich unterhalb 800 °C weiter verbessert ist.

AT 394 039 B

Entgegen den bisher vorherrschenden Auffassungen gelingt die Lösung der anstehenden Aufgabe überraschenderweise mit einer Ausgangsmischung, deren Zusammensetzung zum Vorliegen eines relativ hohen freien TiO_2 -Gehaltes im fertigen Sinterformkörper führt. Im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik wird also das zugegebene Aluminiumoxid bzw. Titanoxid nicht restlos zu Aluminiumtitantitanat umgesetzt, sondern darauf geachtet, daß ein gewisser TiO_2 -Überschuß vorhanden ist, der zum Vorliegen von nicht zu Aluminiumtitantitanat umgesetztem TiO_2 führt. Es hat sich auch gezeigt, daß die Qualität und Gleichmäßigkeit der fraglichen Sinterformkörper durch möglichst geringe Magnesiumoxidanteile oder Anteile anderer Verunreinigungen, wie sie zum Teil unvermeidbar entstehen, weiter verbessert werden können. Aufgrund der vorstehenden Erkenntnisse sieht die vorliegende Erfindung also zur Lösung der anstehenden Aufgabe, bei einem Sinterformkörper gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1, dessen kennzeichnende Merkmale vor.

Wenn auch im einzelnen noch nicht geklärt ist, worauf die überlegene Wirkung des erfundungsgemäßen Sinterformkörpers zurückzuführen ist, so hat sich doch bereits gezeigt, daß es auf die nachfolgenden Merkmale besonders ankommt: die Zusammensetzung der Ausgangsmischung aus hochreinen Stoffen, wozu auch ein Verzicht auf Kaolin, das als Komponente der Ausgangsmischung aus dem Stand der Technik bekannt ist, gehört, vorteilhaft wird ein Aluminiumoxid mit einer Reinheit von mindestens 99 % verwendet, das Vorliegen von max. 0,2 Gew.% Verunreinigungen wie z. B. Magnesiumoxid, das jedoch keinesfalls erforderlich ist und max. bis zu 0,1 Gew.% vorliegen kann, weil das Vorliegen in dieser Substanz in der Ausgangsmischung nicht immer auszuschalten ist, da es als Verunreinigung, z. B. als Mahlabrieb, unvermeidbar ist.

Eine ganz wesentliche Bedeutung kommt auch der homogenen Verteilung der TiO_2 -Phase im Sinterformkörper zu, denn es hat sich gezeigt, daß das Vorliegen einer homogen dispergierten TiO_2 -Phase unter Verwendung der erfundungsgemäßen Ausgangsmischung im Sinterformkörper zu einem weitestgehend rißfreien Politurgefüge führt. Dem Vorliegen eines weitestgehend rißfreien Politurgefüges kommt eine große Bedeutung zu, denn darauf ist die erhöhte Sicherheit der erfundungsgemäßen Sinterformkörper bei ihrer Verwendung im Produktionsbetrieb zurückzuführen.

Wichtig ist auch eine mittlere Korngröße der Aluminiumtitantitanatkörper von 5 bis 20 μm , vorzugsweise liegt dieser Wert sogar bei 8 bis 15 μm . Die mittlere Korngröße des Titanoxids ist noch geringer und liegt bei 0,5 bis 10 μm , ist aber auf jeden Fall geringer als die mittlere Korngröße der Aluminiumtitantitanatkörper. Aus der Praxis bekannte und dem Gattungsbegriff des Patentanspruches 1 entsprechende Sinterformkörper weisen demgegenüber eine Korngröße des Aluminiumtitantitanats von 1 bis 3 μm auf.

Der erfundungsgemäße Sinterformkörper setzt sich zusammen aus:

15 bis	35	Gew.%	TiO_2
60 bis	85	"	Al_2TiO_5 (Aluminiumtitantitanat)
bis zu	5	"	Al_2O_3
bis zu	17	"	Mullit
max.	0,2	Gew.%	Verunreinigungen,

wobei sich alle Gewichtsteile auf 100 Gew.% ergänzen.

Die Dichte des Sinterformkörpers liegt bei mindestens 3,0, kann aber im Gegensatz zu den bekannten Sinterformkörpern bis auf 3,6 g/cm^3 ansteigen. Vorzugsweise liegt die Dichte im Bereich von 3,3 bis 3,5 g/cm^3 . Die Biegebruchfestigkeit liegt bei mindestens 25 MPa, vorzugsweise im Bereich von 33 bis 47 MPa. Der E-Modul liegt bei 14000 bis 25000 MPa. Der Ausdehnungskoeffizient liegt im Temperaturbereich von 400 bis 800 Grad bei $1,5 \text{ bis } 3,0 \times 10^{-6} K^{-1}$ und damit wesentlich höher als bei den bekannten Sinterformkörpern gemäß der DE-AS 27 50 290. Die Wärmedämmung beträgt 1 - 3 W/mK.

Bei den durch die Unteransprüche gekennzeichneten weiteren vorteilhaften Ausführungsformen kommt insbesondere dem Herstellungsverfahren des erfundungsgemäßen Sinterformkörpers eine ganz besondere Bedeutung zu. Unter Verwendung einer Ausgangsmischung von hochreinen Stoffen, wobei das auch schon vorgeschlagene Kaolin ausdrücklich ausgeschlossen sein muß und die notwendige SiO_2 -Dotierung in Form von Quarz erfolgt, sowie das Vorliegen von weiteren Verunreinigungen nach Möglichkeit gänzlich auszuschließen ist, der maximale Gehalt an Verunreinigungen 0,2 Gew.% der Ausgangsmischung aber nicht übersteigen darf und hierbei max. 0,1 Gew.% Magnesiumoxid zulässig sind, wird durch Mischmahlung der Oxide auf eine D_{50} -Korngröße < 0,5 μm und durch Herstellung eines Schlickers unter Verwendung an sich bekannter Hilfsmittel aus der Schlickermasse ein Grünkörper hergestellt, der eine Dichte von mindestens 2,4 g/cm^3 aufweist. Das Sintern erfolgt bei Temperaturen von 1350 bis 1490 °C während einer Haltezeit von 1 bis 5 h.

Alternativ kann die Herstellung auch durch Formen und Pressen einer die erfundungsgemäße Zusammensetzung aufweisenden Pulvermischung erfolgen, die ein übliches Bindemittel enthält und durch Sprühwärmung erhalten wird. Die Sinterung erfolgt dabei wiederum im angegebenen Temperaturbereich und während der

angegebenen Haltezeit.

Nach dem Sinterprozeß wird der Sinterformkörper nach an sich bekannten Verfahren auf seine endgültige Form gebracht, z. B. durch Hartbearbeitung mit Diamantwerkzeugen. Ein besonders interessantes Einsatzgebiet für den erfundungsgemäßen Sinterformkörper liegt in seiner Verwendung zur Herstellung von aus Metall und Keramik bestehenden Verbundkörpern. Der Sinterformkörper ist dabei rohrartig hohl ausgebildet. Solche Verbundkörper sind beispielsweise Abgasleitungen in Verbrennungsmotoren, insbesondere im Verbrennungsraumbereich. Von besonderem Vorteil ist es dabei, wenn der Sinterformkörper in jedem Querschnitt rund bzw. oval ist, eine konkave Form vermieden wird und alle Kanten verrundet sind. Vorzugsweise liegt die Wandstärke zwischen 2 und 6 mm, ganz besonders bevorzugt ist eine Wandstärke von 3 bis 4 mm.

10 Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erklärung der Erfahrung:

Beispiel 1:

Eine Ausgangsmischung aus:

15	49 Gew.%	Al_2O_3
	47 "	TiO_2
	4 "	Quarz (SiO_2)

20 wird in Wasser dispergiert und der Schlicker auf eine D_{50} -Teilchengröße $< 0,5 \mu\text{m}$ gemahlen. Nach Zusatz eines üblichen temporären Bindemittels wird die Mischung sprühgetrocknet und daraus durch Pressen bei einem Druck von 1000 bar ein Grünkörper geformt. Das Bindemittel wird bei 300°C ausgeheizt und der Grünkörper anschließend bei 1430°C während 3 h gesintert. Am Sinterformkörper werden folgende Werte gemessen:

Dichte: $3,43 \text{ g/cm}^3$

25 Biegebruchfestigkeit σ_B : 38 MPa

Elastizitätsmodul: 18000 MPa

thermischer Ausdehnungskoeffizient α im Temperaturbereich von 400 bis 800°C :

$2,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

30 Der Sinterformkörper setzt sich zusammen aus:

35	68 Gew.%	Al_2TiO_5
	18 "	TiO_2
	1 "	Al_2O_3
	Rest	Mullit

Beispiel 2:

Ein wässriger Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.% und einer Teilchengröße nach dem Mahlprozeß von $D_{50} < 0,5 \mu\text{m}$ und folgender Zusammensetzung wird hergestellt:

40	48,5 Gew.%	Al_2O_3
	48,5 "	TiO_2
	3 "	Quarz (SiO_2)

45 Durch Gießen wird aus dem Schlicker ein hohler rohrartiger Körper geformt und dieser Grünkörper bei 1440°C während einer Haltezeit von 2,5 h gesintert.

Am Sinterformkörper werden folgende Werte gemessen:

50	Dichte: $3,4 \text{ g/cm}^3$
	Biegebruchfestigkeit σ_B : 36 MPa
	Elastizitätsmodul: 15000 MPa
	thermischer Ausdehnungskoeffizient α im Temperaturbereich von 400 bis 800°C :
	$2,1 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$

Der Sinterformkörper setzt sich zusammen aus:

72	Gew.%	Al_2TiO_5
18	"	TiO_2
5	"	Al_2O_3
Rest		Mullit

Die nachfolgenden Figuren zeigen:

- 10 Fig. 1 die natürliche - unbehandelte - Oberfläche eines Sinterformkörpers nach der Erfindung,
Fig. 2 die natürliche - unbehandelte - Oberfläche bei einem handelsüblichen Sinterformkörper,
Fig. 3 das Politurgefüge des Sinterformkörpers nach Fig. 1,
Fig. 4 das Politurgefüge des Sinterformkörpers nach Fig. 2.

15 Der Vergleich der Figuren 1 und 2 zeigt das wesentlich gröbere Korn des erfindungsgemäßen Sinterformkörpers.

Der Vergleich der Figuren 3 und 4 zeigt für den erfindungsgemäßen Sinterformkörper ein rißfreies Politurgefüge mit homogener TiO_2 -Verteilung, wohingegen Fig. 4 im Politurgefüge ein Rißnetz zeigt.

20

PATENTANSPRÜCHE

25

30 1. Sinterformkörper auf Basis von Aluminiumtitanat, hergestellt aus einer Ausgangsmischung, die neben einer SiO_2 -Verbindung die Oxide des Aluminiums und Titans enthält, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung der Ausgangsmischung von:

mehr als 46 Gew.% TiO_2 ,
bis zu 49,5 Gew.% Al_2O_3 ,
3 bis 5 Gew.% Quarz (SiO_2),
weniger als 0,2 Gew.% Verunreinigungen,

wobei Al_2O_3 und TiO_2 im Gewichtsverhältnis 1 : 0,95 bis 1 : 1,05 vorliegen und sich alle Gewichtsteile auf 100 Gewichtsprozent ergänzen.

40 2. Sinterformkörper nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung des Sinterformkörpers aus:

15 bis 35 Gew.% TiO_2 ,
60 bis 85 " Al_2TiO_5 (Aluminiumtitanat),
45 bis zu 5 " Al_2O_3 ,
max. 0,2 Gew.% Verunreinigungen
und bis zu 17 Gew.% Mullit,

wobei sich alle Gewichtsteile auf 100 Gew.% ergänzen.

50 3. Sinterformkörper nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch eine Dichte von 3,0 bis 3,6 g/cm³.

55 4. Sinterformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein Politurgefüge mit einer homogenen Verteilung der TiO_2 -Phase.

5. Sinterformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α von 1,5 bis $3,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Bereich von 400 bis 800 °C.

6. Sinterformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße des Aluminiumtitanats bei 5 bis 20 µm liegt.

5 7. Verfahren zur Herstellung eines Sinterformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ausgangsmischung, bestehend aus

mehr als 46 Gew.% TiO₂,
bis zu 49,5 Gew.% Al₂O₃,
3 bis 5 Gew.% Quarz (SiO₂),

10 weniger als 0,2 Gew.% Verunreinigungen,

wobei sich alle Gewichtsteile auf 100 Gew.% ergänzen,
naß auf eine D₅₀-Teilchengröße < 0,5 µm gemahlen wird, aus dem entstandenen Schlicker ein Grünkörper
geformt wird, der nach dem Trocknen eine Gründichte von mindestens 2,4 g/cm³ aufweist, und dieser Grünkörper
15 während einer Haltezeit von 1 bis 5 h bei einer Temperatur von 1350 bis 1490 °C gesintert wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines Sinterformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ausgangsmischung, bestehend aus

20 mehr als 46 Gew.% TiO₂,
bis zu 49,5 Gew.% Al₂O₃,
3 bis 5 Gew.% Quarz (SiO₂),
weniger als 0,2 Gew.% Verunreinigungen,

25 wobei sich alle Gewichtsteile auf 100 Gew.% ergänzen,
naß auf eine D₅₀-Teilchengröße < 0,5 µm gemahlen wird, der entstehende Schlicker mit Bindemittel versetzt und
sprühgetrocknet wird und aus der entstandenen Pulvermischung ein Grünkörper gepreßt wird, der eine Gründichte
von mindestens 2,4 g/cm³ aufweist und dieser Grünkörper während einer Haltezeit von 1 bis 5 h bei einer
Temperatur von 1350 bis 1490 °C gesintert wird.

30 9. Verwendung eines Sinterformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines hohlen rohrartigen Metall-Keramikverbundkörpers in der Abgasleitung eines Verbrennungsmotors.

35

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

Ausgegeben

27. 1.1992

Int. Cl.⁵: C04B 35/46

Blatt 1

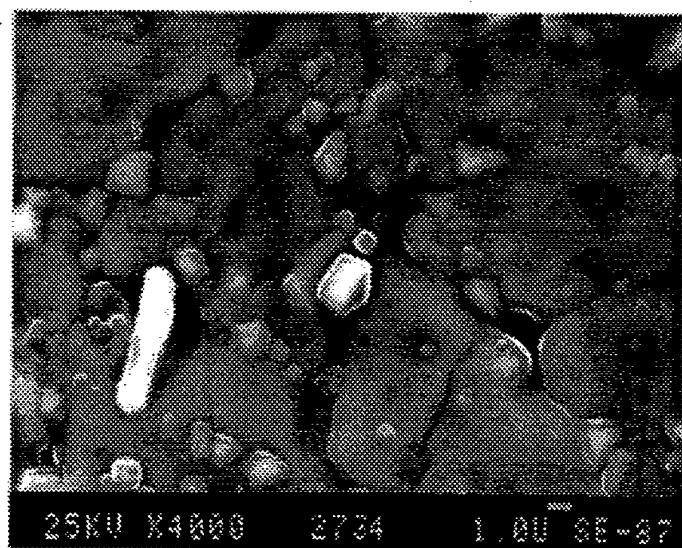


Fig. 1

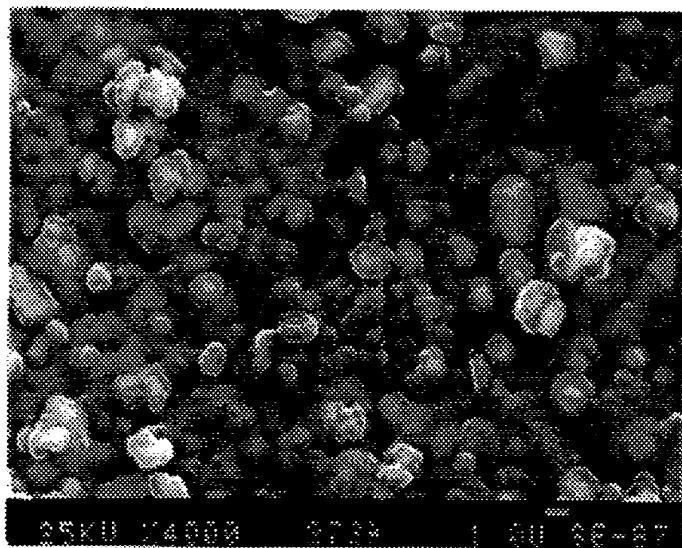


Fig. 2

Ausgegeben

27. 1.1992

Int. Cl.⁵: C04B 35/46

Blatt 2

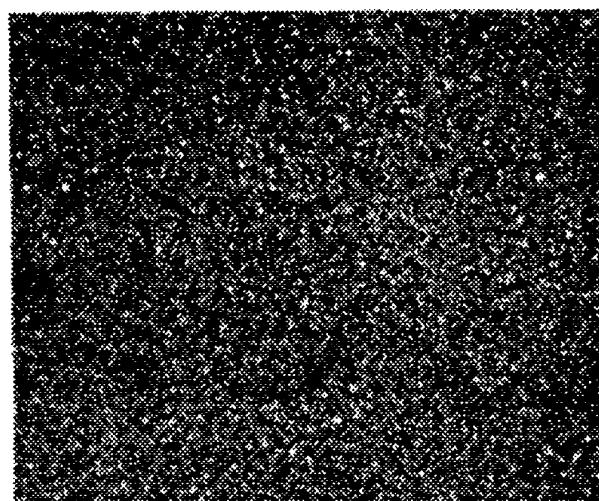


Fig. 3

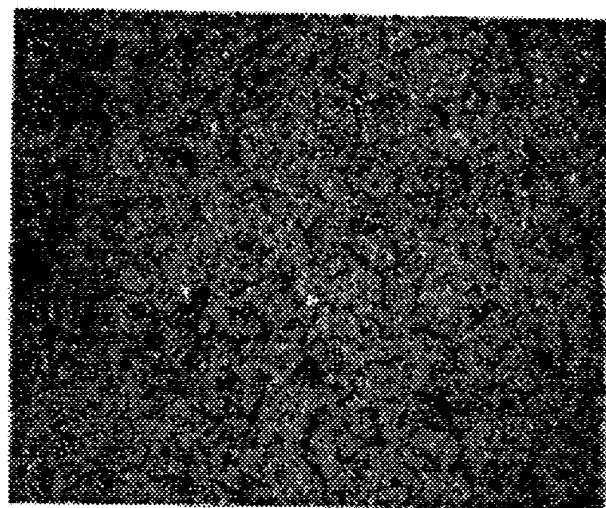


Fig. 4