(1) Veröffentlichungsnummer:

0 078 408 A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: 82109138.6

(f) int. Cl.3: B 22 C 9/00

2 Anmeldetag: 04.10.82

30 Priorität: 30.10.81 DE 3143036

71 Anmelder: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, Patentabteilung Postfach 1209, D-5210 Troisdorf, Bez. Köln (DE)

Weröffentlichungstag der Anmeidung: 11.05.83
Patentblatt 83/19

Erfinder: Schnippering, Friedheim, Braschosser Strasse 43, D-5200 Siegburg (DE) Erfinder: Rödder, Karl-Martin, Dr., Im Wiesengrund 68, D-5210 Troisdorf-Spich (DE)

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL SE

Verfahren zur Herstellung von Giessformen für Metallguss.

Worliegende Erfindung behandelt die Herstellung von Gießformen für den Metallguß. Die Gießformen werden hergestellt aus feuerfesten Materialien, die mit einem Bindemittel auf Basis eines teilhydrolysierten, teilkondensierten Kieselsäureesters abgebunden werden. Auf das abzubildende Modell werden dabei abwechselnd ein Schlicker aus Bindemittel und feuerfestem Material sowie gekörntes, feuerfestes Material aufgebracht. Erfindungsgemäß enthält das gekörnte, feuerfeste Material den Härter für das Bindemittel. Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht das maßgetreue Abbilden auch größerer Modelle, wobei der eingesetzte Schlicker auch über einen längeren Zeitraum hinweg gelagert sein kann, ohne in seiner Wirkung nachgelassen zu haben.

EP 0 078 408 A

- 1 -

5

Troisdorf, den 13.10.1981 OZ:81062 (4086) Dr.Sk/Ce

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT Troisdorf, Bez. Köln

Verfahren zur Herstellung von Gießformen für den Metallguß

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, mit Hilfe von Bindemitteln auf der Basis von Kieselsäure- estern und feuerfesten Stoffen Gießformen für den Metall- guß herzustellen. Dabei bilden Bindemittel und feuerfeste Stoffe einen fließfähigen Schlicker, der auf das Modell 15 aufgebracht und anschließend besandet wird. Das Aushärten erfolgt mit Hilfe eines Härters.

In der DE-PS 23 49 593 wird ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen für den Metallguß beschrieben, bei dem eine 20 oder mehrere Schichten eines fließfähigen Schlickers auf Dauermodelle aufgespritzt und mit einer Schamotte-Schicht noch vor dem Aushärten hinterfüllt werden. Bei dieser Arbeitsweise enthält der Schlicker außer zusätzlichem Lösungsmittel und Antiabsetzmitteln noch den Härter, so 25 daß der Schlicker innerhalb kurzer Zeit aushärten kann,

1 bevor er, z.B. an einer steilen Wandfläche des Modells, abgeflossen ist.

Die genannte Verfahrensweise eignet sich besonders zum
5 Gießen von Teilen mit großen Abmessungen, wobei die Oberflächenstruktur der Modelle maßgetreu und genau im Gußstück wiedergegeben wird. Das Verfahren hat jedoch den
Nachteil, daß bei der Serienherstellung von Gießformen der
Schlicker in dem Werkzeug stetig fester wird und im Laufe

- 10 der Zeit die Austrittsrohre oder -öffnungen verstopft.
 Diese Verstopfungen beruhen auf der Tatsache, daß der
 Schlicker den Härter untergemischt enthält. Die naheliegende Lösung, den Härter dem Schlicker nicht unterzumischen und nachträglich zu härten, führt aus mehreren
- 15 Gründen nicht zu dem gewünschten Erfolg: Entweder läuft der Schlicker an den vertikal angeordneten Außenwänden zu schnell vor dem Aushärten ab oder aber es führt die gleichzeitige Begasung mit einem Härter, wie z.B. Ammoniak, zu einer schwer zu lösenden Umweltbelastung.

Es bestand deshalb die Aufgabe, Gießformen für den Metallguß, insbesondere zum Gießen von Teilen mit großen Abmessungen, herzustellen, bei dem auf Dauermodelle mittels
eines geeigneten Werkzeuges in einer oder mehreren

- 25 Schichten eine fließfähige keramische Masse aus feuerfesten Stoffen und einem Bindemittel auf Basis eines
 hydrolysierten Kieselsäureesters aufgebracht, anschließend
 besandet und gehärtet wird, bei denen die oben genannten
 Nachteile nicht oder nur in geringem Maße auftreten. In
- 30 Erfüllung dieser Aufgabe wurde nun ein entsprechendes Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Besandungsmittel den Härter enthält.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist es 35 möglich, Gießformen für den Metallguß auch von größeren

- 1 Modellen zu fertigen, ohne daß das Bindemittel vorzeitig in den Werkzeugen zum Aufspritzen des Bindemittels erhärtet und/oder dessen Rohre oder Austrittsöffnungen verstopft. Es ist damit möglich, die für das Herstellen der Gieß-
- 5 formen notwendigen Materialien längere Zeit zu lagern oder einmal angebrauchte Ausgangsmaterialien auch noch längere Zeit stehen zu lassen, ohne daß sie in der Zwischenzeit aushärten.
- 10 Das Aufbringen der fließfähigen keramischen Masse die im folgenden auch als Schlicker bezeichnet wird auf das Modell erfolgt auf an sich bekannte Weise mit Hilfe von Werkzeugen, die in der Schleuder-oder Spritztechnik an sich bekannt sind. Dabei tritt die Masse im allgemeinen
- 15 unter Druck aus der Düse oder einer entsprechenden Austrittsöffnung aus. Durch Hin- und Herführen über der Oberfläche des Modells wird die Masse auf der Oberfläche gleichmäßig verteilt und anschließend direkt besandet.
- 20 Die Besandung erfolgt mit einem gekörnten, feuerfesten Stoff, wie z.B. kalziniertem Kaolin oder Schmelzmullit. Die Korngröße des Besandungsmaterials liegt vorzugsweise zwischen 0,12 und 0,25 mm. Es können jedoch auch Fraktionen des Korngrößenspektrums zwischen 0,07 und 1 mm
- 25 eingesetzt werden, die vorzugsweise so aufgebracht werden, daß die Fraktionen von innen nach außen hin gröber werden.

Das Besandungsmaterial wird in einem vorhergegangenen Arbeitsprozeß mit dem Härter vermischt. Die Menge des in dem Besandungsmaterials enthaltenen Härter hängt weitgehend von der Art des Härters ab. Im allgemeinen werden als Härter bei Raumtemperatur flüssige Amine eingesetzt, von denen etwa bis zu 2 Gew.-% gleichmäßig unter das Besandungsmaterial untergemischt werden können, ohne daß 35 es zu einer Entmischung kommt. Gegebenenfalls wird dem

Besandungsmaterial noch ein feinkörniges, hoch saugfähiges

- 1 Material, wie z.B. feinteilige Kieselsäure, z.B. Aerosil mit untergemischt; dadurch bleibt die Rieselfähigkeit des Besandungsmaterials erhalten.
- 5 Das Besandungsmaterial wird nach Möglichkeit ebenfalls mit Hilfe von Werkzeugen, die aus der Spritz- und Schleudertechnik bekannt sind, auf die Schlickerschicht aufgespritzt. Selbstverständlich müssen Dimensionen der Düsen und Rohrleitungen in diesen Werkzeugen den Korngrößen des 10 Besandungsmaterials angepaßt sein.

Die Besandung erfolgt unmittelbar nach dem Aufspritzen des Schlickers, so daß die einzelnen Körner des Besandungsmaterials in die Schlickerschicht eindringen können und von

- 15 dieser festgehalten werden. Die Menge des aufzubringenden Besandungsmaterials hängt von der Dicke der vorher aufgebrachten Schlickerschicht, die nach Möglichkeit im Millimeterbereich liegen soll, ab. Es wird so viel Besandungsmaterial aufgespritzt, bis dieses nicht mehr an der Ober-
- 20 fläche der aufgebrachten Schicht hängen bleibt. Nach durchgeführter Besandung kann der Vorgang des Auftragens der Schlickerschicht mit anschließender Besandung in der beschriebenen Weise noch ein- oder mehrmals wiederholt werden, je nachdem, welche Gesamtdicke die vollständige Gieß-
- 25 form haben soll. Die Gesamtdicke liegt im allgemeinen bei 4 bis 8 mm, sie kann jedoch auch noch dicker sein.

Der Schlicker enthält als Bindemittel ein teilkondensiertes, Hydroxylgruppen enthaltendes, Alkylsilikat. Ent-

- 30 sprechende Alkylsilikate sind an sich bekannt; sie werden durch partielle Hydrolyse von teilkondensierten Alkylsilikaten hergestellt, die einen SiO2-Gehalt zwischen 35 und 51 % besitzen und bis zu 10 Si-O-Gruppierungen enthalten. Bei der Teilhydrolyse, die an sich bekannt und nicht
- 35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, entstehen Ver-

- 1 bindungen mit einem SiO₂-Gehalt zwischen 8 und 35 %, vorzugsweise zwischen 18 und 25 Gew.-%. Diese Hydrolysate enthalten, statistisch verteilt, Ester- und Hydroxylgruppen.
- 5 Die Alkylreste der genannten Alkylsilikate besitzen vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

Die genannten teilkondensierten Hydroxylgruppen enthaltenden Alkylsilikate können teilweise durch teilkondensierte 10 Alkoholate des Aluminiums, des Zirkoniums oder des Titans, oder durch Gemische dieser Verbindungen, ersetzt werden. Geeignete Verbindungen aus dieser Verbindungsklasse werden beispielsweise in der DE-PS 22 04 531 genannt. Auch Gemische dieser Alkoholate mit den oben genannten teilkonden 15 sierten Alkylsilikaten können eingesetzt werden.

Außer dem Bindemittel kann der Schlicker noch ein inertes organisches Lösungsmittel, in dem das Bindemittel löslich ist, enthalten. Es ist damit möglich, die Schlickerschicht 20 länger feucht zu halten, so daß auf diese Weise die Zeit für die nachfolgende Besandung verlängert werden kann. Als Lösungsmittel besonders geeignet sind höher siedende Alkohole mit Siedepunkten von > 120 °C, wie z.B. die Alkylether des Ethylenglykols. Die Lösungsmittel werden, be-25 zogen auf das Bindemittel, in Mengen zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 30 Gew.-%, eingesetzt.

Die in dem Schlicker weiterhin enthaltenen feuerfesten Stoffe sind vorzugsweise feuerfeste Oxide oder Silikate, 30 wie die Elektroschmelzprodukte auf der Basis von Aluminium-oxid, Siliciumdioxid, Zirkonoxid oder Mullit oder Mineralien wie Zirkonsilikat, Sillimanit, chromhaltige Sande oder Quarzsand oder ähnliche Stoffe als alleiniger Anteil oder in Mischung untereinander.

35

Diese feuerfesten Stoffe sind in dem Schlicker in Mengen

1 zwischen 50 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 90 Gew.-% enthalten. Die Korngröße dieser Stoffe kann bis zu 0,12 mm betragen; im allgemeinen werden jedoch Korngrößen bis zu 0,07 mm eingesetzt, während der bevorzugte 5 Bereich zwischen 0 und 0,04 mm liegt.

Der Schlicker kann weiterhin noch ein Antiabsetzmittel enthalten, wenn dies aufgrund der Zusammensetzung, der Korngröße und dem eingesetzten Material als notwendig er10 scheint, damit es nicht zu einer Entmischung zwischen Bindemittel und feuerfesten Stoff kommt. Als Antiabsetzmittel werden Stoffe verwendet, die aus der Anstrichtechnik als Thixotropier- oder Verdickungsmittel bekannt sind. Bevorzugt verwendet man Stoffe auf der Basis von

- 15 Montmorillonit, z.B. mit organischem Lösungsmittel, wie z.B. einem Glykol-Ethanol Gemisch, gequollene Bentonite oder organische Montmorillonit-Derivate; pyrogene Kieselsäure; Celluloseester, wie z.B. Ethylcellulose oder Celluloseether; harzartige Produkte auf der Basis
- 20 von gehärtetem Ricinusöl, Talcum, Glimmer oder Gemische dieser oder ähnlich aufgebauter Stoffe.

Die zuzusetzende Menge der Antiabsetzmittel kann in Abhängigkeit von der Dichte bzw. von der Art und Menge des 25 eingesetzten feuerfesten Stoffes sowie des Bindemittels in weiten Grenzen schwanken. Das Mengenverhältnis flüssiges Bindemittel zu trockenem feuerfesten Stoff zu Antiabsetzmittel wird zweckmäßig so eingestellt, daß die keramische Masse einerseits eine spritzfähige bzw.

30 schleuderfähige Konsistenz aufweist, andererseits auch an steilen Modellwandungen anhaftet und nicht herunterläuft. Geeignet sind z.B. Mischungen, bei denen das Verhältnis Bindemittel + Antiabsetzmittel:hochfeuerfestem Stoff je nach werwendetem Hochfeuerfeststoff und Spritzapparatur 35 z.B. 1:1 bis 1:3 beträgt.

- 1 Abweichungen von diesen Mengenverhältnissen sind möglich, da die optimalen Fließ- und Abbindeeigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten keramischen Masse nicht nur von der Art und Menge der eingesetzten Bindemittel sowie
- 5 der Antiabsetzstoffe, sondern auch von der spezifischen Oberfläche der eingesetzten hochfeuerfesten Körnungen abhängen.
- Nach dem Besanden der feuerfesten Masse verfestigt sich die aufgetragene Masse durch chemische Härtung. Diese Härtung beruht darauf, daß der pH-Wert des Binders in einen Bereich schneller Gelbildung verschoben wird. Im allgemeinen liegt dieser Bereich in der Nähe des Neutralpunktes. Da die Bindermischungen üblicherweise sauer sind, 15 wirken alle Stoffe als Härter, die Säure verbrauchen.

Aus diesem Grund lassen sich neben allen basisch reagierenden Substanzen auch Stoffe als Härter verwenden, deren
Umsetzungsprodukte mit Säuren weniger sauer sind als das
20 Ausgangsgemisch. Dazu gehören z.B. die Salze der Kohlensäure, wie Calciumcarbonat und mit Säuren reagierende
Metalle, wie z.B. Zink.

Bevorzust werden als chemische Härtungsmittel die als
25 Härtungsmittel bekannten Amine eingesetzt und dem Besandungsmaterial untergemischt. Als Amine eignen sich dabei sowohl primäre, als auch sekundäre oder tertiäre Amine. Wichtig für die Härtereigenschaften ist lediglich die Bedingung, daß sie oder ihre Lösungen Säure verbrauchen
30 (den pH-Wert in den Neutralbereich verschieben). Wie oben ausgeführt, lassen sich auch andere, basisch reagierende, anorganische oder organische Verbindungen als Härter einsetzen, wie z.B. die Salze oder Hydroxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniaks. Sie lassen sich gespenenfalls auch als Festsubstanzen mit dem Besandungsmaterial vermischen.

1 Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren.

Zur Durchführung der folgenden Beispiele wurden verschie-5 dene Spritzschlicker und Besandungsmischungen hergestellt.

Spritzschlicker A:

139 g einer alkoholischen Lösung eines partiell hydrolysierten Ethylsilikats 40 mit einem SiO₂-Gehalt von ca.
20 % wurden mit 11 g einer Paste auf folgender Basis vermischt: 10 Gew.-Teile Dimethyl-dioctadecyl-ammoniummontmorillonit, 80 Gew.-Teile Benzin, 10 Gew.-% eines elektroneutralen Netz- bzw. Schwebe- bzw. Dispergiermittels auf
der Basis eines Salzes aus langkettigen Polyaminamiden
und einem hochmolekularen sauren Ester, im Handel unter
dem Namen Anti-Terra-U, erhältlich. In die erhaltene Lösung wurden 225 g eines Schmelzmullits des Korngrößenbereichs 0,00 bis 0,04 mm untergemischt. Der erhaltene
Schlicker hatte eine Viskosität von 21 sec Auslaufzeit aus
Becher DIN 4.

Spritzschlicker B:

Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung des Spritz25 schlickers A mit dem Unterschied, daß anstelle des Schmelzmullits 200 g eines calcinierten Aluminosilikats (Handelsprodukt Molochite 200) eingesetzt wurde.

Viskosität: 21 sec Auslaufzeit, Becher DIN 4.

30 Spritzschlicker C:

Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung des Spritzschlickers A mit dem Unterschied, daß anstelle des Schmelzmullits 380 g eines Zirkonsilikats DIN 100 eingesetzt wurden.

35 Viskosität: 19 sec Auslaufzeit, DIN-Becher 4

1 Besandungsmischungen:

- 1. 1 kg Schmelzmullit des Korngrößenbereichs 0,12 bis 0,25 mm,
 - 5,0 g Monoethanolamin,
- 5 5,0 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
 - 2. 1 kg Schmelzmullit des Korngrößenbereichs 0,12 bis 0,25 mm,
 - 5,0 g Diethanolamin,
- 5,0 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
 - 1 kg Schmelzmullit des Korngrößenbereichs
 0,12 bis 0,25 mm,
- 10,0 g Monoethanolamin/Wasser Gemisch im Vol.
 Verhältnis 1: 1,
 - 10,0 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
- 4.600,0 g calciniertes Aluminosilikat (Handelsprodukt Molochite 16/30),
 - 5,0 g Monoethanolamin
 - 2,5 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M,).
- 5.600,0 g calciniertes Aluminosilikat (Handelsprodukt Molochite 16/30),
 - 5,0 g Diethanolamin,
 - 2,5 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
- 306.900,0 g calciniertes Aluminosilikat (Handelsprajukt Molochite 8/16).
 - 7.5 g Monoethanolamin,
 - 3.75 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
- 35 Die einzelnen Mischungen wurden durch Vermischen der jeweiligen Bestandteile hergestellt.

1 In allen Beispielen wurde die abzubildende Modelloberfläche zunächst mit einem Diethanolamin/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1: 2 eingesprüht; anschließend wurden Schlicker und Besandung im Wechsel aufgetragen. Der Schlicker wurde aus 5 einer Farbspritzpistole mit einer Düse von 2 mm Durchmesser bei einem Druck von 1,5 bis 2 Atü, gespritzt.

Das Besandungsmaterial wurde aus einer "Putzmeister"-Pistole, bei einem Druck von unter 0,5 Atü, aufgebracht.

10

Beispiel 1:

Unter den oben genannten Bedingungen wurde die erste bis fünfte Schicht mit dem Spritzschlicker A im Wechsel mit der Besandung 1 innerhalb von ca. 5 Minuten auf ein Modell auf-15gebracht. Die 6. Schickerschicht wird mit einer Wasserglas-Schamotte-Mischung in bekannter Weise hinterfüllt. Nach Ablauf von weiteren 5 bis 10 Minuten ließ sich die Form abheben. Sie wies eine gute Grünfestigkeit auf und konnte anschließend, wie üblich, gebrannt werden. Die fertige Form 20 wurde mit Stahl GS 42 Cr Mo 4 abgegossen und lieferte ein Gußstück von hoher Maßgenauigkeit und sehr glatter Oberfläche.

Beispiel 2:

25Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde die erste bis fünfte Schicht im Wechsel mit dem Besandungsmaterial 2 aufgebracht. Die erhaltene Form trocknete etwas largsamer als die unter Beispiel 1 genannte erhaltene Form ab, sie zeigte jedoch sonst die gleichen Eigenschaften.

30

Beispiel 3:

Die Herstellung der Form erfolgte analog wie in Beispiel 1 angegeben. Als Spritzschlicker wurde der Spritzschlicker A eingesetzt, der bereits 24 Stunden gelagert var; besandet 35wurde mit Besandungsmaterial 3. Die erhaltene Form zeigte

1 die gleichen Eigenschaften wie die Form des Beispiels 1.

Beispiel 4:

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wurde wiederholt mit dem 5 Unterschied, daß die Besandungsmischung 4 eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind analog denen des Beispiels 3.

Beispiel 5:

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wurde wiederholt mit dem 10 Unterschied, daß die Besandungsmischung 5 eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind analog denen des Beispiels 3.

Beispiel 6:

Auf das Modell wurden insgesamt zehn Schichten mit einem 1524 Stunden gelagerten Spritzschlicker A aufgetragen. Die Besandung erfolgte für die erste und zweite Schicht mit dem Besandungsgemisch 1, für die dritte, vierte und fünfte Schicht mit dem Besandungsgemisch 4 und für die sechste bis zehnte Schicht mit dem Besandungsgemisch 6. Die Herstellung 20 der Form in der beschriebenen Weise erforderte ca. 12 bis 14 Minuten. In der Form wurde eine Aluminium-Silicium-Legierung abgegossen, die ein Gußstück von hoher Maßgenauigkeit und sehr glatter Oberfläche lieferte.

25 Beispiel 7:

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß der Spritzschlicker B und das Besandungsmaterial 5 eingesetzt wurden. Es wurden Formen mit den gleichen Eigenschaften wie in Beispiel 1 erhalten.

30

Beispiel 8:

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß der Spritzschlicker C und das Besandungsmaterial 3 eingesetzt werden. Ein in der erhaltenen Form
35ausgegossener Chrom-Molytdänstahl hatte eine sehr glatte
Oberfläche und gute Maßgenauigkeit.

- 1 - Troisdorf, den 13.10.1981 0Z: 81062 (4086) Dr.Sk/Ce

1 Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung von Gießformen für den Metallguß, bei dem auf ein Modell mittels eines geeigneten Werkzeuges in einer oder mehreren Schichten eine
- fließfähige keramische Masse aus feuerfesten Stoffen und einem Bindemittel auf Basis eines hydrolysierten Kieselsäureesters aufgebracht, anschließend besandet und gehärtet wird, dadurch gekenn-zeichnet, daß das Besandungsmaterial den Härter enthält.
 - 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Besandungsmaterial zusätzlich noch feinteilige, feuchtigkeitsbindende Stoffe enthält.

15

20

25

30

35