



(11) **EP 1 832 357 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.03.2010 Patentblatt 2010/10

(51) Int Cl.:
B22C 1/18 ^(2006.01) **B22C 9/02** ^(2006.01)
B22D 29/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07004766.7**

(22) Anmeldetag: **08.03.2007**

(54) **Form oder Formling, Giesserei-Formstoffmischung und Verfahren zu seiner Herstellung**

Mould or blank, casting moulding material mix and method for its manufacture

Forme ou pièce brute, mélange de matériaux de formage de fonderie et son procédé de fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **10.03.2006 DE 102006011530**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.2007 Patentblatt 2007/37

(73) Patentinhaber: **Minelco GmbH**
45128 Essen (DE)

(72) Erfinder: **Weith, Martin**
42551 Velbert (DE)

(74) Vertreter: **Albrecht, Ralf et al**
Paul & Albrecht
Patentanwaltssozietät
Hellersbergstrasse 18
41460 Neuss (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 095 719 WO-A-98/29208
WO-A-2006/024540 DE-A1- 4 020 506
JP-A- 6 063 683 US-A1- 2002 029 862
US-B1- 6 361 610

- "Self hardenable mould material - contg. silica sand, water glass and titanium oxide based waste paint ash" DERWENT, 18. November 1977 (1977-11-18), XP002366407
- "Self-hardenable mould prodn. - using water glass as caking agent and blast furnace slag" DERWENT, 26. März 1976 (1976-03-26), XP002366408
- DATABASE WPI Week 1986 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1986-019218 XP002441668 L.I. BUTENKO, V.P. GAVRILYUK, A.A. PASHCHENKO: "Mixt. for prep. of casting moulds and cores - contains quartz, sand, water glass, carbonate, and specified aluminous slag" & SU 1 163 958 A (AS UKR. CASTING PROBLEMS) 30. Juni 1985 (1985-06-30)
- UNBEKANNT: "AWB - the binder system for a clean foundry" USEPA MEETING 26TH OF OCTOBER 2005 RALEIGH/DURHAM, [Online] Oktober 2005 (2005-10), XP002441666 Gefunden im Internet: URL: www.epa.gov/ttn/atw/ifoundry/binders/m_inelco10-26-05.pdf [gefunden am 2007-07-09]

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

EP 1 832 357 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Form oder Formlinge für Gießereizwecke gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 1, ein Gießereiformstoffgemisch gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 4 sowie ein Verfahren zur Erstellung einer Form oder eines Formlings gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 7.

[0002] Gießerei-Formstoffgemische sind in vielfältiger Form bekannt. Grundsätzlich ist zwischen tongebundenen Formsanden, Sandmischungen mit anorganischen oder organischen Bindern sowie bindemittellosen Formsanden mit physikalischer Bindung zu unterscheiden. Die Anforderungen an die Gießerei-Formstoffgemische sind sehr vielfältig und umfassen Eigenschaften wie Fließfähigkeit des Formstoffgemisches, Verfestigungsverhalten, erreichbare Endfestigkeit, Trennbarkeit bzw. Entformbarkeit.

[0003] In der WO 2006/024540 wird eine Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung beschrieben, bei der ein rieselfähiger, feuerfester Formgrundstoff sowie ein auf Wasserglasbasis basierendes Bindemittel verwendet wird. Dem Bindemittel kann ein teilchenförmiges Metalloxid, ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Zinkoxid, besonders bevorzugt synthetisches, amorphes Siliciumdioxid, zugesetzt werden. Formgrundstoffe von sphärischen Form und/oder organischen Additive werden zum Verbessern der Oberflächenqualität des Gussteils verwendet. Die Festigkeit des Formlings unter feuchter Umgebung soll durch eine intensive Verbindung der Oberfläche des teilchenförmigen Metalloxids mit einer stark alkalischen Wasserglasphase im Bindemittel verbessert werden. Da das Bindemittel eine verschlechterte Fließfähigkeit aufweist, soll durch Zugabe von plättchenförmigen Schmiermitteln erreicht werden, dass auch komplexe Formen hergestellt werden können.

[0004] Die Teilchengröße des Metalloxids beträgt bei der bekannten Formstoffmischung weniger als 200 Mikrometer, wobei der Anteil an Metalloxid, bezogen auf die Menge an Binder bevorzugt zwischen 4 und 40% liegt. Bei Verwendung von Quarzsand als Formgrundstoff ist bevorzugt weniger als 5% Bindemittel in der bekannten Formstoffmischung enthalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Formstoffgemisch anzubieten, das eine verbesserte Fließfähigkeit aufweist, wobei das Verfestigungsverhalten und die Entformbarkeit der Form bzw. des Formlings verbessert ist. Die mit dem erfindungsgemäßen Formling bzw. der Formstoffmischung hergestellten Gussteile sollen eine verbesserte Qualität der Oberfläche des gegossenen Teiles ermöglichen.

[0006] Ferner soll das Formstoffgemisch nach der bestimmungsgemäßen Verwendung gute Zerfallseigenschaften aufweisen und der verbrauchte Formsand unter geringer Emission leicht aufbereitet werden können.

[0007] Diese Aufgabe wird durch eine Form oder einen Formling gemäß Anspruch 1, ein Gießereiformstoffgemisch gemäß Anspruch 4 bzw. ein Verfahren zur Herstellung einer Form oder eines Formlings gemäß Anspruch 7 gelöst.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Aluminiumoxid als Zuschlag zu einem Gießerei-Formstoffgemisch dann geeignet ist, wenn es nach der Durchmischung und Trocknung als deckende Schicht die Sand- oder Quarzpartikel des Formstoffes umhüllt. Hierzu ist das Aluminiumoxid in einer bestimmten Menge bezogen auf das Bindemittel und in einer bestimmten Korngröße bezogen auf den mittleren Durchmesser der Sand- oder Quarzkörner einzusetzen.

[0009] Bei der Verarbeitung war es überraschend, dass Aluminiumoxid die Fließfähigkeit und das Verfestigungsverhalten des Formstoffgemisches wesentlich verbessert. Dies wird anhand nachfolgender Vergleichsversuche näher erläutert. Weiterhin überraschend war, dass der Formling/Kern bzw. die Form nach ihrer bestimmungsgemäßen Verwendung besonders gute Zerfallseigenschaften aufwies. Es wurde beispielsweise beobachtet, dass der mit Wasser in Kontakt gebrachte Kern sofort zerfällt und vollständig als homogene Suspension weiterverarbeitet werden kann.

[0010] Besonderes Augenmerk gilt bei einem Formstoffgemisch den nach der Abformung im Gießereibetrieb hergestellten Formen oder Formlingen für Gießereizwecke. Es wurde beobachtet, dass mit dem erfindungsgemäßen Zuschlag die Qualität der Gussteile, insbesondere deren Oberflächen ganz wesentlich verbessert werden konnte. Aufgrund detaillierter Untersuchungen gehen die Erfinder davon aus, dass die Verbesserung der Oberflächen einerseits durch ein besseres Abformverhalten und andererseits durch eine bessere Entformbarkeit durch geringe Anhaftungen von Formsand etc. auf der Gussoberfläche verursacht wird.

[0011] Die Erfinder haben daraufhin gezielt die Verhältnisse während des Abgießens im Kontaktbereich zwischen Formsand und Metalloberfläche untersucht. Es ergab sich, dass bei den beschriebenen Prozessen einerseits die Benetzbarkeit der Formlingoberfläche mit dem flüssigen Metall eine Rolle spielt, andererseits jedoch eine gegenläufige Wirkung bei der Entformung bzw. der Wiederaufbereitung des Formsandes zu beobachten war. So sind für eine formgetreue Wiedergabe zwar gute Benetzungsverhältnisse wichtig, andererseits führt dies unter Umständen bei der Entformung zu Problemen, da mit der Entnahme des Gussteils auch Teile der Form oder des Formlings in Form von feinen Sandpartikeln mitgerissen werden. Insbesondere zeigten sich bei einem schlechten Benetzungsverhalten des Formsandes bereits schon im Mischungszustand mit dem teilweise flüssigen Binder nachteilige Effekte, die zu einer schlechten Wiederverwendbarkeit des verbrauchten Formstoffgemisches führten (Entmischung, Inhomogenitäten etc.).

[0012] Es war daher überraschend, dass mit dem Zusatz von Aluminiumoxid unter den genannten problematischen Randbedingungen sowohl die Fließfähigkeit, das Verfestigungsverhalten und die Entformbarkeit des Formlings zusammen mit einer wesentlichen Verbesserung der Gussteiloberfläche erreicht werden konnte. Dies geschah vor dem Hintergrund einer vielschichtigen physikalischen, chemischen und thermodynamischen Interdependenz der beteiligten Stoffe und Verfahrensschritte.

[0013] Im folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

[0014] Bei der Herstellung des Formstoffgemisches wurde als Oxid ein Aluminiumoxid mit 99,9% Reinheit zunächst direkt einer Formstoffmischung zugesetzt und homogen verteilt. Es zeigte sich, dass homogene Verteilungen in üblichen Formsanden mit mittleren Korngrößen zwischen 75 und 250 Mikrometern jedoch erst durch wiederholte und langwierige Durchmischungsprozesse erhalten werden konnten. Um vor allem etablierte Systeme effektiv nutzen zu können, die auf das Verwenden von flüssigen Bindern in Form von Harzen, Alkoholen, Ölen oder anorganischen Suspensionen ausgelegt sind, wurde das Oxid zunächst dem Binder zugegeben, homogen dispergiert und dann über etablierte Methoden dem Formstoff zugesetzt. Es wurde gefunden, dass Aluminiumoxide mit einer Korngröße von 1 bis 200 Mikrometern bei gleich niedrigem Zeitbedarf in einem flüssigen Binder dispergiert und anschließend eingebracht werden können, wobei eine gleichbleibend gute Homogenität erzielt wird. Hierbei zeigten die Al_2O_3 -Binder-Dispersionen trotz der relativ hohen Dichte (ca. $4g/cm^3$) der Al_2O_3 -Partikel über mehrere Tage keine Neigung zur Entmischung. Bei Verwendung von Al_2O_3 -Partikeln mit einer Partikelgröße von über 200 μm wurden instabile Dispersionen erhalten. Bei Al_2O_3 -Partikeln mit weniger als 1 μm mittlerer Korngröße erhöhte sich die Viskosität der Dispersion deutlich, was eine nachfolgende Verteilung der Dispersion im Formsand erschwerte und längere Rührzeiten notwendig machte. Die Al_2O_3 -Konzentration lag zwischen 10% und 85% (Gewichtsprozent; alle nachfolgenden Konzentrationsangaben ebenso).

[0015] Bei der Verwendung von Quarzsand als Formsand konnten in einem mittleren Korngrößenbereich von 0,05 bis 5 mm stets homogene Mischungen mit flüssigen Bindern hergestellt werden. Bei Korngrößen oberhalb 5 mm konnte der flüssige Binder leicht durch die Kornzwischenräume abfließen und ermöglichte Setzbewegungen im Quarzsand, was zu Inhomogenitäten im Gemisch führte. Bei Korngrößen unterhalb 0,05 mm musste sowohl die Bindermenge als auch die Rührkraft und Rührzeit während des Vermischens deutlich erhöht werden, um eine sprunghaft ansteigende Kohäsionskraft zwischen den Sandkörnern zu überwinden und ein homogenes Gemisch zu erhalten.

[0016] Mit Formstoffgemischen mit Quarzsand als Formsand mit einem mittleren Korngrößenbereich von 0,05 mm bis 5 mm und einer flüssigen Binderdispersion mit Al_2O_3 -Partikeln mit 1 bis 200 μm mittlerer Partikelgröße konnte eine sehr gute, gleichbleibende Homogenität erzielt werden. Die sehr gute Homogenität zeichnete sich durch eine vollständige Verteilung der Binderdispersion auf den Quarzkörnern aus, wobei die Quarzkörner von Binderdispersion bedeckt und durch die Al_2O_3 -Partikel gegeneinander beabstandet waren, während verbundene, freie Kornzwischenräume die für die Trocknung notwendige Gasdurchlässigkeit gewährleisteten.

Fließfähigkeit

[0017] Fließfähigkeit betrifft das Fließverhalten des Formstoffgemisches, während es in die Form gefüllt wird. Es wird beeinflusst durch die Kohäsion der Formstoffgemisch-Komponenten untereinander und der Adhäsion des Formstoffs an der Wand der Form. Besonders im Bereich der trockenen Formstoffgemische, in denen das Verhältnis von Formsand zu Bindemitteln und Zuschlägen im Bereich von 3 zu 1 - 2 liegen kann, kommen die Eigenschaften der Zuschläge deutlich zum Tragen.

[0018] Um den Einfluss des Aluminiumoxid-Zuschlags zu ermitteln wurden unterschiedliche Mischungen aus Formsand und Aluminiumoxid in einem Rührmischer homogenisiert.

Die mittlere Korngröße des Formsands betrug 0,32mm; die Größe der Aluminiumoxidpartikel betrug 1,5-2,5 Mikrometer; ebenso in den nachfolgenden Versuchen. Anschließend wurde das Gemisch in einer zylindrischen, vertikal erstreckten Form verdichtet. Die aufrecht stehende Form wurde nun mit konstanter Kraft vertikal nach oben abgezogen, während ein ortsfester Stempel das verdichtete Gemisch am Platz fixierte, sodass die Form nach oben von dem Gemisch abgezogen wurde. Dabei wurde die Zeit t_1 ermittelt, die zum vollständigen Abziehen des Zylinders benötigt wurde. Des Weiteren wurde der Zeitpunkt t_2 bestimmt, zu dem das Gemisch durch sein Eigengewicht die zylindrische Form aufbrach und zu einem Kegel zerfiel. Abschließend wurde der Neigungswinkel Alpha der Kegelflanken des resultierenden Kegels bestimmt.

Tabelle 1: Versuche zur Fließfähigkeit

I) jeweils 1,5 kg trockener Formsand				
Mit 0% Oxid	Mit 1% Oxid	Mit 5% Oxid	Mit 10% Oxid	Mit 40% Oxid
$t_1 = 4 \text{ s}$	$t_1 = 3,9 \text{ s}$	$t_1 = 4,1 \text{ s}$	$t_1 = 4 \text{ s}$	$t_1 = 3,9 \text{ s}$

EP 1 832 357 B1

(fortgesetzt)

I) jeweils 1,5 kg trockener Formsand				
Mit 0% Oxid	Mit 1% Oxid	Mit 5% Oxid	Mit 10% Oxid	Mit 40% Oxid
t2 = 3,5 s	t2 = 3,5 s	t2 = 3,4 s	t2 = 3,3 s	t2 = 3,1 s
Alpha= 115	Alpha= 118	Alpha= 117	Alpha= 121	Alpha= 141

[0019] Die Versuche mit trockenem Formsand zeigten ein Aufbrechen der Form während des Abziehens des Zylinders. Anschließend schnellte der Zylinder widerstandsfrei nach oben und löste die Zeitnahme t1 aus. Das Aluminiumoxid bewirkt bei hohem Gehalt an der Gesamtmischung ein früheres Aufbrechen des Formlings und einen flacheren Winkel der Kegelflanken.

Tabelle2: Versuche zur Fließfähigkeit

II) jeweils 1,3 kg feuchter Formsand				
Mit 0% Oxid	Mit 1 % Oxid	Mit 5% Oxid	Mit 10% Oxid	Mit 40% Oxid
t1 = 7 s	t1 = 6,9 s	t1 = 7 s	t1 = 6,8 s	t1 = 6,7 s
t2 = 6,1 s	t2=6,2s	t2=6s	t2=5,8s	t2=5,6s
Alpha= 91	Alpha= 94	Alpha=96	Alpha= 95	Alpha= 101

[0020] Bedingt durch die Feuchtigkeit ist die Kohäsion unter den Teilchen des Formstoffgemisches größer und es kommt erst später zu einem Aufbrechen des Formlings. Der Einfluss des höheren Anteils an Aluminiumoxid fällt etwas geringer aus. Die Fließfähigkeit des Sandes ist bei allen Mischungen gut.

Tabelle3: Versuche zur Fließfähigkeit

III) jeweils 1,4 kg feuchter Formsand + Wasserglasbinder (10%)				
Mit 0% Oxid	Mit 1 % Oxid	Mit 5% Oxid	Mit 10% Oxid	Mit 40% Oxid
t1 = 8,1 s	t1 = 8 s	t1 = 7,9 s	t1 = 7,6 s	t1 = 7,2 s
t2 = 7 s	t2 = 7 s	t2 = 6,9 s	t2 = 6,5 s	t2 = 6,3 s
Alpha= 93	Alpha= 97	Alpha= 96	Alpha= 98	Alpha= 107

[0021] Der zusätzlich hinzugefügte Wasserglasbinder verstärkt die Kohäsionskräfte zwischen den Partikeln des Formstoffgemisches. Das Aufbrechen des Formlings ereignete sich jeweils bei vergleichbarer Höhe an freigelegter Form. Das bedeutet, dass der deutlich niedrigere Wert für t1 und t2 bei einem Aluminiumoxidgehalt von 40% durch eine höhere Abzugsgeschwindigkeit und eine verringerte Haftung an der Formwand erklärt werden kann.

[0022] Die Zunahme der Abzugsgeschwindigkeit mit steigendem Aluminiumoxid-Gehalt und die flacheren Winkel der Kegelflanken deuten auf eine verringerte Wechselwirkung mit der Form-Wand und eine bessere Fließfähigkeit hin. Dies wurde in den Versuchen zur Verfestigung und Trennbarkeit näher untersucht.

Verfestigungsverhalten und Trennbarkeit

[0023] Das Verfestigungsverhalten beschreibt die Fähigkeit eines Formstoffgemisches, eine Form auszufüllen und dabei seine Teilchen in dichtest möglicher Weise anzuordnen. Trennbarkeit bzw. Entformbarkeit betrifft die Wechselwirkungen zwischen Formstoffgemisch und Form. Treten hierbei zu starke Adhäsionskräfte auf, so können bei der Entformung Teile des Formlings an der Form anhaften und aus dem Formling herausbrechen.

[0024] Zur Überprüfung wurde ein Formsand-Bindergemisch mit einem Binderanteil von 2,5 % und einem variierten Aluminiumoxidanteil von 10% bzw. 40% sowie 80% im Binder (Gewichtsprozent bezogen auf den Binder) über eine Kernschießmaschine in eine Form eingeschossen, bis zur ausreichenden Grünfestigkeit vorgetrocknet und entnommen. Nach der Untersuchung der Grünlinge auf Fehler wurden diese mit Mikrowellen vollständig zu gebrauchsfertigen Formlingen getrocknet und abschließend begutachtet.

[0025] Bei der Form handelt es sich um einen riegelförmigen Prüfkörper dessen eine Seite glatt und dessen andere Seite Profile und Hinterschneidungen mit zunehmender Feinheit aufweist. Es wurden jeweils 10 Formen hergestellt. Die relative Dichte wurde nach vollständiger Trocknung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichte des Aluminiumoxids und des Sandes berechnet.

Tabelle 4: Versuche zum Verfestigungsverhalten und der Trennbarkeit mit je 10 Formlingen vor und nach abschließender Trocknung

	0% Oxid im Binder	10% Oxid im Binder	40% Oxid im Binder	80% Oxid im Binder
1 mm-Profile	Ja; alle 10	Ja; alle 10	Ja; alle 10	Ja; alle 10
0,5 mm-Profile	teilweise: 6	Ja; alle 10	teilweise: 9	teilweise: 9
0,1 mm-Profile	teilweise: 2	teilweise: 3	teilweise: 3	teilweise: 4
Mikrometer-Profile	nein	nein	nein	nein
Trockendichte	standard	gleich	gleich	gleich
Weitere Fehler (trocken)	Ja: 2 im 0,1 mm-Profil	nein	nein	nein

[0026] Die Mischungen mit Aluminiumoxid-Zusatz zeigen ein gleich bleibend gutes Verfestigungsverhalten. Alle Prüfkörper weisen die gleiche Packungsdichte auf.

[0027] Die Profiltreue der Formlinge des Formstoffgemisches mit Aluminiumoxid-Zusatz ist im Bereich der submillimeter-großen Profilierungen deutlich der Mischung ohne Zusatz überlegen. Dies beweist die bereits in den Versuchen für Fließfähigkeit angedeuteten, besseren Fließeigenschaften einer Formstoffmischung mit Aluminiumoxidzusatz.

[0028] Die Mischung ohne Zusatz zeigt das Auftreten von Fehlern in der Feinprofilierung während des Trocknens, während dies bei den erfindungsgemäßen Mischungen nicht der Fall ist. Im Trocknungsverhalten zeigt die erfindungsgemäße Mischung eine bessere Beständigkeit des Formstoffgemisches gegen thermische Einwirkungen.

[0029] Zur Überprüfung der verbesserten Beständigkeit gegen thermische Einwirkungen wurden erfindungsgemäße Formstoffgemische auf Quarzsandbasis gemäß Tabelle 3 hergestellt und bei unterschiedlichen Bedingungen getrocknet und auf ihre Profiltreue überprüft. Die verbesserte Beständigkeit gegen thermische Einwirkungen konnte bestätigt werden. Die Erfinder gehen davon aus, dass die Freiräume im Formstoffgemisch, bedingt durch die Al_2O_3 -Partikel, die die Quarzsandkörner gegeneinander beabstanden, während der Trocknung den ungehinderten Übergang des Lösungsmittels in die Gasphase erlauben. Ein in einem Trockenschrank bei 60°C innerhalb von 48 Stunden getrockneter Formling wies jedoch ein zu hohes Endgewicht auf und zeigte in der mikroskopischen Untersuchung unförmige, mit einer glasartigen Schicht durchgehend überzogene Binderbrücken und hatte sich während des Trocknens deutlich gesetzt. Ein bei 80°C Eigentemperatur direkt nach dem Verschießen mit 5000 Watt Mikrowellenleistung beaufschlagter, explosionsartig getrockneter Formling zeigte in der mikroskopischen Untersuchung eine schaumartig erstarrte Wasserglasphase um die Al_2O_3 -Partikel herum und hatte sich über die Hohlform hinaus ausgedehnt. Aus den Beobachtungen bei extrem langsamem und bei explosionsartigem Trocknen erkannten die Erfinder, dass die Trocknung bei mittlerer Geschwindigkeit über rauhe Verdampfungsstellen erfolgreich abläuft. Insbesondere an frisch erzeugten Bruchflächen und/oder Bruchkanten erfolgt die Trocknung offenbar bevorzugt auf den Al_2O_3 -Partikeln, wobei das entstehende Gas durch Zwischenräume zwischen den Partikeln in freie Kornzwischenräume geleitet wird und über die freien Kornzwischenräume aus dem Formling herausgeführt wird. Deshalb wird erfindungsgemäß dieser Vorgang so gelenkt, dass die Al_2O_3 -Partikel als poröse, geschlossen flächendeckende, gepackte Schicht über den Binder auf dem einzelnen Quarzsandkorn gehalten werden. Im Bereich der Kornwickel werden poröse Binderbrücken ausgebildet, die die Quarzsandkörner miteinander verbinden.

[0030] Untersuchungen der erfindungsgemäßen, gebrauchsfertigen, getrockneten Formlinge der Mischungen gemäß Tabelle 4 mit Hilfe eines optischen Mikroskops zeigten, dass die einzelnen Sandkörner vollständig mit einer deckenden Schicht aus Aluminiumoxid-Partikeln umhüllt und in ihrer Kornmorphologie durch Berge bzw. Täler von etwa der halben Korngröße der Aluminiumoxidpartikel gekennzeichnet waren. Bei besonders hohen Konzentrationen an Oxid im Binder konnten dickere Schichten von Oxidpartikeln beobachtet werden.

[0031] Eine Testreihe mit variiertem Oxidgehalt im Binder ergab, dass bei Oxidgehalten ab 10% eine Bedeckung mit Oxidpartikeln beobachtet werden konnte, während bei Gehalten von 80% bis 90% durch die ansteigende Konzentration in der Gesamtmischung immer mehr unterschiedlich dick mit Partikeln umhüllte Sandkörner auftraten. Bevorzugt wurde mit Gehalten von 40% bis 60%, besonders bevorzugt mit 50% an Oxid gearbeitet.

[0032] Im Ergebnis zeigten die Versuche, dass der Zusatz von Aluminiumoxid zu einem Formsand mit einer überraschenden Verbesserung seiner Fließeigenschaften und einer gesteigerten Beständigkeit des Formstoffgemisches gegen thermische Einwirkungen verbunden ist.

Verwendung als Gießerei-Formstoffgemisch

[0033] Die erhaltenen Formlinge wurden nun als feinprofilierte Kerne in einem Gießprozess mit flüssigem Aluminium getestet. Aluminium wurde verwendet, da hier bezüglich der Verwendbarkeit die größten Zweifel bestanden. Aluminium und Aluminiumoxid sind bereits seit längerem als Verbundwerkstoffe in Kombination in Verwendung. Daher ist zu erwarten, dass tragende Haftbrücken zwischen den Oxidpartikeln und dem flüssigen Metall ausgebildet werden können, die zu einer mit Oxidpartikeln verunreinigten Gussteiloberfläche führen können.

[0034] Die angefertigten Gussteile zeigten jedoch im Vergleich zu den Standardgussteilen nach dem Entformen eine deutlich glattere Oberfläche. Die Anzahl der durchschnittlich anhaftenden Körner pro Quadratzentimeter sank von 47 bis 49 auf 0,4 bis 0,5. Zusätzlich war die Haftkraft der einzelnen Körner an der Metalloberfläche extrem niedrig, sodass die Reinigung statt des üblichen Sandstrahlens mit Hilfe von Druckluft oder Ultraschall erfolgen konnte. Dies eröffnet die Möglichkeit, die abschließende Reinigung der Gussteile mit Methoden wie z. B. Ultraschallbädern oder auch Druckluftbeaufschlagung durchzuführen, welche deutlich kostengünstiger und schneller im Vergleich zum üblichen Sandstrahlen sind. Darüber hinaus wurden die Feinprofilierungen exakt in der im Formling vorgegebenen Art und Weise ausgeformt.

[0035] Der vorgenannte Effekt lässt sich insbesondere bei der maschinellen Kernherstellung in Verbindung mit komplizierten Gussteilen nutzen. So sind beispielsweise Oel-Wasserkanäle mit Hinterschneidungen im Gussteil von Automobil-Verbrennungsmotoren nunmehr mit einer besonders glatten Oberfläche herstellbar. Eine Nachbehandlung z.B. durch Strahlen der Gussteile ist nicht mehr erforderlich.

[0036] Bei der Entkernung der Gussteile zeigte sich ein zusätzlicher Effekt: Während die auf übliche Art und Weise hergestellten Gussteile in einem frequenzregulierten Schwingungsentleerer etwa 40 Sekunden lang erschüttert und gedreht werden mussten, um eine vollständige Entkernung zu bewirken, war bei den Gussteilen mit Oxidzusatz die Entkernung bereits nach 10 Sekunden vollständig abgeschlossen. Eine mikroskopische Untersuchung des entkernten Sandes zeigte mikroporöse Binderbrücken im Bereich der Kornzwicke, welche bei niederfrequenter Erschütterung leichter gelöst bzw. gebrochen werden können. Die 4fach beschleunigte Entkernung konnte bei jedem Prüfkörper wiederholbar festgestellt werden.

[0037] Eine Überprüfung der verbesserten Entkernbarkeit unter Variation von Bindemittelzusammensetzung und Al_2O_3 -Partikelgröße ergab zunächst, dass die verbesserte Entkernbarkeit stets mit den zuvor beschriebenen Binderbrücken gemeinsam auftrat. Wurde das erfindungsgemäße Verhältnis der mittleren Korngröße des Formsandes zur mittleren Korngröße der Al_2O_3 -Partikel über- oder unterschritten, so verschlechterte sich die Entkernbarkeit, und die Binderbrücken ließen eine deutlich kompaktere bzw. deutlich porösere aufgebrochene Struktur erkennen. Die Erfinder gehen davon aus, dass im erfindungsgemäßen Formling Binderbrücken zwischen den Quarzkörnern, gekennzeichnet durch ein Gerüst aus Al_2O_3 -Partikeln, Bindemittel als haftvermittelnde Phase und Poren entlang der Al_2O_3 -Partikel-Zwischenräume, optimale Sollbruchstellen darstellen, die bei Erschütterung nach dem Guss die verbesserte Entkernbarkeit bereitstellen.

[0038] Durch Zugabe von Wasser konnte die Entkernungszeit bei Bindemitteln auf Wasserglasbasis zusätzlich abgesenkt werden. Dies kann durch eine zusätzliche Schwächung der haftvermittelnden Phase der Binderbrücken durch Anlösen mit Wasser erklärt werden. Bei der Verringerung der Al_2O_3 -Partikelgröße auf unter $100\mu m$ durch Vermahlen von größeren Al_2O_3 -Partikeln wurde festgestellt, dass die Entkernungszeit im Vergleich zu Industrieprodukten gleicher Korngrößenverteilung 20 % niedriger ausfiel. Die verbesserte Entkernungszeit bei frisch gemahlene Al_2O_3 -Partikeln führen die Erfinder auf eine verringerte Haftkraft des Binders auf den frischen Bruchflächen der Partikel und ein besser lösbares Gerüst aus den unregelmäßig zerkleinerten Partikeln zurück:

[0039] Bei einer maximalen Al_2O_3 -Partikelgröße von $2,5\mu m$ wurde bei wässriger Entkernung bei Bindemitteln auf Wasserglasbasis eine sprunghafte Absenkung der Entkernungszeit festgestellt. Der mit Wasser in Kontakt gebrachte Kern zerfiel sofort und vollständig und konnte als homogene Suspension weiter verarbeitet werden. Mikroskopische Untersuchung der Binderbrückenstruktur zeigte, dass die Binderbrücken zwischen den Al_2O_3 -Partikeln Poren von $0,1\mu m$ bis maximal $2,5\mu m$ aufwiesen. Die Erfinder nehmen an, dass diese Mikroporen eine so starke Kapillarität aufweisen, dass zugesetztes Wasser stark beschleunigt in die Binderbrücken aufgenommen und verteilt wird, wodurch das Bindemittel umfassend angelöst und die Stabilität der Binderbrücke schlagartig abgesenkt wird.

[0040] Abschließend wurde das erfindungsgemäße Formstoffgemisch unter Verwendung von Aluminiumoxiden geringerer Reinheit mit gleichen, eingestellten Korngrößen wie zuvor beschrieben getestet. Dabei zeigte sich, dass bei einer Reinheit des Typs AL90,0 und geringer vermehrter Anhaftungen von Formsand auftraten. Dies wird daher als untere Grenze für den Reinheitsgehalt des Aluminiumoxids angesehen.

[0041] Im Folgenden werden Oxide, welche in ihrer Morphologie durch Vermahlung, Zerbrecen, Zerkleinern, Zersprengen, Prallmahlen, Vibrationsmahlen etc. während der Herstellung eingestellt wurden, als vermahlene Oxide bezeichnet. Es zeigte sich, dass auch mit vermahlene Aluminiumoxiden mit einem Reinheitsgrad von 90% die erfindungsgemäßen Vorteile erzielt werden konnten.

[0042] Zur Begründung der verschiedenen Parameterbereichsgrenzen des eingangs definierten vermahlene Aluminiumoxids wurden verschiedene, gemahlene Oxide untersucht. Bei Korngrößen <1 Mikrometer trat eine Klumpenbildung

bei der Vermischung mit wiederaufbereitetem Kernsand auf. Bei Korngrößen über 200 Mikrometer stellte man fest, dass eine vollständige Abdeckung des mit Aluminiumoxid zu beschichtenden Kornes nicht zuverlässig erfolgte.

[0043] Ferner wurde festgestellt, dass die feingemahlten Aluminiumoxide insbesondere in den Grenzbereichen von 100-200 Mikrometer vorzugsweise unmittelbar nach der Vermahlung dem Bindemittel zugemischt und verwendet werden müssen, sonst besteht bei einer längeren Lagerung die Gefahr des AnlöSENS bzw. der Aluminatbildung. Die Aluminatbildung erfolgt durch direkten Übergang des Aluminiums aus der oxidischen Oberfläche in die Lösung in Form eines negativ geladenen Komplexes. Das Aluminium wird im Komplex in Lösung gehalten, verteilt sich durch Diffusion, und neigt bei längerer Standzeit der Lösung zur lokalen Agglomeration und zum Ausflocken. Dies erfolgt insbesondere bei erhöhten Temperaturen wie sie im Gießereibetrieb überall auftreten können. Die Agglomeration und Ausflockung bewirkt inhomogen veränderte Fließigenschaften des Binders und macht eine Verwendung des Bindergemisches unmöglich.

[0044] Zusammenfassend besteht das erfindungsgemäße Gießerei-Formstoffgemisch aus Formsand, Bindemittel, Zuschlägen und Aluminiumoxid als emulsionsfreiem und damit emissionsfreiem Zusatz. Es bewirkt eine verbesserte Fließfähigkeit und Beständigkeit gegen thermische Einwirkungen des Formstoffgemisches, eine erheblich reduzierte Anzahl an anhaftenden Körnern am fertigen Gussteil, eine reduzierte Haftkraft der anhaftenden Körner am Gussteil sowie eine deutlich verkürzte Entkernungszeit.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Gießerei-Formstoffgemisches sieht vor, dass das Aluminiumoxid mit einer Reinheit von > 90% und einer Korngröße von 1-200 Mikrometer dem Bindemittel unmittelbar zugemischt und verarbeitet wird. Der Anteil kann dabei zwischen 10 und 85%, bezogen auf die Bindemittelmenge liegen.

[0046] Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Formstoffgemisches bilden sich zwischen den Sandkörnern mikroporöse Binderbrücken, welche eine schnelleres und einfacheres Entkernen und abschließendes Reinigen des Gussteils ermöglichen.

Patentansprüche

1. Form oder Formling für Gießereizwecke, bestehend aus Formsand, Bindemittel und Zuschlägen, wobei als Formsand Quarzsand und im Bindemittel Aluminiumoxid verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quarzsand in einem Korngrößenbereich von 0,05 bis 5 mm und als Zuschlag Aluminiumoxid mit einer Korngröße von 1 bis 200 Mikrometer verwendet wird, wobei das Aluminiumoxid frische Bruchflächen oder Bruchkanten aufweist und das mit Aluminiumoxid versehene Bindemittel auf der Oberfläche des Quarzsandes als deckende Schicht angeordnet ist, wobei Al₂O₃-Partikel als poröse, geschlossen flächendeckende, gepackte Schicht über den Binder auf dem einzelnen Quarzsandkorn gehalten sind und eine im Bindemittel enthaltene Wasserglasphase an den Berührungsfächen der Quarzkörner zwickelartig zusammengezogen ist und eine mikroporöse Struktur in den Grenzphasen in Form von porösen Binderbrücken aufweist, wobei Bindemittel und Quarzsand über die Bruchflächen oder Bruchkanten der Aluminiumoxid-Partikel in der Struktur des Formlings die mikroporösen Binderbrücken ausbildend miteinander verbunden sind.
2. Form oder Formling nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein gebrochenes und/oder vermahlene Aluminiumoxid verwendet wird, dessen Korngröße im Bereich von 1 bis 100 µm liegt.
3. Form oder Formling nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Porengröße der mikroporösen Struktur im Bereich von 0,1 bis 2,5 µm liegt.
4. Gießerei-Formstoffgemisch zur Herstellung einer Form oder eines Formlings nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bestehend aus Formsand, Bindemittel und Zuschlägen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zuschläge aus einem frisch gebrochenem oder vermahlene, emulsionsfreien Aluminiumoxid in einer Menge > 10%, bezogen auf den Bindemittelanteil bestehend, dass das Aluminiumoxid mit einer Korngröße zwischen 1 und 200 Mikrometer in einer Menge von 10-65% im Bindemittel enthalten ist, dass ein Bindemittel auf Wasserglasbasis mit einem Bindemittelgehalt von 1-10% im Formstoffgemisch enthalten ist und dass als Formsand Quarzsand in einem Korngrößenbereich von 0,05 bis 5 mm verwendet wird.
5. Gießerei-Formstoffgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Zuschlagsstoff Aluminiumoxid um ein Alpha-Aluminiumoxid handelt.
6. Gießerei-Formstoffgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumoxid ein reines Aluminiumoxid mit einem Reinheitsgrad von größer 90% ist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Form oder eines Formlings unter Verwendung eines Gießerei-Formstoffes, beste-

EP 1 832 357 B1

hend aus Formsand, Bindemitteln und Zuschlägen, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Formsand Quarzsand in einem Korngrößenbereich von 0,05 bis 5 mm verwendet wird, dass als Zuschlag frisch vermahlene Aluminiumoxid mit einer Korngröße von 1-200 Mikrometer in einer Menge von 10-85% Gewichtsprozent des Bindemittels diesem zugesetzt und mit dem Bindemittel homogen vermischt wird, dass das Bindemittel-Oxidgemisch mit dem Formsand vermischt und unter Druck in einen Formkasten eingeschossen und verfestigt wird, wobei das Mischungsverhältnis Bindemittel/Oxid zu Formsand in einem Verhältnis von 1-10 zu 90 gehalten wird und wobei die Trocknung des flüssigen Binders derart erfolgt, dass zwischen den einzelnen Quarzkörnern mikroporöse Binderbrücken erzeugt werden.

8. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumoxid mit einer Ausgangskorngröße > 200 µm auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen oder gebrochen wird und das Mahlprodukt unter Erhalt der erzeugten Bruchflächen und Bruchkanten zunächst mit dem Binder bei pH > 10 und dann innerhalb von 1 bis 10 Sekunden mit dem Formsand vermischt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zumischung des vermahlene Aluminiumoxids zu einem flüssigen Bindemittel erfolgt, wobei der Anteil des Bindemittel/Oxid-Gemischs an der Gesamtmischung 1,5-4 Gewichtsprozent beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung eines Gussteils unter Verwendung einer Form oder eines Formlings nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Entkernung des Gussteils eine niederfrequente Schwingung für maximal 10 Sekunden aufgebracht wird.
11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die fertigen Gussteile abschließend mit einer Ultraschall-Beaufschlagung von anhaftenden Sandkörnern befreit werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Form oder der Formling durch Zugabe von Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verlegung in einer feuchten Umgebung bis auf die Primärkorngröße erfolgt, wobei die Behandlungszeit vom Beginn der Feuchtigkeitszugabe bis zum vollständigen Zerfall unterhalb 1 Sekunde liegt.

Claims

1. A mould or moulded blank for casting purposes, comprising moulding sand, binding agents and additives, quartz sand being used as a moulding sand and aluminium oxide being used in the binding agent, **characterised in that** the quartz sand is used in a grain size range of from 0.05 to 5 mm and aluminium oxide with a grain size of from 1 to 200 micrometres being used as an additive, the aluminium oxide having fresh fracture planes or breaking edges and the binding agent provided with aluminium oxide being disposed on the surface of the quartz sand as a covering layer, Al₂O₃ particles being kept as a porous, closed, surface-covering, packed layer over the binder on the individual quartz sand grain, and a water glass phase contained in the binding agent being contracted on the contact surfaces of the quartz grains in a gusset-type manner, and having a microporous structure in the boundary phases in the form of porous binder bridges, binding agents and quartz sand being connected to one another such as to form the microporous binder bridges over the fracture planes or breaking edges of the aluminium oxide particles in the structure of the moulded blank.
2. The mould or moulded blank according to Claim 1, **characterised in that** a broken and/or ground aluminium oxide is used, the grain size of which is in the range of from 1 to 100 µm.
3. The mould or moulded blank according to any of the preceding claims, **characterised in that** the pore size of the microporous structure is in the range of from 0.1 to 2.5 µm.
4. A casting moulding material mixture for the production of a mould or of a moulded blank according to any of the preceding claims, comprising moulding sand, binding agents and additives, **characterised in that** the additives comprise a freshly broken or ground, emulsion-free aluminium oxide in a quantity > 10% in relation to the binding agent portion, that the aluminium oxide with a grain size of between 1 and 200 micrometres is contained in the binding agent in a quantity of 10-65%, that a binding agent with a water glass base is contained in the moulding

EP 1 832 357 B1

material mixture with a binding agent content of 1-10%, and that quartz sand with a grain size range of 0.05 to 5 mm is used as a moulding sand.

- 5 5. The casting moulding material mixture according to any of the preceding claims, **characterised in that** the aluminium oxide additive is an alpha aluminium oxide.
6. The casting moulding material mixture according to any of the preceding claims, **characterised in that** the aluminium oxide is a pure aluminium oxide with a purity grade of greater than 90%.
- 10 7. A method for producing a mould or a moulded blank using a casting moulding material comprising moulding sand, binding agents and additives, **characterised in that** quartz sand with a grain size range of from 0.05 to 5 mm is used as a moulding sand, that as an additive freshly ground aluminium oxide with a grain size of from 1-200 micrometres is added in a quantity of 10-85% by weight of the binding agent to the latter and is mixed homogeneously with the binding agent, that the binding agent/oxide mixture is mixed with the moulding sand and injected into a
15 moulding box under pressure and hardened, the binding agent/oxide to moulding sand mix ratio being kept at a ratio of 1-10 to 90, and the drying of the liquid binder taking place such that microporous binder bridges are produced between the individual quartz grains.
- 20 8. The method according to the preceding claim, **characterised in that** the aluminium oxide with an initial grain size > 200 μm is ground or broken into a grain size < 100 μm , and the ground product, keeping the fracture surfaces and breaking edges produced, is initially mixed with the binder at pH > 10 and is then mixed with the moulding sand within 1 to 10 seconds.
- 25 9. The method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the ground aluminium oxide is mixed to a liquid binding agent, wherein the proportion of the binding agent/oxide mixture contributing to the overall mixture is 1.5-4 percent by weight.
- 30 10. A method for producing a cast part using a mould or a moulded blank according to any of the preceding claims, **characterised in that** in order to remove the core of the cast part, low-frequency vibration is applied to it for maximum 10 seconds.
- 35 11. The method according to the preceding claim, **characterised in that** the finished cast parts are finally freed of adhering grains of sand by subjecting to ultrasound.
- 40 12. The method according to any of Claims 9 to 10, **characterised in that** the mould or the moulded blank is broken up into its component parts by adding water.
13. The method according to any of Claims 9 to 11, **characterised in that** the breaking-up into the primary grain size takes place in a moist environment, wherein the handling time from starting to add moisture until total break-up is less than 1 second.

Revendications

- 45 1. Forme ou pièce brute pour utilisation en fonderie, comprenant de la potée, de liants et d'agréats, en utilisant de la silice comme potée et de l'oxyde d'aluminium dans le liant, **caractérisée en ce que** la silice est utilisée avec une taille du grain entre 0,05 et 5 mm et comme agrégat on utilise l'oxyde d'aluminium avec une taille du grain entre 1 et 200 micromètres, en ayant l'oxyde d'aluminium de surfaces de rupture ou de bordures de rupture et en étant le liant contenant l'oxyde d'aluminium aligné comme couche couvrant sur la surface de la silice, et **caractérisée en**
50 **ce que** une verre soluble contenue dans le liant est contractée sur les surfaces de contact des graines de silice sous forme de gousset, et en ayant une structure microporeuse dans les phases de limitation sous forme de ponts poreux de liaison, en étant le liant et la silice connectés l'un avec l'autre par les surfaces de rupture et / ou par les bordures de rupture des particules en oxyde d'aluminium dans la structure de la pièce brute en formant de ponts de liaison microporeux.
- 55 2. Forme ou pièce brute selon revendication 1, **caractérisée en ce que** on utilise un oxyde d'aluminium rompu et / ou pulvérisé dont la taille du grain est entre 1 et 100 μm .

EP 1 832 357 B1

3. Forme ou pièce brute selon une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la taille de pores de la structure microporeuse est entre 0,1 et 2,5 μm .
- 5 4. Mixture de matière formant pour fonderie pour la production d'une forme ou d'une pièce brute selon une des revendications précédentes, étant constituée de silice, de liant et d'agrégats, **caractérisée en ce que** les agrégats sont constitués d'oxyde d'aluminium récemment rompu ou pulvérisé sans contenu d'émulsion dans une quantité > 10 % par rapport au contenu du liant, **caractérisée en ce que** l'oxyde d'aluminium avec une taille du grain entre 1 et 200 micromètres est contenu dans le liant avec une quantité entre les 10 et les 65 %, en étant contenu un liant sur la base de verre soluble avec un contenu de liant entre les 1 et les 10 % dans une mixture de matière formant et **caractérisée en ce que** comme sable formant on utilise la silice avec une taille du grain entre 0,05 et 5 mm.
- 10
5. Mixture de matière formant pour fonderie pour la production d'une forme ou d'une pièce brute selon une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agrégat d'oxyde d'aluminium est un oxyde d'aluminium du type alpha.
- 15
6. Mixture de matière formant pour fonderie pour la production d'une forme ou d'une pièce brute selon une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'oxyde d'aluminium est un oxyde d'aluminium pur ayant un degré de pureté supérieur aux 90 %.
- 20
7. Procédée pour la production d'une forme ou d'une pièce brute, en utilisant une mixture de matière formant pour fonderie, constituée de sable formant, de liants et d'agrégats, **caractérisée en ce que** comme sable formant on utilise de la silice avec une taille de grain entre 0,05 et 5 mm, **caractérisée en ce que** comme agrégat on ajoute de l'oxyde d'aluminium pulvérisé frais, ayant une taille du grain entre 1 et 200 micromètres, dans une quantité entre les 10 et les 85 % du poids du liant pour le mélanger de manière homogène avec le liant, **caractérisée en ce que** on mélange la mixture d'oxyde et le liant avec le sable formant, en fermant la mixture dans un armoire de forme pour la solidifier, en maintenant la relation de mixture du liant / oxyde et du sable formant dans un rapport de 1 - 10 jusqu'à 90 et en exécutant le séchage du liant liquide en telle façon que on produit de ponts de liaison poreux entre les grains du quartz.
- 25
8. Procédée selon une de revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'oxyde d'aluminium est pulvérisé ou rompu avec une taille du grain de départ de > 200 μm pour achever une taille du grain < 100 μm et que le produit pulvérisé est mélangé au début avec le liant avec un PH > 10 en obtenant les surfaces de rupture et les bordures de rupture produites et puis avec le sable formant entre 1 et 10 seconds.
- 30
9. Procédée selon une de revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la mixture additionnelle de l'oxyde d'aluminium pulvérisé est exécutée avec un liant liquide, en achevant une partie de la mixture entre le liant et l'oxyde de 1,5-4 pourcent du poids de la mixture complète.
- 35
10. Procédée pour la production d'un produit fondu en utilisant une forme ou une pièce brute selon une de revendications précédentes, **caractérisée en ce que** pour le dénoyautage du produit fondu on utilise une oscillation de fréquence basse pour une durée maximale de 10 seconds.
- 40
11. Procédée selon une de revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les produits fondus finis en fin sont libérés des grains du sable adhérents par un traitement ultrasonique.
- 45
12. Procédée selon une de revendications 9 à 10, **caractérisée en ce que** la forme ou la pièce brute est décomposée en ajoutant de l'eau à ses composants.
- 50
13. Procédée selon une de revendications 9 à 11, **caractérisée en ce que** la décomposition est exécutée dans un milieu humide jusqu'à qu'on achève la taille du graine primaire, en étant la durée de traitement depuis le début de l'ajoute de l'humidité jusqu'à la décomposition complète inférieure à 1 second.
- 55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006024540 A [0003]