



(10) **DE 10 2011 107 827 A1** 2013.01.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 107 827.8**

(22) Anmeldetag: **01.07.2011**

(43) Offenlegungstag: **03.01.2013**

(51) Int Cl.: **C04B 38/04 (2011.01)**
C04B 35/484 (2011.01)

(71) Anmelder:
Universität Bayreuth, 95447, Bayreuth, DE

(74) Vertreter:
**FDST Patentanwälte Freier Dörr Stammler
Tschirwitz, 90411, Nürnberg, DE**

(72) Erfinder:
**Konrad, Christian, Dipl.-Ing., 95689, Fuchsmühl,
DE; Völkl, Rainer, Dr.-Ing., 95447, Bayreuth, DE;
Glatzel, Uwe, Prof. Dr.-Ing., 95445, Bayreuth, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 197 14 365 A1

**B. Kloss, M. Wenderoth, U. Glatzel,† and R.
Völkl: Fast Internal Oxidation of Ni–Zr–Y Alloys.
In: Oxidation of Metals, Vol. 61, Nos. 3/4, April
2004 (© 2004), 2004, 239-251.**

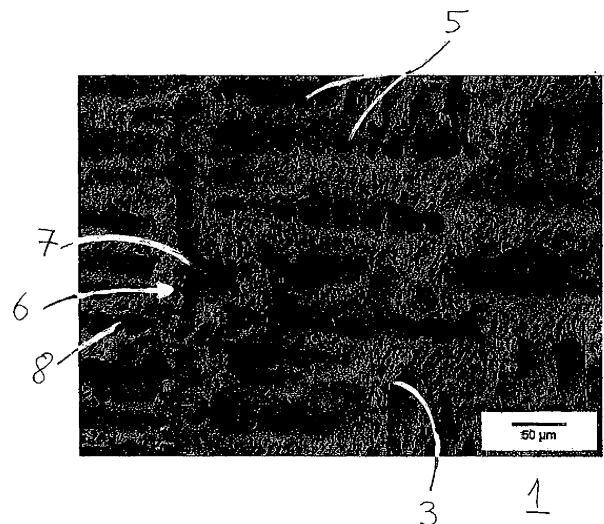
**P. BRONSTED, O. TOFTSORENSEN:
Preparation of dispersion-hardened. In:
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 13 (1978)
1224-1228, 1978, 1224-1228.**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik**

(57) Zusammenfassung: Es werden ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik (1) aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid sowie eine entsprechend hergestellte Keramik (1) angegeben. Dabei wird Zirkon, Cer und/oder Hafnium gemeinsam mit wenigstens einem edleren Metall und mit wenigstens einem sauerstoffaffinen Element zu einer Schmelze aufgeschmolzen, die Schmelze unter Erstarrung abgekühlt, die erstarrte Schmelze einer inneren Oxidation unterzogen, wobei Zirkon, Cer und/oder Hafnium sowie das mindestens eine sauerstoffaffine Element oxidieren, und anschließend das edlere Metall herausgelöst, so dass die poröse Keramik verbleibt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid. Eine solche poröse Keramik hat besondere Eigenschaften, wie eine hohe Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit, eine große Mikroriss-Stabilität und Biostabilität wie -verträglichkeit, die sie für besondere Einsatzgebiete präferieren. Eine poröse Keramik findet beispielsweise Einsatz als technische Keramik für Bauteile und Komponenten, in der Medizin als Prothese, als Trägergerüst für das Einwachsen von Knochenmaterial oder als Zahnimplantat, in der Umwelt- und Verfahrenstechnik als Katalysatorträger, als Filtermaterial sowie als elektrisches und thermisches Isolationsmaterial.

[0002] Derzeit bekannte Verfahren zur Herstellung einer porösen Zirkonoxid-Keramik beruhen in den meisten Fällen auf der Verwendung eines keramischen Ausgangsmaterials. Um eine definierte Porosität herzustellen, werden insbesondere Porenbildner verwendet, die bei der Sinter Temperatur restlos ausbrennen. Darunter fallen z. B. natürliche Stoffe wie Stärke und Zellulose oder künstliche Stoffe wie Polymere, die z. B. im Foliengießprozess verwendet werden. Beispielfhaft sei hier auf Hirschfeld D. A., Li T. K., Liu D. M.; Processing of Porous Oxide Ceramics; Key Engineering Materials; Vol. 115; 1996, auf Martha Boaro, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte; Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86; 2003 oder auf Maria P. Albano, Luis A. Genova, Liliana B. Garrido, Kevin Plucknett; Processing of porous yttristabilized zirconia by tape-casting; Ceramics International; Vol. 34; 2008 verwiesen. Weiter ist es aus Hyuk Kim, Calvin da Rosa, Maria Boaro, John M. Vohs, Raymond J. Gorte; Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet; J. Am. Ceram. Soc., 85; 2002 bekannt, ein Oxidpulver als Porenbildner zu verwenden, das im Anschluss an den Sinterprozess reduziert und aus dem Bauteil herausgelöst wird. Bei diesen Verfahren wird insbesondere eine multimodale Porengrößenverteilung erreicht, in dem Porenbildner unterschiedlicher Größe verwendet werden.

[0003] Eine weitere Möglichkeit, eine poröse Zirkonoxidkeramik herzustellen, ist aus C. R. Rambo, J. Cac and H. Sieber; Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics; Materials Chemistry and Physics; 2004 bekannt. Nach dem dort beschriebenen Sol-Gel-Verfahren wird eine Vorform, die z. B. Holz ist, mit einer zirkonhaltigen Lösung getränkt, pyrolysiert und bei einer Temperatur bis zu 1550°C gebrannt, wobei die Vorform ausbrennt und nur das Oxidgerüst stehen bleibt. In der US 4,203,772 wird die Herstellung einer porösen Zirkonoxidkeramik

beschrieben, wobei die Porosität durch den Einsatz von Zirkoniumhydroxid erreicht wird.

[0004] Bei den beschriebenen Verfahren werden relativ hohe Temperaturen zum Sintern des Zirkonoxids benötigt. Weiter ist das Erreichen einer definierten Porosität mit den beschriebenen Verfahren nicht ausreichend beherrschbar. So kann es unerwünschterweise zu einer teilweise geschlossenen Porosität kommen, da unter Umständen die Verteilung der Oxidpartikel nicht homogen ist. Dies ist für die Infiltrierung bei der Herstellung von Katalysatoren und insbesondere für den Einsatz als Filtermaterial nachteilig.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid zu finden, welches insbesondere die Nachteile eines Sinterverfahrens vermeidet.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass Zirkon-, Cer- und/oder Hafnium gemeinsam mit wenigstens einem edleren Metall und mit wenigstens einem sauerstoffaffinen Element zu einer Schmelze aufgeschmolzen wird, die Schmelze unter Erstarrung abgekühlt wird, die erstarrte Schmelze einer inneren Oxidation unterzogen wird, wobei Zirkon, Cer und/oder Hafnium sowie das mindestens eine sauerstoffaffine Element oxidieren, und abschließend das edlere Metall herausgelöst wird, so dass die poröse Keramik verbleibt.

[0007] Die Erfindung geht dabei in einem ersten Schritt von der Überlegung aus, aufgrund der aufgezeigten Nachteile möglichst auf einen Sintervorgang zur Herstellung einer porösen Keramik zu verzichten. In einem zweiten Schritt erkennt die Erfindung, dass dies gelingt, indem nicht mehr keramische Ausgangsmaterialien zur Herstellung eingesetzt werden. Vielmehr geschieht die Herstellung nunmehr schmelzmetallurgisch, wobei metallische Ausgangsmaterialien einschließlich des sauerstoffaffinen Zusatzes aufgeschmolzen werden. Die Schmelze wird anschließend unter Erstarrung abgekühlt.

[0008] Zur Überführung der erstarrten Schmelze in einen keramischen Werkstoff greift die Erfindung dann auf das Prinzip der inneren Oxidation zurück. Die innere Oxidation tritt grundsätzlich auf, wenn innerhalb einer Legierung zwei oder mehrere Elemente vorhanden sind, die stark unterschiedliche Neigungen zur Oxidation besitzen. Jedem dieser Elemente kann ein von der Temperatur abhängiger Sauerstoffpartialdruck (oder Sauerstoffaktivität) zugeordnet werden, ab dem das Element oxidiert. Ist der Sauerstoffpartialdruck in einer gasförmigen Umgebung geringer als der Gleichgewichtspartialdruck, bzw. ist die Sauerstoffaktivität in einer festen Lösung unterhalb der Gleichgewichtsaktivität, wird das betrachte-

te Element nicht oxidiert. Stellt man den Sauerstoffpartialdruck bei der Wärmebehandlung einer Legierung so ein, dass es für das unedle Metall bereits möglich ist, zu oxidieren, für das edlere Metall jedoch noch nicht, wird eine ausschließliche Oxidation des unedlen Metalls, insbesondere auch im Werkstoffinneren, hervorgerufen. Unter Beachtung der Oxidationskinetik der edleren und der unedleren Metalle lässt sich eine ausschließliche Oxidation der unedleren Metalle auch bewirken, wenn der Sauerstoffpartialdruck oberhalb des Gleichgewichtspartialdruckes des edelsten Legierungselements liegt.

[0009] Das Verfahren der inneren Oxidation wird bislang angewendet, um mittels feinverteilten Oxiden dispersionsverfestigte Legierungen, sogenannte ODS-Legierungen, herzustellen. So ist die Herstellung einer dispersionsverfestigten Kupfer-Legierung durch innere Oxidation aus P. Bronsted, O. Toftsoresen; Preparation of dispersion-hardened copper by internal Oxidation; Journal of Materials Science; Vol. 13; 1978 bekannt. Weiter ist in der DE 19 714 365 A1 die Herstellung von dispersionsverfestigten Platin-Legierungen beschrieben. Dazu wird Platin mit Zusätzen bis zu 1 Gew.-% an Zirkon, Yttrium oder Cer schmelzmetallurgisch hergestellt und anschließend inneroxidiert, wobei fein verteilte Oxide im Werkstück erhalten werden.

[0010] Die Leistung der Erfindung besteht darin, das Prinzip der inneren Oxidation nunmehr zur Herstellung einer porösen Keramik heranzuziehen. Dazu überwindet die Erfindung das Problem, dass die innere Oxidation ein von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs abhängiger Prozess ist. Innere Bereiche eines Metalls oder einer Legierung werden insofern nur langsam und in der Regel unvollständig oxidiert, da Sauerstoff von außen in das Volumen eindringen muss. Daher werden zur Herstellung dispersionsverfestigter Werkstoffe vorrangig dünne Materialschichten wie Bleche oder dergleichen behandelt. Zur Überwindung dieses Problems greift die Erfindung auf die im Zusammenhang mit dispersionsverfestigten Werkstoffen aufgefundene Erkenntnis zurück, dass sauerstoffaffine Zusätze in der Lage sind, den Prozess der inneren Oxidation zu beschleunigen, wie dies in B. Kloss et. al., Fast internal Oxidation of Ni-Zr-Y alloys at low Oxygen Pressure, Oxid Met, Vol. 61, Nos. 3/4, April 2004 beschrieben ist.

[0011] Wird der Schmelze neben einem unedlen Metall wie Zirkon, Cer oder Hafnium und einem hierzu edleren Metall ein solcher sauerstoffaffiner Zusatz beigemengt, so beschleunigt dies nicht nur die innere Oxidation der erstarrten Schmelze, so dass eine vollständige Oxidation des unedleren Metalls erreicht werden kann, sondern führt auch zu einer porösen zusammenhängenden Oxidkeramik innerhalb der verbleibenden Matrix des edleren Metalls. Wird abschließend das edlere Metall herausgelöst, so ver-

bleibt diese zusammenhängende Struktur als die hergestellte poröse Oxidkeramik. Neben dem unedlen Metall wird bei der inneren Oxidation auch der sauerstoffaffine Zusatz oxidiert. Der sauerstoffaffine Zusatz ist somit Bestandteil der fertigen Keramik.

[0012] Der Sauerstoffpartialdruck während der inneren Oxidation ist hierbei insbesondere größer als der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck der beiden unedlen Elemente gewählt. Ist er gleichzeitig kleiner als der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck des edlen Elements, kommt es zu keiner äußeren Oxidation des edlen Elements. Ist er höher gewählt, wird das edle Element ebenfalls oxidiert. In diesem Fall wird diese Oxidschicht vor dem Lösen der metallischen Matrix bevorzugt mechanisch entfernt. Die Zeiten für die innere Oxidation bewegen sich hierbei grob zwischen 1 und 100 Stunden für eine Materialdicke von einem Millimeter.

[0013] Eine Oxidation in Lösung ist grundsätzlich möglich. Sie wird jedoch technisch nicht bevorzugt, da die Diffusionsgeschwindigkeit für Sauerstoff bei den in Lösung erreichbaren Temperaturen nicht ausreicht, um rasch genug ins Werkstoffinnere vorzudringen.

[0014] Vorliegend sind die unedlen Metalle Zirkon, Cer und Hafnium. Gegenüber Zirkon, Cer oder Hafnium edlere Metalle können entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe ausgewählt werden.

[0015] Die Porengröße der keramischen Struktur lässt sich bei dem beschriebenen Verfahren einfach und definiert durch die Zusammensetzung der Ausgangsschmelze sowie durch die Prozessführung beim Erstarren der Schmelze beeinflussen. Ausgehend von einer Schmelze aus Zirkon, Cer und/oder Hafnium mit dem weiteren edleren Metall erstarrt beim Abkühlen niedriglegierter Metalle primär das edlere Metall. Beim weiteren Abkühlen erstarrt die Restschmelze in einer meist eutektischen Reaktion und bildet sekundär Teilchen aus edlem Metall und intermetallische Phasen. In der erstarrten Schmelze liegt somit eine inhomogene Verteilung der edleren und der unedleren Metalle vor. Durch die Struktur des ausgefallenen reinen edleren Metalls werden Grobporen vorgegeben. Dort findet keine innere Oxidation statt. Die Grobporen werden umso kleiner, je rascher der Abkühlprozess stattfindet. Die Porengröße bewegt sich hierbei in einem Bereich zwischen 2 µm und 50 µm. Durch die sekundären Teilchen aus edlem Metall werden Feinporen hervorgerufen, deren Porengröße im Bereich zwischen 1 und 2 µm liegt. Durch die Abkühlungsgeschwindigkeit kann die Größe dieser ersten beiden Porenarten eingestellt werden. Durch die innere Oxidation der intermetallischen Phasen wird tertiär edles Metall ausgeschieden wodurch Kleinstporen definiert werden, deren Porengröße in einem Bereich unterhalb 1 µm liegt.

[0016] Je nach Zusammensetzung und Abkühlungsgeschwindigkeit lässt sich somit prozessgesteuert eine poröse Keramik erzielen, die Grob-, Fein- und Kleinstporen aufweist, und insbesondere eine multimodale Poreriverteilung aufweist. Durch entsprechende Prozessführung kann eine poröse Keramik im Wesentlichen auch nur mit einer oder zwei dieser Porenarten hergestellt werden.

[0017] Bevorzugt werden die Ausgangsmaterialien unter Vakuum oder unter Schutzgas erschmolzen, um so die Oxidation der sauerstoffaffinen Elemente während des Schmelzvorgangs zu minimieren.

[0018] Gemäß einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung ist das zu Zirkon, Cer oder Hafnium edlere Metall ausgewählt aus der Gruppe, die Nickel, Eisen, Kobalt und Kupfer enthält. Diese Metalle sind relativ preiswert verfügbar und lassen sich zudem chemisch, beispielsweise durch eine Säurebehandlung aus dem inneroxidierten Werkstück herauslösen.

[0019] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das sauerstoffaffine Element ausgewählt aus der Gruppe, die Magnesium, Calcium, Scandium, Titan, Thorium, Yttrium oder die Lanthanoide enthält. Aus den Lanthanoiden sind bevorzugt Cer, Gadolinium oder Ytterbium ausgewählt. Es hat sich gezeigt, dass diese hoch sauerstoffaffinen Elemente in der Lage sind, die innere Oxidation einer Zirkon, Cer und/oder Hafnium enthaltenden Legierung wesentlich zu beschleunigen.

[0020] Für das Herauslösen des edleren Metalls kann dieses beispielsweise galvanisch gelöst werden. Bevorzugt wird das edlere Metall chemisch, insbesondere mittels einer Säurebehandlung, herausgelöst. Hierzu eignet sich beispielsweise Salz-, Fluß- oder Salpetersäure. Eine derartige Säurebehandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20°C und 70°C durchgeführt und kann durch Druck unterstützt werden.

[0021] Die poröse Keramik wird vorteilhafterweise mit einem Anteil an Zirkon, Cer und/oder Hafnium zwischen 2 Gew.-% und 50 Gew.-% hergestellt. Der Anteil an Zirkon, Cer und/oder Hafnium wird hierbei entsprechend dem gewünschten Porenvolumengehalt der porösen Keramik gewählt. Je größer der Gesamtanteil an Zirkon, Cer und/oder Hafnium gewählt ist, desto geringer ist der Porenvolumenanteil in der fertigen Keramik, da die Matrix des verbleibenden edleren Metalls herausgelöst wird.

[0022] Bevorzugt wird die poröse Keramik mit einem Gesamtanteil des sauerstoffaffinen Elements zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% hergestellt. Die angegebenen Gewichtsanteile führen insbesondere mit den vorteilhaft angegebenen Elementen bereits

zu einer beträchtlichen Beschleunigung der Oxidationskinetik.

[0023] In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung wird die poröse Keramik mit einem Gewichtsverhältnis von Zirkon, Cer und/oder Hafnium zur Summe der sauerstoffaffinen Elemente zwischen 40:1 und 1:1, insbesondere zwischen 5:1 und 10:1 hergestellt. Es hat sich herausgestellt, dass die Geschwindigkeit der inneren Oxidation bei einem derartigen Gewichtsverhältnis des Zirkons, des Cers und/oder des Hafniums gegenüber dem sauerstoffaffinen Element stark erhöht ist. Im Bereich zwischen 5:1 und 10:1 wird ein Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit erreicht.

[0024] Die hergestellte Schmelze wird bevorzugt abgegossen. Die Schmelze kann dazu sowohl in metallische Kokillen, insbesondere durch Strangguß, als auch in keramische Formschalen, z. B. nach dem Feingußverfahren, abgegossen werden. Hieraus ergibt sich ein weiterer Vorteil der Erfindung gegenüber einem Sinterverfahren. Im Feingußverfahren können auch komplizierte Geometrien bereits beim Urformen realisiert werden, die später auch das fertige keramische Bauteil besitzt. Zudem ist es möglich, die abgegossenen und erstarrten Schmelzen spanend zu bearbeiten. Wie aus schmelzmetallurgischen Verfahren allgemein bekannt, lässt sich auch durch die Abgussbedingungen das Gefüge des fertigen Legierungswerkstoffs beeinflussen. Neben der Legierungszusammensetzung und der Prozessführung beim Abkühlen stellt somit die Prozessführung beim Abguss eine weitere Möglichkeit dar, um die Größe und die Verteilung der Poren in der fertigen Keramik einzustellen.

[0025] In einer alternativen vorteilhaften Ausgestaltung wird die Schmelze unter Abkühlung zu einem Pulver verdüst. Hierdurch lassen sich metallische Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1 µm und 100 µm herstellen. Durch die nachfolgende innere Oxidation und Herauslösen des edleren Metalls werden poröse keramische Pulverpartikel geschaffen.

[0026] Vorteilhaft wird die innere Oxidation bei einer Temperatur zwischen 400°C und 1400°C durchgeführt, wobei die Schmelztemperatur nicht überschritten wird. Die Wärmebehandlung der erstarrten Schmelze zur inneren Oxidation erfolgt bevorzugt in einer oxidierenden Atmosphäre, insbesondere an Luft oder in Sauerstoff. Über die Temperaturführung wird die Größe der Oxidpartikel und somit die Größe der kleinsten Poren eingestellt. Die für die innere Oxidation erforderliche Wärmebehandlungsdauer ist abhängig von der Oxidationstemperatur und Zusammensetzung der Legierung. Die Parameter sind möglichst so einzustellen, dass eine vollständige innere Oxidation erreicht ist. Eigene Untersuchungen haben hierbei ergeben, dass Oxidationsraten bis zu 1 mm/h erreicht werden.

[0027] Grundsätzlich kann die Festigkeit der porösen Struktur durch ein abschließendes Sintern noch erhöht werden. Im Sinne der Erfindung sei jedoch betont, dass ein Sintervorgang für die Erfindung als solche nicht notwendig ist. Die Erfindung schließt jedoch nicht aus, die fertige poröse Keramik zusätzlich zu sintern.

[0028] Die eingangs gestellte Aufgabe wird auch durch eine poröse Keramik aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid gelöst, welche insbesondere gemäß dem vorgenannten Verfahren hergestellt ist. Eine derartige poröse Keramik zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die keramischen Partikel, also die Oxide des Zirkons, Cers und/oder Hafniums, von fadenförmiger Gestalt sind. Diese fadenförmige Struktur der keramischen Partikel resultiert aus dem diffusionskontrollierten Prozess der inneren Oxidation. Es hat sich gezeigt, dass das Verhältnis der Länge der keramischen Partikel zu ihrer Breite in der porösen Keramik größer als 1:10 ist.

[0029] Die hergestellte poröse Keramik ist in einer vorteilhaften Ausgestaltung werter dadurch gekennzeichnet, dass eine dendritische Struktur der Poren umfasst ist. Eine solche dendritische Struktur, also eine baumartige Struktur mit zusammenhängender Verästelung, wird durch das Erstarrungsverhalten der Legierung hervorgerufen. Während des Abkühlens bilden sich erste Keime des erstarrten Metalls bzw. der erstarrten Legierung, an denen die weitere Erstarrung fortschreitet. Da am Ende des Verfahrens zur Herstellung der porösen Keramik das edlere Metall herausgelöst wird, bilden die Poren die Negativstruktur des erstarrten edleren Metalls ab. Diese Struktur weist die kennzeichnende dendritische Form auf.

[0030] Die Erfindung zeichnet sich insgesamt aus durch vergleichsweise niedrige Prozesstemperaturen (wenn von der erstarrten Schmelze ausgegangen wird), durch die Möglichkeit einer einfachen Beeinflussung der Porengrößen durch die Prozessführung während des Erstarrens, des Abgießens und der oxidierenden Wärmebehandlung, durch eine direkte Geometriebeeinflussung des Werkstücks durch Abgießen der Schmelze in die gewünschte Endkontur und durch die Möglichkeit einer spanenden Bearbeitung des Bauteils. Letzteres ist auch noch nach der inneren Oxidation möglich.

[0031] Die poröse Keramik zeichnet sich weiter durch eine homogene offene Porosität aus, da die metallische Matrix, die herausgelöst wird, vorher durchgängig war. Die gestreckten keramischen Partikel fördern den Zusammenhalt der Keramik und führen gegebenenfalls zu einer höheren Schadenstoleranz. Die höhere spezifische Oberfläche der gestreckten keramischen Partikel verbessert die katalytischen Eigenschaften, wenn die Keramik als Ka-

talysatorträger eingesetzt wird. Die Schmelzlegierung kann auch als Beschichtung eingesetzt werden. Nach vollständig abgelaufenem Prozess lassen sich nach dem angegebenen Verfahren poröse keramische Schichten applizieren.

[0032] Anhand einer Figur wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Die einzige [Fig. 1](#) zeigt hierbei die Oberfläche einer gemäß dem vorbeschriebenen Verfahren hergestellten porösen Zirkon-Yttrium-Oxidkeramik **1**. Dazu wurde eine Schmelze einer Ni-8Zr-0,2Y-Legierung (die Werte bezeichnen dabei in der Nickellegierung **8** Atomprozent Zirkon und 0,2 Atomprozent Yttrium) durch Aufschmelzen von Stücken bei einer Temperatur von 1500°C hergestellt. Die Schmelze wurde abschließend in eine auf 1300°C vorgeheizte keramische Formschale zu Stäben mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von etwa 15 mm abgegossen und passiv unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt. Von den erstarrten Stäben wurden Scheiben mit einer jeweiligen Dicke von einigen mm abgetrennt. Die Scheiben wurden zwischen 8 und 12 Stunden unter Luft und Normaldruck bei einer Temperatur von 1100°C einer inneren Oxidation unterzogen. Danach wurde die äußere Oxidschicht mechanisch entfernt und abschließend aus den Scheiben zur Ausbildung der porösen Keramik Nickel chemisch herausgelöst. Dazu wurden die Scheiben bei einer Temperatur von 70°C für etwa 8 bis 12 Stunden in eine 65% ige Salpetersäure gelegt.

[0033] Aus der Struktur der porösen Zirkon-Yttrium-Oxidkeramik **1** wird deren Aufbau deutlich ersichtlich. Man erkennt zunächst eine Vielzahl an zusammenhängenden keramischen Partikeln **3**, die jeweils eine fadenförmige, langgestreckte Gestalt aufweisen. Die sich insgesamt ergebende Struktur aus diesen fadenförmigen keramischen Partikeln **3** wird durch Poren **5** in alle Raumrichtungen durchsetzt. Deutlich erkennbar sind die Grobporen, die eine dendritische Struktur **6** aufweisen. Eine solche dendritische Struktur **6** zeichnet sich durch einen Stamm **7** aus, von dem mehrere Äste **8** abzweigen. Der Durchmesser der Grobporen ist größer als 10 µm.

Bezugszeichenliste

- 1** Poröse Keramik
- 3** Keramische Partikel
- 5** Poren
- 6** Dendritische Struktur
- 7** Stamm
- 8** Äste

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4203772 [0003]
- DE 19714365 A1 [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Hirschfeld D. A., Li T. K., Liu D. M.; Processing of Porous Oxide Ceramics; Key Engineering Materials; Vol. 115; 1996 [0002]
- Martha Boaro, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte; Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86; 2003 [0002]
- Maria P. Albano, Luis A. Genova, Liliana B. Garrido, Kevin Plucknett; Processing of porous yttrium-stabilized zirconia by tape-casting; Ceramics International; Vol. 34; 2008 [0002]
- Hyuk Kim, Calvin da Rosa, Maria Boaro, John M. Vohs, Raymond J. Gorte; Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet; J. Am. Ceram. Soc., 85; 2002 [0002]
- C. R. Rambo, J. Cac and H. Sieber; Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics; Materials Chemistry and Physics; 2004 [0003]
- P. Bronsted, O. Toftsoresen; Preparation of dispersion-hardened copper by internal Oxidation; Journal of Materials Science; Vol. 13; 1978 [0009]
- B. Kloss et. al., Fast internal Oxidation of Ni-Zr-Y alloys at low Oxygen Pressure, Oxid Met, Vol. 61, Nos. 3/4, April 2004 [0010]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik (1) aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid, wobei Zirkon, Cer und/oder Hafnium gemeinsam mit wenigstens einem edleren Metall und mit wenigstens einem sauerstoffaffinen Element zu einer Schmelze aufgeschmolzen wird, die Schmelze unter Erstarrung abgekühlt wird, die erstarrte Schmelze einer inneren Oxidation unterzogen wird, wobei Zirkon, Cer und/oder Hafnium sowie das mindestens eine sauerstoffaffine Element oxidieren, und abschließend das edlere Metall herausgelöst wird, so dass die poröse Keramik (1) verbleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das edlere Metall ausgewählt ist aus der Gruppe, die Nickel, Eisen, Kobalt und Kupfer enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das sauerstoffaffine Element ausgewählt ist aus der Gruppe, die Magnesium, Calcium, Scandium, Titan, Thorium, Yttrium und die Lanthanoide enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei unter Vakuum oder unter Schutzgas aufgeschmolzen wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das edlere Metall mittels einer Säure herausgelöst wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die poröse Keramik (1) mit einem Anteil an Zirkon, Cer und/oder Hafnium zwischen 2 Gew.-% und 50 Gew.-% hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die poröse Keramik (1) mit einem Anteil an sauerstoffaffinen Elementen zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% hergestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die poröse Keramik (1) mit einem Gewichtsverhältnis von Zirkon, Cer und/oder Hafnium zur Summe der sauerstoffaffinen Elemente zwischen 40:1 und 1:1, insbesondere zwischen 5:1 und 10:1, hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schmelze zur Erstarrung abgegossen wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erstarrte Schmelze spanend bearbeitet wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die innere Oxidation in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur zwi-

schen 400°C und 1400°C durchgeführt wird, wobei die Schmelztemperatur nicht überschritten wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei nach dem Herauslösen des edleren Metalls gesintert wird.

13. Poröse Keramik (1) aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die keramischen Partikel (3) fadenförmig sind.

14. Poröse Keramik (1) nach Anspruch 13, wobei eine dendritische Struktur (6) der Poren (5) umfasst ist.

15. Poröse Keramik (1) nach Anspruch 13, wobei das Verhältnis der Länge der keramischen Partikel (3) zu ihrer Breite größer als 1:10 ist.

16. Verwendung einer porösen Keramik (1) aus Zirkon-, Cer- und/oder Hafniumoxid gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, die insbesondere nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt ist, als Beschichtung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

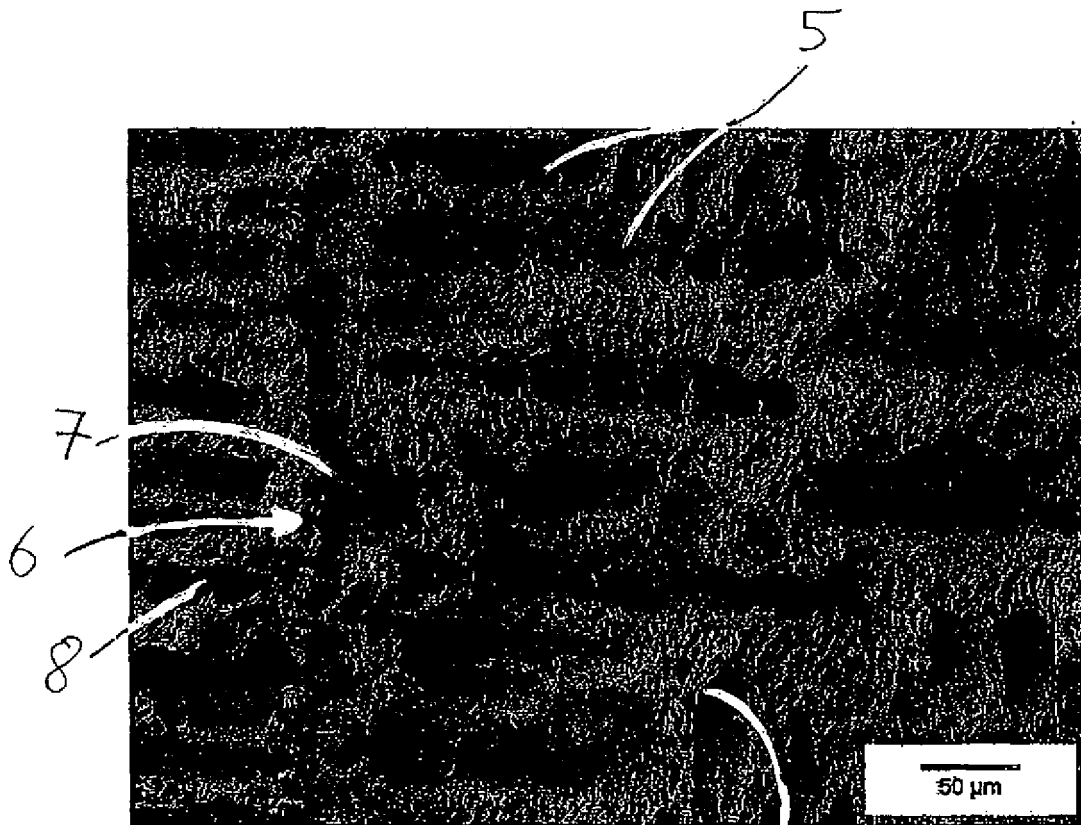


Fig. 1

3 1