

(19)



(11)

EP 2 097 192 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
23.02.2022 Patentblatt 2022/08

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
17.08.2016 Patentblatt 2016/33

(21) Anmeldenummer: **07819175.6**

(22) Anmeldetag: **19.10.2007**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
B22C 1/18 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
B22C 1/185

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/009110

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/046653 (24.04.2008 Gazette 2008/17)

(54) **PHOSPHORHALTIGE FORMSTOFFMISCHUNG ZUR HERSTELLUNG VON GIESSFORMEN FÜR DIE METALLVERARBEITUNG**

MOULDING MATERIAL MIXTURE CONTAINING PHOSPHORUS FOR PRODUCING CASTING MOULDS FOR MACHINING METAL

MÉLANGE DE MATIÈRES DE MOULAGE À BASE DE PHOSPHORE, UTILISÉ POUR PRODUIRE DES MOULES POUR LA TRANSFORMATION DE MÉTAUX

(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
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **19.10.2006 DE 102006049379**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.09.2009 Patentblatt 2009/37

(73) Patentinhaber: **ASK Chemicals GmbH**
40721 Hilden (DE)

(72) Erfinder:
• **Müller, Jens**
42781 Haan (DE)
• **Koch, Diether**
40822 Mettmann (DE)
• **Frohn, Marcus**
41542 Dormagen/Nierenheim (DE)
• **Körschgen, Jörg**
51107 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Müller Schupfner & Partner**
Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 796 681 EP-A1- 1 150 745
WO-A-01/39911 WO-A-94/14555
CS-B1- 218 263 DD-A1- 106 963

DD-A1- 140 213	DD-A1- 158 090
DD-A1- 213 369	DE-A1- 1 937 964
DE-A1- 2 112 475	DE-A1- 2 616 709
DE-A1- 2 854 547	DE-A1- 19 701 858
DE-A1-102004 042 535	DE-T2- 60 009 853
DE-T2- 69 734 315	GB-A- 813 772
GB-A- 847 477	GB-A- 1 283 301
GB-A- 1 299 779	GB-A- 1 377 071
JP-A- S52 124 414	JP-A- S52 138 434
PL-A1- 135 210	RO-B1- 95 104
SU-A1- 115 680	SU-A1- 1 318 345
SU-A1- 1 424 938	SU-A1- 1 650 318
US-A- 2 457 971	US-A- 2 768 087
US-A- 2 881 081	US-A- 2 895 838
US-A- 3 050 796	US-A- 4 162 238
US-A- 5 089 186	US-A- 5 582 232
US-A- 5 743 953	US-B1- 6 299 677

- **RO 95104 B1, Auszug WPI**
- **Ingvar L. Svensson: Chemistry and Mechanical Properties of Carbon Dioxide Cured Sodium Silicate Binders, Indian Foundry Journal, June 1986**
- **A.D. Sarkar et al: "Some properties of a few sodium silicate/CO₂ bonded non-siliceous materials", The British Foundryman, August 1963**
- **Xia Zhou et al: "Adhesive Bonding and Self-Curing Characteristics of Alpha- Starch Based Composite Binder for Green Sand Mould/Core", J. Mater. Sci. Technol., Vol. 20, No. 5, 2004**
- **Auszug WPI, SU 1650318 A1**
- **Auszug WPI, SU 318345 A1**
- **Auszug WPI, PL 135210 A1**

EP 2 097 192 B2

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Auszug WPI, SU 1424938 A1 • Auszug WPI, SU 115680 A • Auszug CAplus, CS 218263 B1 • Auszug WPI, JP S52124414 A • Wikipedia, Suchwort: Colloidal silica, 27. April 2017 • Wikipedia, Suchwort: Sorbit, 27. April 2017 • Dictionary of Construction: Suchwort: Ottawa Sand, 27. April 2017, http://www.dictionaryofconstruction.com/definition/ottawa-sand.html • Online-handelsregister: Handelsregistrauszug von ASK Chemicals Feeding Systems GmbH (HRB 20448), https://www.online-handelsregister.de/handelsregistrauszug/rp/Koblenz/A/ASK+Che, 27. April 2017 • Verbesserte Kern- und Formsandgemische, Minerals, Binders, Clays (Proprietary), Ltd, 09. Juni 1971 • Wikipedia, Suchwort: Kieselgur, 27. April 2017 | <ul style="list-style-type: none"> • Wikipedia, Suchwort Kieselsäuren, 28. April 2017 • Hartmut Polzin: "Anorganische Binder zur Form- und Kernherstellung in der Gießerei", Fachverlag Schiele und Schon GmbH, 1. Auflage, Juni 2012, ISBN: 978-3-7949-0824-0 • Jan Schlomach: "Dissertation Feststoffbildung bei technischen Fallprozessen", 20. März 2006, ISBN 3-86644-024-3 • Universität Karlsruhe: Untersuchungen zur industriellen Fällung von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat, • H.R. Wallingford Ltd.; J. Sutherland et al: Laboratory tests of scour at a seawall, 3. Mai 2017 • SHKwissen: Blähglas, 3. Mai 2017, https://www.haustechnikdialog.de/SHKwissen/2230/Blaehglas • The Free Dictionary: Suchwort: Peptized, 08. Mai 2017, https://www.thefreedictionary.com/ |
|---|--|

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Gießform für den Leichtmetallguss erhalten nach einem Verfahren und unter Verwendung einer Formstoffmischung nach Anspruch 1.

[0002] Gießformen für die Herstellung von Metallkörpern werden im Wesentlichen in zwei Ausführungen hergestellt. Eine erste Gruppe bilden die so genannten Kerne oder Formen. Aus diesen wird die Gießform zusammengesetzt, welche im Wesentlichen die Negativform des herzustellenden Gussstücks darstellt. Eine zweite Gruppe bilden Hohlkörper, sog. Speiser, welche als Ausgleichsreservoir wirken. Diese nehmen flüssiges Metall auf, wobei durch entsprechende Maßnahmen dafür gesorgt wird, dass das Metall länger in der flüssigen Phase verbleibt, als das Metall, das sich in der die Negativform bildenden Gießform befindet. Erstarrt das Metall in der Negativform, kann flüssiges Metall aus dem Ausgleichsreservoir nachfließen, um die beim Erstarren des Metalls auftretende Volumenkontraktion auszugleichen.

[0003] Gießformen bestehen aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Quarzsand, dessen Körner nach dem Ausformen der Gießform durch ein geeignetes Bindemittel verbunden werden, um eine ausreichende mechanische Festigkeit der Gießform zu gewährleisten. Für die Herstellung von Gießformen verwendet man also einen feuerfesten Formgrundstoff, welcher mit einem geeigneten Bindemittel behandelt wurde. Der feuerfeste Formgrundstoff liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor, so dass er in eine geeignete Hohlform eingefüllt und dort verdichtet werden kann. Durch das Bindemittel wird ein fester Zusammenhalt zwischen den Partikeln des Formgrundstoffs erzeugt, so dass die Gießform die erforderliche mechanische Stabilität erhält.

[0004] Gießformen müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Beim Gießvorgang selbst müssen sie zunächst eine ausreichende Stabilität und Temperaturbeständigkeit aufweisen, um das flüssige Metall in die aus einem oder mehreren Gieß(teil)formen gebildete Hohlform aufzunehmen. Nach Beginn des Erstarrungsvorgangs wird die mechanische Stabilität der Gießform durch eine erstarrte Metallschicht gewährleistet, die sich entlang der Wände der Hohlform ausbildet. Das Material der Gießform muss sich nun unter dem Einfluss der vom Metall abgegebenen Hitze in der Weise zersetzen, dass es seine mechanische Festigkeit verliert, also der Zusammenhalt zwischen einzelnen Partikeln des feuerfesten Materials aufgehoben wird. Dies wird erreicht, indem sich beispielsweise das Bindemittel unter Hitzeeinwirkung zersetzt. Nach dem Abkühlen wird das erstarrte Gussstück gerüttelt, wobei im Idealfall das Material der Gießformen wieder zu einem feinen Sand zerfällt, der sich aus den Hohlräumen der Metallform ausgießen lässt.

[0005] Zur Herstellung der Gießformen können sowohl organische als auch anorganische Bindemittel eingesetzt werden, deren Aushärtung jeweils durch kalte oder heiße Verfahren erfolgen kann. Als kalte Verfahren bezeichnet man dabei Verfahren, welche im Wesentlichen bei Raumtemperatur ohne Erhitzen der Gießform durchgeführt werden. Die Aushärtung erfolgt dabei meist durch eine chemische Reaktion, die beispielsweise dadurch ausgelöst wird, dass ein Gas als Katalysator durch die zu härtende Form geleitet wird. Bei heißen Verfahren wird die Formstoffmischung nach der Formgebung auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt, um beispielsweise das im Bindemittel enthaltene Lösungsmittel auszutreiben oder um eine chemische Reaktion zu initiieren, durch welche das Bindemittel beispielsweise durch Vernetzen ausgehärtet wird.

[0006] Gegenwärtig werden für die Herstellung von Gießformen vielfach solche organischen Bindemittel eingesetzt, bei denen die Härtungsreaktion durch einen gasförmigen Katalysator beschleunigt wird oder die durch Reaktion mit einem gasförmigen Härter ausgehärtet werden. Diese Verfahren werden als "Cold-Box"-Verfahren bezeichnet.

[0007] Ein Beispiel für die Herstellung von Gießformen unter Verwendung organischer Bindemittel ist das so genannte Ashland-Cold-Box-Verfahren. Es handelt sich dabei um ein Zweikomponenten-System. Die erste Komponente besteht aus der Lösung eines Polyols, meistens eines Phenolharzes. Die zweite Komponente ist die Lösung eines Polyisocyanates. So werden gemäß der US 3,409,579 A die beiden Komponenten des Polyurethanbinders zur Reaktion gebracht, indem nach der Formgebung ein gasförmiges tertiäres Amin durch das Gemisch aus Formgrundstoff und Bindemittel geleitet wird. Bei der Aushärtereaktion von Polyurethanbindern handelt es sich um eine Polyaddition, d.h. eine Reaktion ohne Abspaltung von Nebenprodukten, wie z.B. Wasser. Zu den weiteren Vorteilen dieses Cold-Box-Verfahrens gehören gute Produktivität, Maßgenauigkeit der Gießformen sowie gute technische Eigenschaften, wie die Festigkeit der Gießformen, die Verarbeitungszeit des Gemisches aus Formgrundstoff und Bindemittel, usw.

[0008] Zu den heißhärtenden organischen Verfahren gehört das Hot-Box-Verfahren auf Basis von Phenol- oder Furanharzen, das Warm-Box-Verfahren auf Basis von Furanharzen und das Croning-Verfahren auf Basis von Phenol-Novolak-Harzen. Beim Hot-Box- sowie beim Warm-Box-Verfahren werden flüssige Harze mit einem latenten, erst bei erhöhter Temperatur wirksamen Härter zu einer Formstoffmischung verarbeitet. Beim Croning-Verfahren werden Formgrundstoffe, wie Quarz, Chromerz-, Zirkonsande, etc. bei einer Temperatur von ca. 100 bis 160°C mit einem bei dieser Temperatur flüssigen Phenol-Novolak-Harz umhüllt. Als Reaktionspartner für die spätere Aushärtung wird Hexamethylentetramin zugegeben. Bei den oben genannten heißhärtenden Technologien findet die Formgebung und Aushärtung in beheizbaren Werkzeugen statt, die auf eine Temperatur von bis zu 300°C aufgeheizt werden.

[0009] Unabhängig vom Aushärtemechanismus ist allen organischen Systemen gemeinsam, dass sie sich beim Einfüllen des flüssigen Metalls in die Gießform thermisch zersetzen und dabei Schadstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylole, Phenol, Formaldehyd und höhere, teilweise nicht identifizierte Crackprodukte freisetzen können. Es ist zwar durch

verschiedene Maßnahmen gelungen, diese Emissionen zu minimieren, völlig vermeiden lassen sie sich bei organischen Bindemitteln jedoch nicht. Auch bei anorganischorganischen Hybridsystemen, die, wie die z.B. beim Resol-CO₂-Verfahren eingesetzten Bindemittel, einen Anteil an organischen Verbindungen enthalten, treten solche unerwünschten Emissionen beim Gießen der Metalle auf.

[0010] Um die Emission von Zersetzungsprodukten während des Gießvorgangs zu vermeiden, müssen Bindemittel verwendet werden, die auf anorganischen Materialien beruhen bzw. die höchstens einen sehr geringen Anteil an organischen Verbindungen enthalten. Solche Bindemittelsysteme sind bereits seit längerem bekannt. Es sind Bindemittelsysteme entwickelt worden, welche sich durch Einleitung von Gasen aushärten lassen. Ein derartiges System ist beispielsweise in der GB 782 205 beschrieben, in welchem ein Alkaliwasserglas als Bindemittel verwendet wird, das durch Einleitung von CO₂ ausgehärtet werden kann. In der DE 199 25 167 wird eine exotherme Speisermasse beschrieben, die ein Alkalisilikat als Bindemittel enthält. Ferner sind Bindemittelsysteme entwickelt worden, welche bei Raumtemperatur selbsthärtend sind. Ein solches, auf Phosphorsäure und Metalloxiden beruhendes System ist z.B. in der US 5,582,232 beschrieben. Schließlich sind noch anorganische Bindemittelsysteme bekannt, die bei höheren Temperaturen ausgehärtet werden, beispielsweise in einem heißen Werkzeug. Solche heißhärtenden Bindemittelsysteme sind beispielsweise aus der US 5,474,606 bekannt, in welcher ein aus Alkaliwasserglas und Aluminiumsilikat bestehendes Bindemittelsystem beschrieben wird.

[0011] Anorganische Bindemittel weisen im Vergleich zu organischen Bindemitteln jedoch auch Nachteile auf. Beispielsweise besitzen die mit Wasserglas als Bindemittel hergestellten Gießformen eine relativ geringe Festigkeit. Dies führt insbesondere bei der Entnahme der Gießform aus dem Werkzeug zu Problemen, da die Gießform zerbrechen kann. Gute Festigkeiten zu diesem Zeitpunkt sind besonders wichtig für die Produktion komplizierter, dünnwandiger Formteile und deren sichere Handhabung. Der Grund für die niedrigen Festigkeiten besteht in erster Linie darin, dass die Gießformen noch Restwasser aus dem Bindemittel enthalten. Längere Verweilzeiten im heißen geschlossenen Werkzeug helfen nur bedingt, da der Wasserdampf nicht in ausreichendem Maß entweichen kann. Um eine möglichst vollständige Trocknung der Gießformen zu erreichen, wird in der WO 98/06522 vorgeschlagen, die Formstoffmischung nach dem Ausformen nur solange in einem temperierten Kernkasten zu belassen, dass sich eine formstabile und tragfähige Randschale ausbildet. Nach dem Öffnen des Kernkastens wird die Form entnommen und anschließend unter Einwirkung von Mikrowellen vollständig getrocknet. Die zusätzliche Trocknung ist jedoch aufwändig, verlängert die Produktionszeit der Gießformen und trägt, nicht zuletzt auch durch die Energiekosten, erheblich zur Verteuerung des Herstellungsprozesses bei.

[0012] Eine weitere Schwachstelle der bisher bekannten anorganischen Bindemittel ist die geringe Stabilität der damit hergestellten Gießformen gegen hohe Luftfeuchtigkeit. Damit ist eine Lagerung der Formkörper über einen längeren Zeitraum, wie bei organischen Bindemitteln üblich, nicht gesichert möglich.

[0013] In der EP 1 122 002 wird ein Verfahren beschrieben, das sich zur Herstellung von Gießformen für den Metallguss eignet. Zur Herstellung des Bindemittels wird ein Alkalihydroxid, insbesondere Natronlauge, mit einem teilchenförmigen Metalloxyd vermischt, welches in Gegenwart der Alkalilauge ein Metallat ausbilden kann. Die Teilchen werden getrocknet, nachdem sich am Rand der Teilchen eine Schicht aus dem Metallat ausgebildet hat. Im Kern der Teilchen verbleibt ein Abschnitt, in welchem das Metalloxyd nicht umgesetzt wurde. Als Metalloxyd wird vorzugsweise ein disperses Siliciumdioxid oder auch feinteiliges Titanoxid oder Zinkoxid verwendet.

[0014] In der WO 94/14555 wird eine Formstoffmischung beschrieben, welche auch zur Herstellung von Gießformen geeignet ist und die neben einem feuerfesten Formgrundstoff ein Bindemittel enthält, welches aus einem Phosphat- oder Boratglas besteht, wobei die Mischung weiter ein feinteiliges feuerfestes Material enthält. Als feuerfestes Material kann beispielsweise auch Siliciumdioxid verwendet werden.

[0015] In der EP 1 095 719 A2 wird ein Bindemittelsystem für Formsande zur Herstellung von Kernen beschrieben. Das Bindemittelsystem auf Wasserglasbasis besteht aus einer wässrigen Alkalisilikatlösung und einer hygroskopischen Base, wie beispielsweise Natriumhydroxid, die im Verhältnis 1:4 bis 1:6 zugesetzt wird. Das Wasserglas weist ein Modul SiO₂/M₂O von 2,5 bis 3,5 und einen Feststoffanteil von 20 bis 40 % auf. Um eine rieselfähige Formstoffmischung zu erhalten, welche auch in komplizierte Kernformen eingefüllt werden kann, sowie zur Steuerung der hygroskopischen Eigenschaften, enthält das Bindemittelsystem noch einen oberflächenaktiven Stoff, wie Silikonöl, das einen Siedepunkt $\geq 250^{\circ}\text{C}$ aufweist. Das Bindemittelsystem wird mit einem geeigneten Feuerfeststoff, wie Quarzsand, vermischt und kann dann mit einer Kernschießmaschine in einen Kernkasten eingeschossen werden. Die Aushärtung der Formstoffmischung erfolgt durch Entzug des noch enthaltenen Wassers. Die Trocknung bzw. Aushärtung der Gießform kann auch unter Einwirkung von Mikrowellen erfolgen.

[0016] Um höhere Anfangsfestigkeiten, eine bessere Beständigkeit der Gießform gegen Luftfeuchtigkeit und beim Guss ein besseres Ergebnis bei der Oberfläche des Gusstücks zu erhalten, wird in der WO 2006/024540 A2 eine Formstoffmischung vorgeschlagen, welche neben einem feuerfesten Formgrundstoff ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel enthält. Der Formstoffmischung ist ein Anteil eines teilchenförmigen Metalloxyds zugesetzt. Bevorzugt wird als teilchenförmiges Metalloxyd Fällungskieselsäure oder pyrogene Kieselsäure verwendet.

[0017] In der EP 0 796 681 A2 wird ein anorganisches Bindemittel für die Herstellung von Gießformen beschrieben,

welches in gelöster Form ein Silikat sowie ein Phosphat enthält. Als Phosphate werden bevorzugt Polyphosphate der Formel $((\text{PO}_3)_n)$ verwendet, wobei n der mittleren Kettenlänge entspricht und Werte von 3 bis 32 annehmen kann. Das Bindemittel wird mit einem feuerfesten Formgrundstoff vermischt und dann zu einer Gießform geformt. Das Aushärten der Gießform erfolgt durch Erhitzen der Form auf Temperaturen von etwa 120 °C unter Durchblasen von Luft. Die auf

diese Weise hergestellten Testformen zeigen eine hohe Heißfestigkeit nach der Entnahme aus der Form wie auch eine hohe Kaltfestigkeit. Ein Nachteil sind hierbei jedoch die Anfangsfestigkeiten, mit denen eine prozesssichere Serienkernfertigung nicht gewährleistet werden kann. Auch die thermische Stabilität ist für die Anwendung bei Temperaturen oberhalb 500 °C, insbesondere bei thermisch stark beanspruchten Formen, unzureichend.

[0018] Wegen des oben diskutierten Problems der beim Gießen auftretenden gesundheitsschädlichen Emissionen ist man bemüht, bei der Herstellung von Gießformen auch bei komplizierten Geometrien die organischen Bindemittel durch anorganische Bindemittel zu ersetzen. Werden jedoch Gießformen hergestellt, die sehr dünnwandige Segmente umfassen, wird beim Gießvorgang oft eine Deformation dieser dünnwandigen Abschnitte beobachtet. Dies kann zu Abweichungen in den Abmessungen des Gusstücks führen, die durch nachträgliche Bearbeitung nicht mehr ausgeglichen werden können. Das Gusstück wird damit unbrauchbar. Dünnwandige Abschnitte der Gießform werden beim Guss thermisch stärker belastet als dickwandige Abschnitte und neigen daher eher zur Deformation. Dieses Problem tritt bereits beim Aluminiumguss auf, wobei hier im Vergleich zum Eisen- oder Stahlguss mit etwa 650 - 750 °C relativ niedrige Temperaturen herrschen. Besonders problematisch wird dies, wenn das flüssige Metall beim Einfüllen in die Gießform unter einem Neigungswinkel auf die thermisch hoch belasteten dünnwandigen Abschnitte trifft und durch den metallostatischen Druck hohe mechanische Kräfte auf die dünnwandigen Abschnitte einwirken.

[0019] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für den Leichtmetallguss zur Verfügung zu stellen, welche mindestens einen feuerfesten Formgrundstoff sowie ein auf Wasserglas basierendes Bindemittelsystem umfasst, wobei die Formstoffmischung einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid, welche die Herstellung von Gießformen ermöglicht, die dünnwandige Abschnitte umfassen, wobei beim Metallguss die dünnwandigen Abschnitte keine Deformation zeigen.

[0020] Diese Aufgabe wird durch die Verwendung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Verwendung sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

[0021] Überraschend wurde gefunden, dass durch den Zusatz einer phosphorhaltigen Verbindung nach Anspruch 1 die Festigkeit der Gießform soweit erhöht werden kann, dass auch dünnwandige Abschnitte verwirklicht werden können, die beim Metallguss keine Deformation erfahren. Dies gilt auch dann, wenn das flüssige Metall beim Guss unter einem Winkel auf die Oberfläche der dünnwandigen Abschnitte der Gießform trifft und daher starke mechanische Kräfte auf den dünnwandigen Abschnitt der Gießform einwirken. Dadurch können auch Gießformen mit sehr komplexer Geometrie unter Verwendung anorganischer Bindemittel hergestellt werden, sodass auch für diese Anwendungen auf die Verwendung organischer Bindemittel verzichtet werden kann.

[0022] Die erfindungsgemäße Verwendung ist durch Anspruch 1 gekennzeichnet.

[0023] Die Formstoffmischung enthält als weiteren Bestandteil eine phosphorhaltige Verbindung, wobei der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% gewählt ist, und die phosphorhaltige Verbindung ein Natrium-Metaphosphat oder ein Natrium-Polyphosphat ist.

[0024] Als feuerfester Formgrundstoff können für die Herstellung von Gießformen übliche Materialien verwendet werden. Der feuerfeste Formgrundstoff muss bei den beim Metallguss herrschenden Temperaturen eine ausreichende Formbeständigkeit aufweisen. Ein geeigneter feuerfester Formgrundstoff zeichnet sich daher durch einen hohen Schmelzpunkt aus. Der Schmelzpunkt des feuerfesten Formgrundstoffs liegt vorzugsweise höher als 700 °C, bevorzugt höher als 800 °C, besonders bevorzugt höher als 900 °C und insbesondere bevorzugt höher als 1000 °C. Als feuerfester Formgrundstoffe sind beispielsweise Quarz- oder Zirkonsand geeignet. Weiter sind auch faserförmige feuerfeste Formgrundstoffe geeignet, wie beispielsweise Schamottefasern. Weitere geeignete feuerfeste Formgrundstoffe sind beispielsweise Olivin, Chromerzsand, Vermiculit.

[0025] Weiter können als feuerfeste Formgrundstoffe auch künstliche feuerfeste Formgrundstoffe verwendet werden, wie z.B. Aluminiumsilikathohlkugeln (sog. Microspheres), Glasperlen, Glasgranulat oder unter der Bezeichnung "Cera-beads[®]" bzw. "Carboaccucast[®]" bekannte kugelförmige keramische Formgrundstoffe. Diese künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe werden synthetisch hergestellt oder fallen beispielsweise als Abfall in industriellen Prozessen an. Diese kugelförmigen keramischen Formgrundstoffe enthalten als Mineralien beispielsweise Mullit, Korund, β -Cristobalit in unterschiedlichen Anteilen. Sie enthalten als wesentliche Anteile Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Typische Zusammensetzungen enthalten beispielsweise Al_2O_3 und SiO_2 in etwa gleichen Anteilen. Daneben können noch weitere Bestandteile in Anteilen von < 10 % enthalten sein, wie TiO_2 , Fe_2O_3 . Der Durchmesser der kugelförmigen feuerfesten Formgrundstoffe beträgt vorzugsweise weniger als 1000 μm , insbesondere weniger als 600 μm . Geeignet sind auch synthetisch hergestellte feuerfeste Formgrundstoffe, wie beispielsweise Mullit ($x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{ SiO}_2$, mit $x = 2$ bis 3, $y = 1$ bis 2; ideale Formel: Al_2SiO_5). Diese künstlichen Formgrundstoffe gehen nicht auf einen natürlichen Ursprung zurück und können auch einem besonderen Formgebungsverfahren unterworfen worden sein, wie beispielsweise bei der Her-

stellung von Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln, Glasperlen oder kugelförmigen keramischen Formgrundstoffen. Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln entstehen beispielsweise bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe oder anderer brennbarer Materialien und werden aus der bei der Verbrennung entstehenden Asche abgetrennt. Mikrohohlkugeln als künstlicher feuerfester Formgrundstoff zeichnen sich durch ein niedriges spezifisches Gewicht aus. Dies geht zurück auf die Struktur dieser künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe, welche gasgefüllte Poren umfassen. Diese Poren können offen oder geschlossen sein. Bevorzugt werden geschlossenporige künstliche feuerfeste Formgrundstoffe verwendet. Bei Verwendung offenerporiger künstlicher feuerfester Formgrundstoffe wird ein Teil des auf Wasserglas basierenden Bindemittels in den Poren aufgenommen und kann dann keine Bindewirkung mehr entfalten.

[0026] Gemäß einer Ausführungsform werden als künstliche Formgrundstoffe Glasmaterialien verwendet. Diese werden insbesondere entweder als Glaskugeln oder als Glasgranulat eingesetzt. Als Glas können übliche Gläser verwendet werden, wobei Gläser, die einen hohen Schmelzpunkt zeigen, bevorzugt sind. Geeignet sind beispielsweise Glasperlen und/oder Glasgranulat, das aus Glasbruch hergestellt wird. Ebenfalls geeignet sind Boratgläser. Die Zusammensetzung derartiger Gläser ist beispielhaft in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle: Zusammensetzung von Gläsern

Bestandteil	Glasbruch	Boratglas
SiO ₂	50 - 80 %	50 - 80 %
Al ₂ O ₃	0 - 15 %	0 - 15 %
Fe ₂ O ₃	< 2 %	< 2 %
M ^{II} O	0 - 25 %	0 - 25 %
M ^I ₂ O	5 - 25 %	1 - 10 %
B ₂ O ₃		< 15 %
Sonst.	< 10 %	< 10 %
M ^{II} : Erdalkalimetall, z.B. Mg, Ca, Ba		
M ^I : Alkalimetall, z.B. Na, K		

[0027] Neben den in der Tabelle aufgeführten Gläsern können jedoch auch andere Gläser verwendet werden, deren Gehalt an den oben genannten Verbindungen außerhalb der genannten Bereiche liegt. Ebenso können auch Spezialgläser verwendet werden, die neben den genannten Oxiden auch andere Elemente bzw. deren Oxide enthalten.

[0028] Der Durchmesser der Glaskugeln beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 µm, bevorzugt 5 bis 500 µm und besonders bevorzugt 10 bis 400 µm.

[0029] Bevorzugt wird lediglich ein Teil des feuerfesten Formgrundstoffs durch Glasmaterialien gebildet. Der Anteil des Glasmaterials am feuerfesten Formgrundstoff wird bevorzugt geringer als 35 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt geringer als 15 Gew.-% gewählt.

[0030] In Gießversuchen mit Aluminium wurde gefunden, dass bei Verwendung künstlicher Formgrundstoffe, vor allem bei Glasperlen, Glasgranulat bzw. Microspheres aus Glas, nach dem Gießen weniger Formsand an der Metalloberfläche haften bleibt als bei Verwendung von reinem Quarzsand. Der Einsatz derartiger künstlicher Formgrundstoffe auf Basis von Glasmaterialien ermöglicht daher die Erzeugung glatter Gussoberflächen, wobei eine aufwändige Nachbehandlung durch Strahlen nicht oder zumindest in erheblich geringerem Ausmaß erforderlich ist.

[0031] Um den beschriebenen Effekt der Erzeugung glatter Gussoberflächen zu erhalten, wird der Anteil des Glasmaterials am feuerfesten Formgrundstoff vorzugsweise größer als 0,5 Gew.-%, bevorzugt größer als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt größer als 2 Gew.-% gewählt.

[0032] Es ist nicht notwendig, den gesamten feuerfesten Formgrundstoff aus den künstlichen feuerfesten Formgrundstoffen zu bilden. Der bevorzugte Anteil der künstlichen Formgrundstoffe liegt bei mindestens etwa 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens etwa 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge des feuerfesten Formgrundstoffs. Der feuerfeste Formgrundstoff weist vorzugsweise einen rieselfähigen Zustand auf, so dass die Formstoffmischung in üblichen Kernschießmaschinen verarbeitet werden kann.

[0033] Aus Kostengründen wird der Anteil der künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe gering gehalten. Bevorzugt beträgt der Anteil der künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe am feuerfesten Formgrundstoff weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 75 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 65 Gew.-%.

[0034] Als weitere Komponente umfasst die Formstoffmischung ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel. Als Wasserglas können dabei übliche Wassergläser verwendet werden, wie sie bereits bisher als Bindemittel in Formstoff-

mischungen verwendet werden. Diese Wassergläser enthalten gelöste Natrium- oder Kaliumsilikate und können durch Lösen von glasartigen Kalium- und Natriumsilikaten in Wasser hergestellt werden. Das Wasserglas weist vorzugsweise ein Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis 3,5, auf, wobei M für Natrium und/oder Kalium steht. Die Wassergläser weisen vorzugsweise einen Feststoffanteil im Bereich von 30 bis 60 Gew.-% auf. Der Feststoffanteil bezieht sich auf die im Wasserglas enthaltene Menge an SiO_2 und M_2O .

[0035] Weiter enthält die Formstoffmischung einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches synthetisch hergestelltes amorphes Siliciumdioxid ist. Die durchschnittliche Primärpartikelgröße des teilchenförmigen Metalloxids kann zwischen 0,10 μm und 1 μm betragen. Wegen der Agglomeration der Primärpartikel beträgt jedoch die Teilchengröße der Metalloxide vorzugsweise weniger als 300 μm , bevorzugt weniger als 200 μm , insbesondere bevorzugt weniger als 100 μm . Sie liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 90 μm , insbesondere bevorzugt 10 bis 80 μm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 μm . Die Teilchengröße lässt sich beispielsweise durch Siebanalyse bestimmen. Besonders bevorzugt beträgt der Siebrückstand auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 63 μm weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 8 Gew.-%.

[0036] Als teilchenförmiges Siliciumdioxid wird vorzugsweise Fällungskieselsäure und/oder pyrogene Kieselsäure verwendet. Fällungskieselsäure wird durch Reaktion einer wässrigen Alkalisilikatlösung mit Mineralsäuren erhalten. Der dabei anfallende Niederschlag wird anschließend abgetrennt, getrocknet und vermahlen. Unter pyrogenen Kieselsäuren werden Kieselsäuren verstanden, die bei hohen Temperaturen durch Koagulation aus der Gasphase gewonnen werden. Die Herstellung pyrogener Kieselsäure kann beispielsweise durch Flammhydrolyse von Siliciumtetrachlorid oder im Lichtbogenofen durch Reduktion von Quarzsand mit Koks oder Anthrazit zu Siliciummonoxidgas mit anschließender Oxidation zu Siliciumdioxid erfolgen. Die nach dem Lichtbogenofen-Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren können noch Kohlenstoff enthalten. Fällungskieselsäure und pyrogene Kieselsäure sind für die Formstoffmischung gleich gut geeignet. Diese Kieselsäuren werden im Weiteren als "synthetisches amorphes Siliciumdioxid" bezeichnet.

[0037] Die Erfinder nehmen an, dass das stark alkalische Wasserglas mit den an der Oberfläche des synthetisch hergestellten amorphen Siliciumdioxids angeordneten Silanolgruppen reagieren kann und dass beim Verdampfen des Wassers eine intensive Verbindung zwischen dem Siliciumdioxid und dem dann festen Wasserglas hergestellt wird.

[0038] Als wesentliche weitere Komponente enthält die Formstoffmischung eine phosphorhaltige Verbindung und der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% gewählt ist, und die phosphorhaltige Verbindung ein Natrium-Metaphosphat oder ein Natrium-Polyphosphat ist, nachfolgend auch nur kurz das Phosphat.

[0039] Unter Polyphosphaten werden insbesondere lineare Phosphate verstanden, die mehr als ein Phosphoratom umfassen, wobei die Phosphoratom jeweils über Sauerstoffbrücken verbunden sind. Polyphosphate werden durch Kondensation von Orthophosphationen unter Wasserabspaltung erhalten, sodass eine lineare Kette von PO_4 -Tetraedern erhalten wird, die jeweils über Ecken verbunden sind. Polyphosphate weisen die allgemeine Formel $(\text{O}(\text{PO}_3)_n)^{(n+2)-}$ auf, wobei n der Kettenlänge entspricht. Ein Polyphosphat kann bis zu mehreren hundert PO_4 -Tetraeder umfassen. Bevorzugt werden jedoch Polyphosphate mit kürzeren Kettenlängen eingesetzt. Bevorzugt weist n Werte von 2 bis 100, insbesondere bevorzugt 5 bis 50 auf. Es können auch höher kondensierte Polyphosphate verwendet werden, d.h. Polyphosphate, in welchen die PO_4 -Tetraeder über mehr als zwei Ecken miteinander verbunden sind und daher eine Polymerisation in zwei bzw. drei Dimensionen zeigen.

[0040] Unter Metaphosphaten werden zyklische Strukturen verstanden, die aus PO_4 -Tetraedern aufgebaut sind, die jeweils über Ecken verbunden sind. Metaphosphate weisen die allgemeine Formel $((\text{PO}_3)_n)^{n-}$ auf, wobei n mindestens 3 beträgt. Bevorzugt weist n Werte von 3 bis 10 auf.

[0041] Es können sowohl einzelne Phosphate verwendet werden als auch Gemische aus verschiedenen Phosphaten.

[0042] Der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, beträgt zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-%. Bei einem Anteil von weniger als 0,05 Gew.-% ist kein deutlicher Einfluss auf die Formbeständigkeit der Gießform festzustellen. Übersteigt der Anteil des Phosphats 1,0 Gew.-%, nimmt die Heißfestigkeit der Gießform stark ab.

[0043] Die phosphorhaltige Verbindung kann an sich in fester oder gelöster Form der Formstoffmischung zugesetzt sein. Bevorzugt ist die phosphorhaltige Verbindung der Formstoffmischung als Feststoff zugesetzt. Wird die phosphorhaltige Verbindung in gelöster Form zugegeben, ist Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

[0044] Als weiterer Vorteil eines Zusatzes phosphorhaltiger Verbindungen zu Formstoffmischungen zur Herstellung von Gießformen wurde gefunden, dass die Formen nach dem Metallguss einen sehr guten Zerfall zeigen. Dies trifft für Metalle zu, die niedrigere Gießtemperaturen benötigen, wie Leichtmetalle, insbesondere Aluminium. Beim Eisenguss wirken höhere Temperaturen von mehr als 1200°C auf die Gießform ein, sodass eine erhöhte Gefahr eines Verglasens der Gießform und damit einer Verschlechterung der Zerfallseigenschaften besteht.

[0045] Im Rahmen der von den Erfindern durchgeführten Untersuchungen zur Stabilität und zum Zerfall von Gießformen wurde auch Eisenoxid als mögliches Additiv in Betracht gezogen. Bei Zusatz von Eisenoxid zur Formstoffmischung wird ebenfalls eine Steigerung der Stabilität der Gießform beim Metallguss beobachtet. Durch den Zusatz von Eisenoxid lässt sich also potentiell ebenfalls die Stabilität dünnwandiger Abschnitte der Gießform verbessern. Der Zusatz von

Eisenoxid bewirkt jedoch nicht die beim Zusatz phosphorhaltiger Verbindungen beobachtete Verbesserung der Zerfallseigenschaften der Gießform nach dem Metallguss.

[0046] Die Formstoffmischung stellt eine intensive Mischung aus zumindest den genannten Bestandteilen dar. Dabei sind die Teilchen des feuerfesten Formgrundstoffs vorzugsweise mit einer Schicht des Bindemittels überzogen. Durch Verdampfen des im Bindemittel vorhandenen Wassers (ca. 40 - 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels) kann dann ein fester Zusammenhalt zwischen den Teilchen des feuerfesten Formgrundstoffs erreicht werden.

[0047] Das Bindemittel, d.h. das Wasserglas sowie das teilchenförmige Metalloxid, nämlich synthetisches amorphes Siliciumdioxid, und das Phosphat ist in der Formstoffmischung bevorzugt in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% enthalten. Der Anteil des Bindemittels bezieht sich dabei auf den Feststoffanteil des Bindemittels. Werden massive feuerfeste Formgrundstoffe verwendet, wie beispielsweise Quarzsand, ist das Bindemittel vorzugsweise in einem Anteil von weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt weniger als 5 Gew.-% enthalten. Werden feuerfeste Formgrundstoffe verwendet, welche eine geringe Dichte aufweisen, wie beispielsweise die oben beschriebenen Mikrohohlkugeln, erhöht sich der Anteil des Bindemittels entsprechend.

[0048] Das teilchenförmige Metalloxid, nämlich das synthetische amorphe Siliciumdioxid, ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 80 Gew.-% enthalten, vorzugsweise zwischen 3 und 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 4 und 50 Gew.-%.

[0049] Das Verhältnis von Wasserglas zu teilchenförmigem Metalloxid, nämlich synthetischem amorphem Siliciumdioxid, kann innerhalb weiter Bereiche variiert werden. Dies bietet den Vorteil, die Anfangsfestigkeit der Gießform, d.h. die Festigkeit unmittelbar nach Entnahme aus dem heißen Werkzeug, und die Feuchtigkeitsbeständigkeit zu verbessern, ohne die Endfestigkeiten, d.h. die Festigkeiten nach dem Erkalten der Gießform, gegenüber einem Wasserglasbindemittel ohne amorphes Siliciumdioxid wesentlich zu beeinflussen. Dies ist vor allem im Leichtmetallguss von großem Interesse. Auf der einen Seite sind hohe Anfangsfestigkeiten erwünscht, um nach der Herstellung der Gießform diese problemlos transportieren oder mit anderen Gießformen zusammensetzen zu können. Auf der anderen Seite sollte die Endfestigkeit nach dem Aushärten nicht zu hoch sein, um Schwierigkeiten beim Binderzerfall nach dem Abguss zu vermeiden, d.h. der Formgrundstoff sollte nach dem Gießen problemlos aus Hohlräumen der Gussform entfernt werden können.

[0050] Der in der Formstoffmischung enthaltene Formgrundstoff kann in einer Ausführungsform der Erfindung zumindest einen Anteil von Mikrohohlkugeln enthalten. Der Durchmesser der Mikrohohlkugeln liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 500 μm , vorzugsweise im Bereich von 10 bis 350 μm und die Dicke der Schale liegt gewöhnlich im Bereich von 5 bis 15 % des Durchmessers der Mikrokugeln. Diese Mikrokugeln weisen ein sehr geringes spezifisches Gewicht auf, so dass die unter Verwendung von Mikrohohlkugeln hergestellten Gießformen ein niedriges Gewicht aufweisen. Besonders vorteilhaft ist die Isolierwirkung der Mikrohohlkugeln. Die Mikrohohlkugeln werden daher insbesondere dann für die Herstellung von Gießformen verwendet, wenn diese eine erhöhte Isolierwirkung aufweisen sollen. Solche Gießformen sind beispielsweise die bereits in der Einleitung beschriebenen Speiser, welche als Ausgleichsreservoir wirken und flüssiges Metall enthalten, wobei das Metall solange in einem flüssigen Zustand gehalten werden soll, bis das in die Hohlform eingefüllte Metall erstarrt ist. Ein anderes Anwendungsgebiet von Gießformen, welche Mikrohohlkugeln enthalten, sind beispielsweise Abschnitte einer Gießform, welche besonders dünnwandigen Abschnitten der fertigen Gussform entsprechen. Durch die isolierende Wirkung der Mikrohohlkugeln wird sichergestellt, dass das Metall in den dünnwandigen Abschnitten nicht vorzeitig erstarrt und damit die Wege innerhalb der Gießform verstopft.

[0051] Werden Mikrohohlkugeln verwendet, wird das Bindemittel, bedingt durch die geringe Dichte dieser Mikrohohlkugeln, vorzugsweise in einem Anteil im Bereich von vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 bis 18 Gew.-% verwendet. Die Werte beziehen sich auf den Feststoffanteil des Bindemittels.

[0052] Die Mikrohohlkugeln weisen bevorzugt eine ausreichende Temperaturstabilität auf, sodass sie beim Metallguss nicht vorzeitig erweichen und ihre Form verlieren. Die Mikrohohlkugeln bestehen vorzugsweise aus einem Aluminiumsilikat. Diese Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln weisen vorzugsweise einen Gehalt an Aluminiumoxid von mehr als 20 Gew.-% auf, können jedoch auch einen Gehalt von mehr als 40 Gew.-% aufweisen. Solche Mikrohohlkugeln werden beispielsweise von der Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, unter den Bezeichnungen Omega-Spheres® SG mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 28 - 33 %, Omega-Spheres® WSG mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 35 - 39 % und E-Spheres® mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 43 % in den Handel gebracht. Entsprechende Produkte sind bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung "Extendospheres®" erhältlich.

[0053] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden Mikrohohlkugeln als feuerfester Formgrundstoff verwendet, welche aus Glas aufgebaut sind.

[0054] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Mikrohohlkugeln aus einem Borsilikatglas. Das Borsilikatglas weist dabei einen Anteil an Bor, berechnet als B_2O_3 , von mehr als 3 Gew.-% auf. Der Anteil der Mikrohohlkugeln wird vorzugsweise kleiner als 20 Gew.-% gewählt, bezogen auf die Formstoffmischung. Bei Verwendung von Borsilikatglas-Mikrohohlkugeln wird bevorzugt ein geringer Anteil gewählt. Dieser beträgt vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, und liegt insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-%.

[0055] Wie bereits erläutert, enthält die Formstoffmischung in einer bevorzugten Ausführungsform zumindest einen

Anteil an Glasgranulat und/oder Glasperlen als feuerfesten Formgrundstoff.

[0056] Es ist auch möglich, die Formstoffmischung als exotherme Formstoffmischung auszubilden, die beispielsweise für die Herstellung exothermer Speiser geeignet ist. Dazu enthält die Formstoffmischung ein oxidierbares Metall und ein geeignetes Oxidationsmittel. Bezogen auf die Gesamtmasse der Formstoffmischung bilden die oxidierbaren Metalle bevorzugt einen Anteil von 15 bis 35 Gew.-%. Das Oxidationsmittel wird bevorzugt in einem Anteil von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formstoffmischung zugesetzt. Geeignete oxidierbare Metalle sind beispielsweise Aluminium oder Magnesium. Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Eisenoxid oder Kaliumnitrat.

[0057] Bindemittel, welche Wasser enthalten, weisen im Vergleich zu Bindemitteln auf Basis organischer Lösungsmittel eine schlechtere Fließfähigkeit auf. Die Fließfähigkeit der Formstoffmischung kann sich durch den Zusatz des teilchenförmigen Metalloxids weiter verschlechtern. Dies bedeutet, dass sich Formwerkzeuge mit engen Durchgängen und mehreren Umlenkungen schlechter füllen lassen. Als Folge davon besitzen die Gießformen Abschnitte mit ungenügender Verdichtung, was wiederum beim Abguss zu Gussfehlern führen kann. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform enthält die Formstoffmischung einen Anteil eines Schmiermittels, bevorzugt eines plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Grafit, MoS₂, Talkum und/oder Pyrophillit. Überraschend hat sich gezeigt, dass bei einem Zusatz derartiger Schmiermittel, insbesondere von Grafit, auch komplexe Formen mit dünnwandigen Abschnitten hergestellt werden können, wobei die Gießformen durchgängig eine gleichmäßig hohe Dichte und Festigkeit aufweisen, so dass beim Gießen im Wesentlichen keine Gussfehler beobachtet werden. Die Menge des zugesetzten plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Grafits, beträgt vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff.

[0058] Neben den genannten Bestandteilen kann die Formstoffmischung noch weitere Zusätze umfassen. Beispielsweise können interne Trennmittel zugesetzt werden, welche die Ablösung der Gießformen aus dem Formwerkzeug erleichtern. Geeignete interne Trennmittel sind z.B. Calciumstearat, Fettsäureester, Wachse, Naturharze oder spezielle Alkydharze. Weiter können auch Silane zur Formstoffmischung gegeben werden.

[0059] So enthält die Formstoffmischung in einer bevorzugten Ausführungsform ein organisches Additiv, welches einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 180 °C, vorzugsweise 50 bis 175 °C aufweist, also bei Raumtemperatur fest ist. Unter organischen Additiven werden dabei Verbindungen verstanden, deren Molekülgerüst überwiegend aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, also beispielsweise organische Polymere. Durch die Zugabe der organischen Additive kann die Güte der Oberfläche des Gussstücks weiter verbessert werden. Der Wirkmechanismus der organischen Additive ist nicht geklärt. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen nehmen die Erfinder jedoch an, dass zumindest ein Teil der organischen Additive beim Gießvorgang verbrennt und dabei ein dünnes Gaspolster zwischen flüssigem Metall und dem die Wand der Gießform bildenden Formgrundstoff entsteht und so eine Reaktion zwischen flüssigem Metall und Formgrundstoff verhindert wird. Ferner nehmen die Erfinder an, dass ein Teil der organischen Additive unter der beim Gießen herrschenden reduzierenden Atmosphäre eine dünne Schicht von so genanntem Glanzkohlenstoff bildet, der ebenfalls eine Reaktion zwischen Metall und Formgrundstoff verhindert. Als weitere vorteilhafte Wirkung kann durch die Zugabe der organischen Additive eine Steigerung der Festigkeit der Gießform nach dem Aushärten erreicht werden.

[0060] Die organischen Additive werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 bis 1,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, zugegeben. Um eine starke Rauchentwicklung während des Metallgusses zu vermeiden, wird der Anteil an organischen Additiven meist geringer als 0,5 Gew.-% gewählt.

[0061] Überraschend wurde gefunden, dass eine Verbesserung der Oberfläche des Gussstücks mit sehr unterschiedlichen organischen Additiven erreicht werden kann. Geeignete organische Additive sind beispielsweise Phenol-Formaldehydharze, wie z.B. Novolake, Epoxidharze, wie beispielsweise Bisphenol-A-Epoxidharze, Bisphenol-F-Epoxidharze oder epoxidierte Novolake, Polyole, wie beispielsweise Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, Polyolefine, wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen, Copolymere aus Olefinen, wie Ethylen oder Propylen, und weiteren Comonomeren, wie Vinylacetat, Polyamide, wie beispielsweise Polyamid-6, Polyamid-12 oder Polyamid-6,6, natürliche Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Fettsäuren, wie beispielsweise Stearinsäure, Fettsäureester, wie beispielsweise Cetylpalmitat, Fettsäureamide, wie beispielsweise Ethylendiaminbistearamid, monomere oder polymere Kohlenhydratverbindungen, wie etwa Glucose oder Cellulose, und deren Derivate, wie etwa Methyl-, Ethyl- oder Carboxymethylcellulose, sowie Metallseifen, wie beispielsweise Stearate oder Oleate ein- bis dreiwertiger Metalle. Die organischen Additive können sowohl als reiner Stoff enthalten sein, als auch als Gemisch verschiedener organischer Verbindungen.

[0062] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines Silans. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane, Methacrylsilane, Ureidosilane und Polysiloxane. Beispiele für geeignete Silane sind γ -Aminopropyltrimethoxysilan, γ -Hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

[0063] Bezogen auf das teilchenförmige Metalloxid werden typischerweise ca. 5 - 50 Gew.-% Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 7 - 45 Gew.-%, besonders bevorzugt ca. 10 - 40 Gew.-%.

[0064] Trotz der mit dem Bindemittel erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die mit der Formstoffmischung hergestellten Gießformen, insbesondere Kerne und Formen, nach dem Abguss überraschenderweise einen guten Zerfall, insbesondere beim Aluminiumguss. Wie bereits erläutert, wurde auch gefunden, dass mit der Formstoffmischung Gießformen hergestellt werden können sodass sich die Formstoffmischung nach dem Guss ohne weiteres auch aus engen und verwinkelten Abschnitten der Gießform wieder ausgießen lässt.

[0065] Bei der Herstellung der Formstoffmischung wird im Allgemeinen so vorgegangen, dass zunächst der feuerfeste Formgrundstoff vorgelegt und dann unter Rühren das Bindemittel zugegeben wird. Dabei kann das Wasserglas sowie das teilchenförmige Metalloxid, nämlich das synthetische amorphe Siliciumdioxid, und das Phosphat an sich in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Bindemittel als Zwei-Komponenten-System bereitgestellt, wobei eine erste flüssige Komponente das Wasserglas enthält und eine zweite feste Komponente das teilchenförmige Metalloxid, das Phosphat sowie ggf. einen, bevorzugt plättchenförmigen, Schmierstoff und/oder eine organische Komponente. Bei der Herstellung der Formstoffmischung wird der feuerfeste Formgrundstoff in einem Mischer vorgelegt und dann bevorzugt zunächst die feste Komponente des Bindemittels zugegeben und mit dem feuerfesten Formgrundstoff vermischt. Die Mischdauer wird so gewählt, dass eine innige Durchmischung von feuerfestem Formgrundstoff und fester Bindemittelkomponente erfolgt. Die Mischdauer ist abhängig von der Menge der herzustellenden Formstoffmischung sowie vom verwendeten Mischaggregat. Bevorzugt wird die Mischdauer zwischen 1 und 5 Minuten gewählt. Unter bevorzugt weiterem Bewegen der Mischung wird dann die flüssige Komponente des Bindemittels zugegeben und dann die Mischung solange weiter vermischt, bis sich auf den Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs eine gleichmäßige Schicht des Bindemittels ausgebildet hat. Auch hier ist die Mischdauer von der Menge der herzustellenden Formstoffmischung sowie vom verwendeten Mischaggregat abhängig. Bevorzugt wird die Dauer für den Mischvorgang zwischen 1 und 5 Minuten gewählt.

[0066] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann aber auch zunächst die flüssige Komponente des Bindemittels zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben werden und erst dann die feste Komponente der Mischung zugeführt werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird zunächst 0,05 bis 0,3 % Wasser, bezogen auf das Gewicht des Formgrundstoffes, zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben und erst anschließend die festen und flüssige Komponenten des Bindemittels zugegeben. Bei dieser Ausführungsform kann ein überraschender positiver Effekt auf die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung erzielt werden. Die Erfinder nehmen an, dass die wasserentziehende Wirkung der festen Komponenten des Bindemittels auf diese Weise reduziert und der Aushärtvorgang dadurch verzögert wird.

[0067] Die Formstoffmischung wird anschließend in die gewünschte Form gebracht. Dabei werden für die Formgebung übliche Verfahren verwendet. Beispielsweise kann die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in das Formwerkzeug geschossen werden. Die Formstoffmischung wird anschließend durch Wärmezufuhr ausgehärtet, um das im Bindemittel enthaltene Wasser zu verdampfen. Beim Erwärmen wird der Formstoffmischung Wasser entzogen. Durch den Wasserentzug werden vermutlich auch Kondensationsreaktionen zwischen Silanolgruppen initiiert, sodass eine Vernetzung des Wasserglases eintritt. Bei im Stand der Technik beschriebenen kalten Aushärtungsverfahren wird beispielsweise durch Einleiten von Kohlendioxid oder durch mehrwertige Metallkationen ein Ausfällen schwerlöslicher Verbindungen und damit eine Verfestigung der Gießform bewirkt.

[0068] Das Erwärmen der Formstoffmischung kann beispielsweise im Formwerkzeug erfolgen. Es ist möglich, die Gießform bereits im Formwerkzeug vollständig auszuhärten. Es ist aber auch möglich, die Gießform nur in ihrem Randbereich auszuhärten, so dass sie eine ausreichende Festigkeit aufweist, um aus dem Formwerkzeug entnommen werden zu können. Die Gießform kann dann anschließend vollständig ausgehärtet werden, indem ihr weiteres Wasser entzogen wird. Dies kann beispielsweise in einem Ofen erfolgen. Der Wasserentzug kann beispielsweise auch erfolgen, indem das Wasser bei vermindertem Druck verdampft wird.

[0069] Die Aushärtung der Gießformen kann durch Einblasen von erhitzter Luft in das Formwerkzeug beschleunigt werden. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens wird ein rascher Abtransport des im Bindemittel enthaltenen Wassers erreicht, wodurch die Gießform in für eine industrielle Anwendung geeigneten Zeiträumen verfestigt wird. Die Temperatur der eingeblasenen Luft beträgt vorzugsweise 100 °C bis 180 °C, insbesondere bevorzugt 120 °C bis 150 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit der erhitzten Luft wird vorzugsweise so eingestellt, dass eine Aushärtung der Gießform in für eine industrielle Anwendung geeigneten Zeiträumen erfolgt. Die Zeiträume hängen von der Größe der hergestellten Gießformen ab. Angestrebt wird eine Aushärtung im Zeitraum von weniger als 5 Minuten, vorzugsweise weniger als 2 Minuten. Bei sehr großen Gießformen können jedoch auch längere Zeiträume erforderlich sein.

[0070] Die Entfernung des Wassers aus der Formstoffmischung kann auch in der Weise erfolgen, dass das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einstrahlen von Mikrowellen bewirkt wird. Die Einstrahlung der Mikrowellen wird aber bevorzugt vorgenommen, nachdem die Gießform aus dem Formwerkzeug entnommen wurde. Dazu muss die Gießform jedoch bereits eine ausreichende Festigkeit aufweisen. Wie bereits erläutert, kann dies beispielsweise dadurch bewirkt werden, dass zumindest eine äußere Schale der Gießform bereits im Formwerkzeug ausgehärtet wird.

[0071] Durch die thermische Aushärtung der Formstoffmischung unter Wasserentzug wird das Problem einer Nachverfestigung der Gießform während des Metallgusses vermieden. Bei dem im Stand der Technik beschriebenen kalten Aushärteverfahren, bei welchem Kohlendioxid durch die Formstoffmischung geleitet wird, werden aus dem Wasserglas

Carbonate ausgefällt. In der ausgehärteten Gießform bleibt jedoch relativ viel Wasser gebunden, welches dann beim Metallguss ausgetrieben wird und zu einer sehr hohen Verfestigung der Gießform führt. Ferner erreichen Gießformen, die durch Einleiten von Kohlendioxid verfestigt wurden, nicht die Stabilität von Gießformen, die thermisch durch Wassererentzug ausgehärtet wurden. Durch die Ausbildung von Carbonaten wird das Gefüge des Bindemittels gestört, weshalb dieses an Festigkeit verliert. Mit kalt ausgehärteten Gießformen auf Wasserglasbasis lassen sich daher dünne Abschnitte einer Gießform, die ggf. auch noch eine komplexe Geometrie aufweisen, nicht herstellen. Gießformen, die kalt durch Einleiten von Kohlendioxid ausgehärtet werden, sind daher nicht zur Darstellung von Gussteilen mit sehr komplizierter Geometrie und engen Durchgängen mit mehreren Umlenkungen, wie Ölkälen in Verbrennungsmotoren, geeignet, da die Gießform nicht die erforderliche Stabilität erreicht und sich die Gießform nach dem Metallguss nur mit sehr hohem Aufwand vollständig vom Gussstück entfernen lässt. Bei der thermischen Aushärtung wird das Wasser weitgehend aus der Gießform entfernt und beim Metallguss wird eine deutlich geringere Nachhärtung der Gießform beobachtet. Nach dem Metallguss zeigt die Gießform einen wesentlich besseren Zerfall als Gießformen, die durch Einleiten von Kohlendioxid ausgehärtet wurden. Durch das thermische Aushärten lassen sich auch Gießformen herstellen, die für die Fertigung von Gussstücken mit sehr komplexer Geometrie und engen Durchgängen geeignet sind.

[0072] Wie bereits weiter oben erläutert, kann durch den Zusatz von, bevorzugt plättchenförmigen, Schmiermitteln, insbesondere Grafit und/oder MoS_2 und/oder Talkum, die Fließfähigkeit der Formstoffmischung verbessert werden. Auch talkähnliche Minerale, wie etwa Pyrophyllit, können die Fließfähigkeit der Formstoffmischung verbessern. Bei der Herstellung kann das plättchenförmige Schmiermittel, insbesondere Grafit und/oder Talkum, dabei getrennt von den beiden Binderkomponenten der Formstoffmischung zugesetzt werden. Es ist aber genauso gut möglich, das plättchenförmige Schmiermittel, insbesondere Grafit, mit dem teilchenförmigen Metalloxid, insbesondere dem synthetischen amorphen Siliciumdioxid, vorzumischen und erst dann mit dem Wasserglas und dem feuerfesten Formgrundstoff zu vermengen.

[0073] Umfasst die Formstoffmischung ein organisches Additiv, so kann die Zugabe des organischen Additivs an sich zu jedem Zeitpunkt der Herstellung der Formstoffmischung erfolgen. Die Zugabe des organischen Additivs kann dabei in Substanz oder auch in Form einer Lösung erfolgen.

[0074] Wasserlösliche organische Additive können in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt werden. Sofern die organischen Additive im Bindemittel löslich und darin unzerstört über mehrere Monate lagerstabil sind, können sie auch im Bindemittel gelöst und so gemeinsam mit diesem dem Formgrundstoff zugegeben werden. Wasserunlösliche Additive können in Form einer Dispersion oder einer Paste verwendet werden. Die Dispersionen oder Pasten enthalten bevorzugt Wasser als Dispergiermedium. An sich können Lösungen oder Pasten der organischen Additive auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden. Wird für die Zugabe der organischen Additive jedoch ein Lösungsmittel verwendet, so wird vorzugsweise Wasser eingesetzt.

[0075] Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der organischen Additive als Pulver oder als Kurzfaser, wobei die mittlere Teilchengröße bzw. die Faserlänge bevorzugt so gewählt wird, dass sie die Größe der feuerfesten Formgrundstoffpartikel nicht übersteigt. Besonders bevorzugt lassen sich die organischen Additive durch ein Sieb mit der Maschenweite von ca. 0,3 mm sieben. Um die Anzahl der dem feuerfesten Formgrundstoff zugegebenen Komponenten zu reduzieren, werden das teilchenförmige Metalloxid und das bzw. die organischen Additive dem Formsand vorzugsweise nicht getrennt zugesetzt, sondern vorab gemischt.

[0076] Enthält die Formstoffmischung Silane oder Siloxane, so erfolgt die Zugabe der Silane üblicherweise in der Form, dass sie vorab in das Bindemittel eingearbeitet werden. Die Silane oder Siloxane können dem Formgrundstoff aber auch als getrennte Komponente zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, das teilchenförmige Metalloxid zu silanisieren, d.h. das Metalloxid mit dem Silan oder Siloxan zu mischen, so dass seine Oberfläche mit einer dünnen Silan- oder Siloxanschicht versehen ist. Setzt man das so vorbehandelte teilchenförmige Metalloxid ein, so findet man gegenüber dem unbehandelten Metalloxid erhöhte Festigkeiten sowie eine verbesserte Resistenz gegen hohe Luftfeuchtigkeit. Setzt man, wie beschrieben, der Formstoffmischung bzw. dem teilchenförmigen Metalloxid ein organisches Additiv zu, ist es zweckmäßig, dies vor der Silanisierung zu tun.

[0077] Das Verfahren eignet sich an sich für die Herstellung aller für den Metallguss üblicher Gießformen, also beispielsweise von Kernen und Formen. Besonders vorteilhaft können dabei auch Gießformen hergestellt werden, die sehr dünnwandige Abschnitte umfassen. Insbesondere bei Zusatz von isolierendem feuerfestem Formgrundstoff oder bei Zusatz von exothermen Materialien zur Formstoffmischung eignet sich das Verfahren zur Herstellung von Speisern.

[0078] Die aus der Formstoffmischung bzw. mit dem Verfahren hergestellten Gießformen weisen eine hohe Festigkeit unmittelbar nach der Herstellung auf, ohne dass die Festigkeit der Gießformen nach dem Aushärten so hoch ist, dass Schwierigkeiten nach der Herstellung des Gussstücks beim Entfernen der Gießform auftreten. Hier wurde gefunden, dass die Gießform beim Leichtmetallguss, insbesondere Aluminiumguss sehr gute Zerfallseigenschaften aufweist. Weiterhin weisen diese Gießformen eine hohe Stabilität bei erhöhter Luftfeuchtigkeit auf, d.h. die Gießformen können überraschenderweise auch über längere Zeit hinweg problemlos gelagert werden. Als besonderer Vorteil weist die Gießform eine sehr hohe Stabilität bei mechanischer Belastung auf, sodass auch dünnwandige Abschnitte der Gießform verwirklicht werden können, ohne dass diese durch den metallostatistischen Druck beim Gießvorgang deformiert werden.

[0079] Die Gießform eignet sich für den Leichtmetallguss. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden beim Aluminiumguss erhalten.

[0080] Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen sowie unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1: einen schematischen Aufbau einer BCIRA Hot Distortion Apparatur (G.C. Fountaine, K.B. Horton, "Heißverformung von Cold-Box-Sanden", Giesserei-Praxis, Nr.6, S. 85-93, 1992)

Fig. 2: ein Diagramm des BCIRA Hot Distortion Tests eines phosphathaltigen Prüfkörpers und eines Prüfkörpers ohne Phosphatanteil (Morgan, A.D., Fasham E.W., "The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions, vol. 83, S. 73 - 80 (1975);

Fig. 3: eine schematische Wiedergabe eines Gussstückauschnittes, wobei die Gießform einmal ohne (a) und einmal mit (b) Zusatz von Phosphaten hergestellt worden ist.

Beispiel 1

[0081] Einfluss von synthetisch hergestelltem amorphem Siliciumdioxid und phosphorhaltigen Komponenten auf die Festigkeit von Formkörpern mit Quarzsand als Formgrundstoff.

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0082] Für die Prüfung der Formstoffmischung wurden sog. Georg-Fischer-Prüfriegel hergestellt. Unter Georg-Fischer-Prüfriegeln werden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm verstanden.

[0083] Die Zusammensetzung der Formstoffmischung ist in Tabelle 1 angegeben. Zur Herstellung der Georg-Fischer-Prüfriegel wurde wie folgt vorgegangen:

Die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten wurden in einem Laborflügelmischer (Firma Vogel & Schemmann AG, Hagen, DE) gemischt.

[0084] Dazu wurde zunächst der Quarzsand vorgelegt und unter Rühren das Wasserglas zugegeben. Als Wasserglas wurde ein Natriumwasserglas verwendet, das Anteile an Kalium aufwies. In den nachfolgenden Tabellen ist das Modul daher mit $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ angegeben, wobei M die Summe aus Natrium und Kalium angibt. Nachdem die Mischung für eine Minute gerührt worden war, wurden ggf. das amorphe Siliciumdioxid und/oder die phosphorhaltige Komponente unter weiterem Rühren zugegeben. Die Mischung wurde anschließend noch für eine weitere Minute gerührt;

[0085] Die Formstoffmischungen wurden in den Vorratsbunker einer H 2,5 Hot-Box-Kernschießmaschine der Firma Röperwerk - Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt, deren Formwerkzeug auf 200°C erwärmt war; Die Formstoffmischungen wurden mittels Druckluft (5 bar) in das Formwerkzeug eingebracht und verblieben für weitere 35 Sekunden im Formwerkzeug;

Zur Beschleunigung der Aushärtung der Mischungen wurde während der letzten 20 Sekunden Heißluft (2 bar, 120°C beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet; Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen.

[0086] Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer 3-Punkt-Biegevorrichtung (DISA Industrie AG, Schaffhausen, CH) eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte.

[0087] Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema gemessen:

- 10 Sekunden nach der Entnahme (Heißfestigkeiten)
- 1 Stunde nach der Entnahme (Kaltfestigkeiten)
- 3 Stunden Lagerung der erkalteten Kerne im Klimaschrank bei 25 °C und 75 % relativer Luftfeuchte.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Formstoffmischungen					
	Quarzsand H32	Alkaliwasserglas	Amorphes Siliciumdioxid	Phosphat	
1.1	100 GT	2,0 ^{a)}			Vergleich, nicht erfindungsgemäß

(fortgesetzt)

Zusammensetzung der Formstoffmischungen					
	Quarzsand H32	Alkaliwasserglas	Amorphes Siliciumdioxid	Phosphat	
1.2	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}		Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	100 GT	2,0 ^{a)}		0,3 ^{c)}	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.4	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,3 ^{c)}	Erfindungsgemäße Verwendung
1.5	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,1 ^{c)}	Erfindungsgemäße Verwendung
1.6	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,5 ^{c)}	erfindungsgemäße Verwendung
1.7	100 GT	2,0 ^{a)}		0,3 ^{d)}	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.8	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,3 ^{d)}	Erfindungsgemäße Verwendung
^{a)} Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ :M ₂ O von ca. 2,3 ^{b)} Elkem Microsilica 971 (pyrogene Kieselsäure; Herstellung im Lichtbogenofen) ^{c)} Natriumhexametaphosphat (Fa. Fluka), als Feststoff zugesetzt ^{d)} Metakorin® TWP 15 (Polyphosphatlösung der Fa. Metakorin Wasser-Chemie GmbH)					

Tabelle 2 Biegefestigkeiten

	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klimaschrank [N/cm ²]	
1.1	70	420	20	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.2	170	500	400	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	60	410	20	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.4	160	490	390	Erfindungsgemäße Verwendung
1.5	170	500	400	Erfindungsgemäße Verwendung
1.6	150	460	350	Erfindungsgemäße Verwendung
1.7	80	430	30	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.8	160	450	380	Erfindungsgemäße Verwendung

2. Ergebnis

Einfluss der zugesetzten Menge an amorphem Siliciumdioxid und Phosphat

[0088] Alle Formstoffmischungen wurden mit konstanter Formstoff- und Wasserglasmenge hergestellt. Die Beispiele 1.3 und 1.7 zeigen, dass durch den alleinigen Zusatz von Phosphat keine lagerfähigen Kerne hergestellt werden können. In den Beispielen 1.2, 1.4, 1.5, 1.6 und 1.8 wurden Formstoffmischungen mit amorphem Siliciumdioxid hergestellt. Die Heißfestigkeiten und Festigkeiten nach Lagerung im Klimaschrank sind gegenüber den anderen Beispielen deutlich erhöht. Die Beispiele 1.4, 1.5 und 1.8 zeigen, dass die Heiß- und Kaltfestigkeiten sowie die Festigkeiten nach Lagerung im Klimaschrank von Formstoffmischungen, die amorphes Siliciumdioxid als Bestandteil enthalten, durch den Zusatz einer phosphathaltigen Komponente nicht negativ beeinflusst werden. Das bedeutet, dass die mit der Formstoffmischung hergestellten Prüfriegel auch nach längerer Lagerung ihre Festigkeiten im Wesentlichen beibehalten. Beispiel 1.6 deutet

an, dass ab einem gewissen Gehalt an Phosphat in der Formstoffmischung ein negativer Einfluss auf die Festigkeiten zu erwarten ist.

Beispiel 2

1. Messung der Deformation

[0089] Die Deformation unter thermischer Belastung wurde nach dem BCIRA Hot Distortion Test bestimmt (Morgan, A.D., Fasham E.W., "The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions, vol. 83, S. 73 - 80 (1975).

[0090] Bei der BCIRA-Heißverformungs-Prüfung, die in Fig. 1 dargestellt ist, wird ein Probekörper aus chemisch gebundenem Sand mit den Maßen 25 x 6 x 114 mm als Kragarm eingespannt und auf der flachen Seite von unten erhitzt (G.C. Fountaine, K.B. Horton, "Heißverformung von Cold-Box-Sanden", Giesserei-Praxis, Nr.6, S. 85-93, 1992). Diese einseitige Erhitzung führt dazu, dass sich der Probekörper infolge der thermischen Ausdehnung der heißen Seite nach oben zur kalten Seite hin biegt. Diese Bewegung des Probekörpers wird als "Maximale Ausdehnung" in der Kurve bezeichnet. In dem Maße, wie der Probekörper sich insgesamt erwärmt, beginnt der Binder zu zerfallen und in den thermoplastischen Zustand überzugehen. Aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften der verschiedenen Bindersysteme drückt die Belastung durch den Lastarm den Probekörper wieder nach unten. Diese Abwärtsbewegung entlang der Ordinate in 0-Linie bis zum Bruch wird als "Heißverformung" bezeichnet. Die zwischen dem Beginn der maximalen Ausdehnung auf der Kurve und dem Bruch verlossene Zeit wird als "Zeit bis zum Bruch" bezeichnet und stellt eine weitere Kenngröße dar. Die in dieser Versuchsanordnung auftretende Bewegung kann man in der Tat bei Formen und Kernen beobachten.

[0091] Die Herstellung der Formstoffmischungen erfolgte entsprechend dem in Beispiel 1 dargestellten Verfahren mit dem Unterschied, dass die Prüfriegel die Abmessungen 25 mm x 6 mm x 114 mm aufwiesen.

Tabelle 3 Zusammensetzung der Formstoffmischungen

	Quarzsand H32	Alkaliwasserglas	Amorphes Siliciumdioxid	Phosphat	
2.1	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}		Vergleich, nicht erfindungsgemäß
2.2	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,3 ^{c)}	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
^{a)} Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ :M ₂ O von ca. 2,3 ^{b)} Elkem Microsilica 971 (pyrogene Kieselsäure; Herstellung im Lichtbogenofen) ^{c)} Natriumhexametaphosphat (Fa. Fluka), als Feststoff zugesetzt					

2. Ergebnisse

[0092] Die Messwerte für die Deformation unter thermischer Belastung sind in Fig. 2 dargestellt. Ohne Zusatz von Phosphat (Formstoffmischung 2.1) wird der Prüfkörper bereits nach einer kurzen thermischen Belastung deformiert. Gemäß Formstoffmischung 2.2 hergestellte Prüfkörper zeigen hingegen eine deutlich verbesserte thermische Stabilität. Durch den Zusatz von Phosphat lässt sich die Zeit bis zur "Heißverformung" und somit die "Zeit bis zum Bruch" hinauszögern.

Beispiel 3

Herstellung von Gießformen unter Verwendung von phosphatfreien und phosphathaltigen Formkörpern

[0093] Zur Überprüfung der in Beispiel 2 gezeigten verbesserten thermischen Beständigkeit von Formkörpern, wurden Kerne gemäß der Formstoffmischungen 2.1 und 2.2 hergestellt. Diese Kerne wurden in einem Gießprozess (Aluminium-Legierung, ca. 735°C) hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit getestet. Hierbei zeigte sich, dass ein kreisrundes Segment des Formkörpers nur im Fall der Formstoffmischung 2.2 in der entsprechenden Gießform korrekt abgebildet werden konnte (Fig. 3b). Ohne Zusatz des Phosphatkomponente konnten an der Gießform elliptische Verformungen festgestellt werden, schematisiert in Fig. 3a dargestellt.

[0094] Daraus ergibt sich, dass durch die erfindungsgemäße Verwendung der Formstoffmischung, die Deformationsneigung von Formkörpern während des Gießprozesses erniedrigt und damit die Gussqualität entsprechender Gießformen verbessert werden kann.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Gießform für den Leichtmetallguss erhalten nach einem Verfahren umfassend die Schritte:

- Herstellen einer Formstoffmischung;
- Formen der Formstoffmischung;
- Aushärten der geformten Formstoffmischung, indem die geformte Formstoffmischung erwärmt wird, wobei eine ausgehärtete Gießform erhalten wird, wobei die Formstoffmischung mindestens umfasst:
- einen feuerfesten Formgrundstoff;
- ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel;
- ein Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches synthetisch hergestelltes amorphes Siliciumdioxid ist; wobei der Formstoffmischung ein Anteil einer phosphorhaltigen Verbindung zugesetzt ist, und der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% gewählt ist, und die phosphorhaltige Verbindung ein Natrium-Metaphosphat oder ein Natrium-Polyphosphat ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilchenförmige Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe von Fällungskieselsäure und pyrogener Kieselsäure und/oder das teilchenförmige Metalloxid in einem Anteil von 2 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel enthalten ist.

3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasserglas ein Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis 3,5 aufweist, wobei M Natriumionen und/oder Kaliumionen bedeutet, und/oder das Wasserglas einen Feststoffanteil an SiO_2 und M_2O im Bereich von 30 bis 60 Gew.-% aufweist.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% in der Formstoffmischung enthalten ist.

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formgrundstoff zumindest einen Anteil von Mikrohohlkugeln enthält, wobei vorzugsweise die Mikrohohlkugeln Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/ oder Glasmikrohohlkugeln sind.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Glasgranulat, Glasperlen und/oder kugelförmigen keramischen Formkörpern enthält; und/oder
- der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Mullit, Chromerzsand und/oder Olivin enthält; und/oder
- der Formstoffmischung ein oxidierbares Metall und ein Oxidationsmittel zugesetzt ist; und/oder
- die Formstoffmischung einen Anteil eines plättchenförmigen Schmiermittels enthält, wobei vorzugsweise das plättchenförmige Schmiermittel ausgewählt ist aus Graphit, Molybdänsulfid, Talkum und/oder Pyrophyllit; und/oder
- die Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines bei Raumtemperatur festen organischen Additivs, und/oder zumindest ein Silan oder Siloxan enthält.

7. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formstoffmischung hergestellt wird, indem

- der feuerfeste Formgrundstoff bereitgestellt wird;
- zu dem feuerfesten Formgrundstoff feste Bestandteile gegeben werden, welche zumindest das teilchenförmige Metalloxid sowie das Phosphat umfassen, und die Komponenten zu einer Trockenmischung vermischt werden; und
- die flüssigen Komponenten zu der Trockenmischung gegeben werden, wobei die flüssigen Komponenten zumindest das Wasserglas umfassen.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- die Formstoffmischung auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 300 °C erwärmt wird, und/oder
- zum Aushärten erhitzte Luft in die geformte Formstoffmischung eingeblasen wird; und/oder
- das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einwirkung von Mikrowellen bewirkt wird; und/oder
- die Gießform ein Speiser ist.

Claims

1. A use of a casting mold for light metal casting obtained by a process comprising the following steps:

- providing a molding material mixture;
- molding the molding material mixture;
- hardening the molded molding material mixture by heating the molded molding material mixture, wherein a hardened casting mold is obtained, wherein the molding material mixture comprises at least:
 - a refractory mold raw material;
 - a binder based on water glass;
 - a proportion of a particulate metal oxide, which is synthetically produced amorphous silicon dioxide;
 wherein a proportion of a phosphorus-containing compound is added to the molding material mixture and the proportion of the phosphorus-containing compound is selected to be between 0.05 and 0.5 wt. %, relative to the refractory mold raw material, and the phosphorus-containing compound is a sodium metaphosphate or a sodium polyphosphate.

2. The use according to claim 1, **characterized in that** the particulate metal oxide is selected from the group consisting of precipitated silica and pyrogenic silica, and/or the particulate metal oxide is present in a proportion of from 2 to 60% by weight, based on the binder.

3. The use according to one of the preceding claims, **characterized in that** the water glass has an $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ratio in the range from 1.6 to 4.0, in particular from 2.0 to 3.5, where M represents sodium ions and/or potassium ions, and/or the water glass has a solids content of SiO_2 and M_2O in the range from 30 to 60% by weight.

4. The use according to one of the preceding claims, **characterized in that** the binder is present in a proportion of less than 20% by weight in the molding material mixture.

5. The use according to one of the preceding claims, **characterized in that** the mold raw material contains at least a proportion of hollow microspheres, wherein the hollow microspheres are preferably hollow aluminum silicate microspheres and/or hollow glass microspheres.

6. The use according to one of the preceding claims, **characterized in that**

- the mold raw material contains at least a proportion of glass granules, glass beads and/or spherical ceramic bodies; and/or
- the mold raw material contains at least a proportion of mullite, chromium ore sand and/or olivine; and/or
- the mold raw material contains an oxidizable metal and an oxidizer is added to the molding material mixture; and/or
- the molding material mixture contains a proportion of a platelet-like lubricant, wherein the platelet-like lubricant is preferably selected from among graphite, molybdenum sulphide, talc and/or pyrophyllite; and/or
- the molding material mixture contains a proportion of at least one organic additive which is solid at room temperature, and/or contains at least one silane or siloxane.

7. The use according to claim 1, **characterized in that** the molding material mixture is produced by

- providing the refractory raw mold material;
- adding to the refractory mold raw material solid constituents which comprise at least the particulate metal oxide and also the phosphate, and mixing the components to form a dry mix; and
- adding the liquid components to the dry mix, the liquid components comprising at least the water glass.

8. A process according to claim 1 or 7, **characterized in that**

- the molding material mixture is heated to a temperature in the range from 100 to 300°C, and/or
- heated air is blown into the molded molding material mixture for curing; and/or
- the heating of the molding material mixture is effected by the action of microwaves; and/or
- the casting mold is a feeder.

Revendications

1. Utilisation d'un moule de coulée pour la coulée de métaux légers selon un procédé comportant les étapes :

- préparation d'un mélange de matières à mouler ;
- moulage du mélange de matières à mouler ;
- durcissement du mélange de matières à mouler moulé, dans lequel le mélange de matières à mouler moulé est chauffé, un moule de coulée durci étant obtenu, le mélange de matières à mouler comportant au moins :

- un matériau de base de moule réfractaire ;
- un liant à base de verre soluble ;
- une fraction d'un oxyde métallique sous forme de particules, lequel est du dioxyde de silicium amorphe fabriqué par voie de synthèse ;

une fraction d'un composé contenant du phosphore étant ajoutée au mélange de matières à mouler, et la fraction du composé contenant du phosphore, par rapport au matériau de base de moule réfractaire, étant choisie entre 0,05 et 1,0% en poids, et le composé contenant du phosphore étant un métaphosphate de sodium ou un polyphosphate de sodium.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** l'oxyde métallique sous forme de particules est choisi dans le groupe de la silice précipitée et de la silice pyrogénée, et/ou l'oxyde métallique métallique sous forme de particules est contenu dans une fraction de 2 à 60% en poids, par rapport au liant.

3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le verre soluble présente un module $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ dans la plage de 1,6 à 4,0, en particulier de 2,0 à 3,5, M représentant des ions sodium et/ou des ions potassium, et/ou le verre soluble présente une fraction en matières solides de SiO_2 et M_2O dans la plage de 30 à 60% en poids.

4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le liant est contenu dans le mélange de matières à mouler dans une fraction inférieure à 20% en poids.

5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le matériau de base de moule contient au moins une fraction de microbilles creuses, les microbilles creuses étant, de préférence, des microbilles creuses de silicate d'aluminium et/ou des microbilles creuses de verre.

6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** :

- le matériau de base de moule contient au moins une fraction de granulés de verre, de perles de verre et/ou de corps façonnés céramiques sous forme de billes ; et/ou
- le matériau de base de moule contient au moins une fraction de mullite, de sable de minerai de chrome et/ou d'olivine ; et/ou
- un métal oxydable et un agent d'oxydation sont ajoutés au mélange de matières à mouler ; et/ou
- le mélange de matières à mouler contient une fraction d'un lubrifiant sous forme de paillettes, le lubrifiant sous forme de paillettes étant choisi, de préférence, parmi le graphite, le sulfure de molybdène, le talc et/ou la pyrophyllite ; et/ou
- le mélange de matières à mouler contient une fraction d'au moins un additif organique solide à la température ambiante, et/ou au moins un silane ou siloxane.

7. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** l'on fabrique le mélange de matières à mouler en ce que :

- le matériau de base de moule réfractaire est préparé ;
- sont ajoutés au matériau de base de moule réfractaire des composants solides, lesquels comportent au moins l'oxyde métallique sous forme de particules ainsi que le phosphate, et les composants sont mélangés en un mélange sec ; et
- les composants liquides sont ajoutés au mélange sec, les composants liquides comportant au moins le verre soluble.

8. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 7, **caractérisée par le fait que** :

- le mélange de matières à mouler est chauffé à une température se situant dans la plage de 100 à 300°C ; et/ou
- de l'air chauffé est insufflé dans le mélange de matières à mouler moulé pour le durcissement ; et/ou
- le chauffage du mélange de matières à mouler est réalisé par l'action de micro-ondes ; et/ou
- le moule de coulée est une masselotte.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

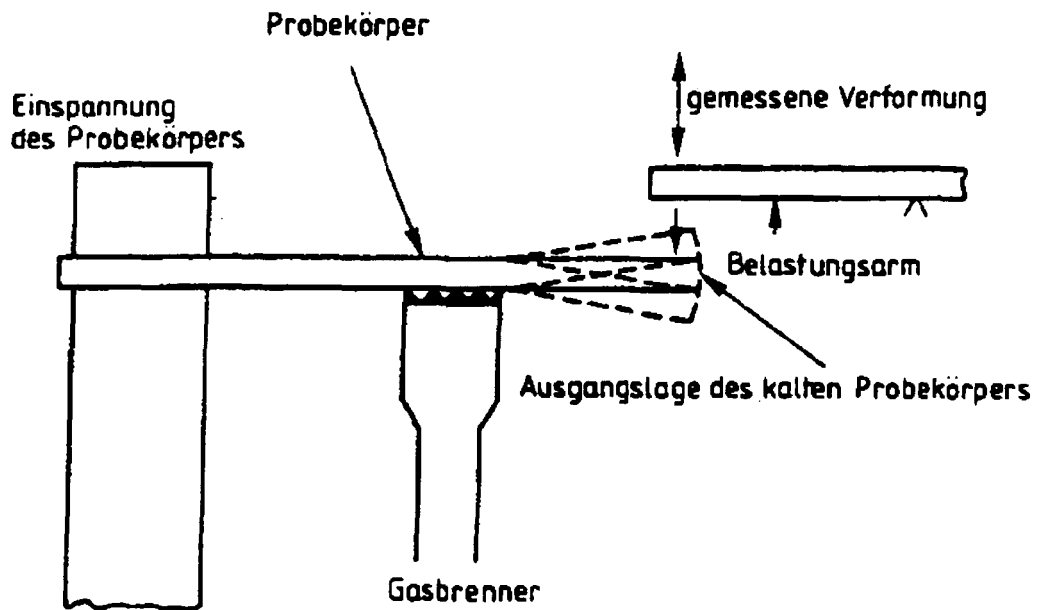


Bild 4. Prinzip der BCIRA-Heißverformungs-Prüfung

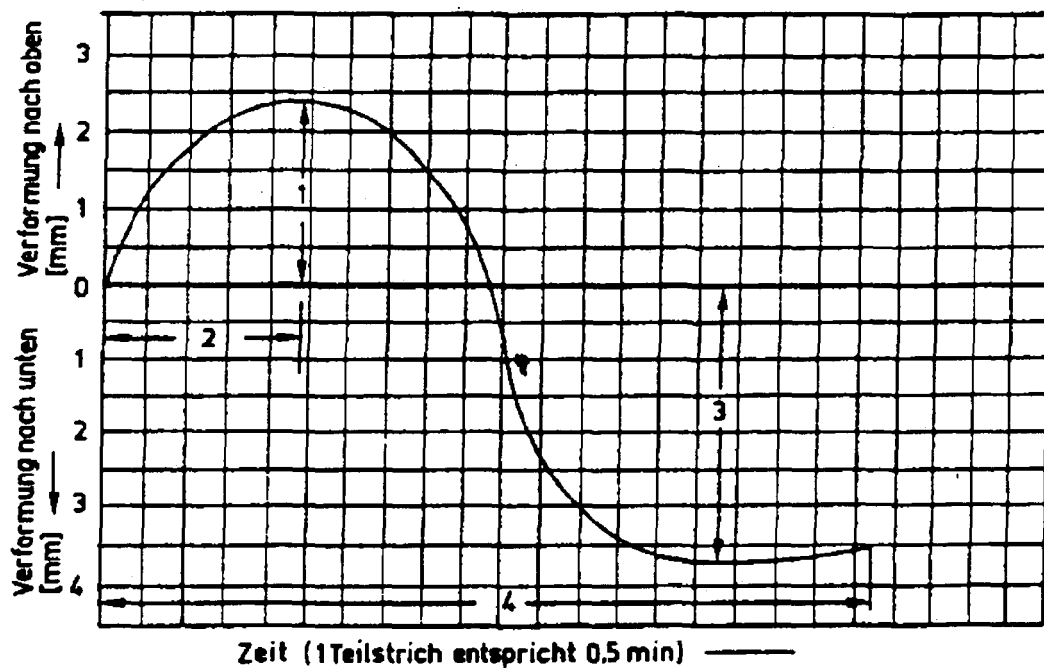


Bild 5. Erklärung der Kurve des BCIRA-Tests

1. Maximale Ausdehnung
2. Zeit bis zum Beginn der Verformung
3. Heißverformung
4. Zeit bis zum Bruch

Fig. 1

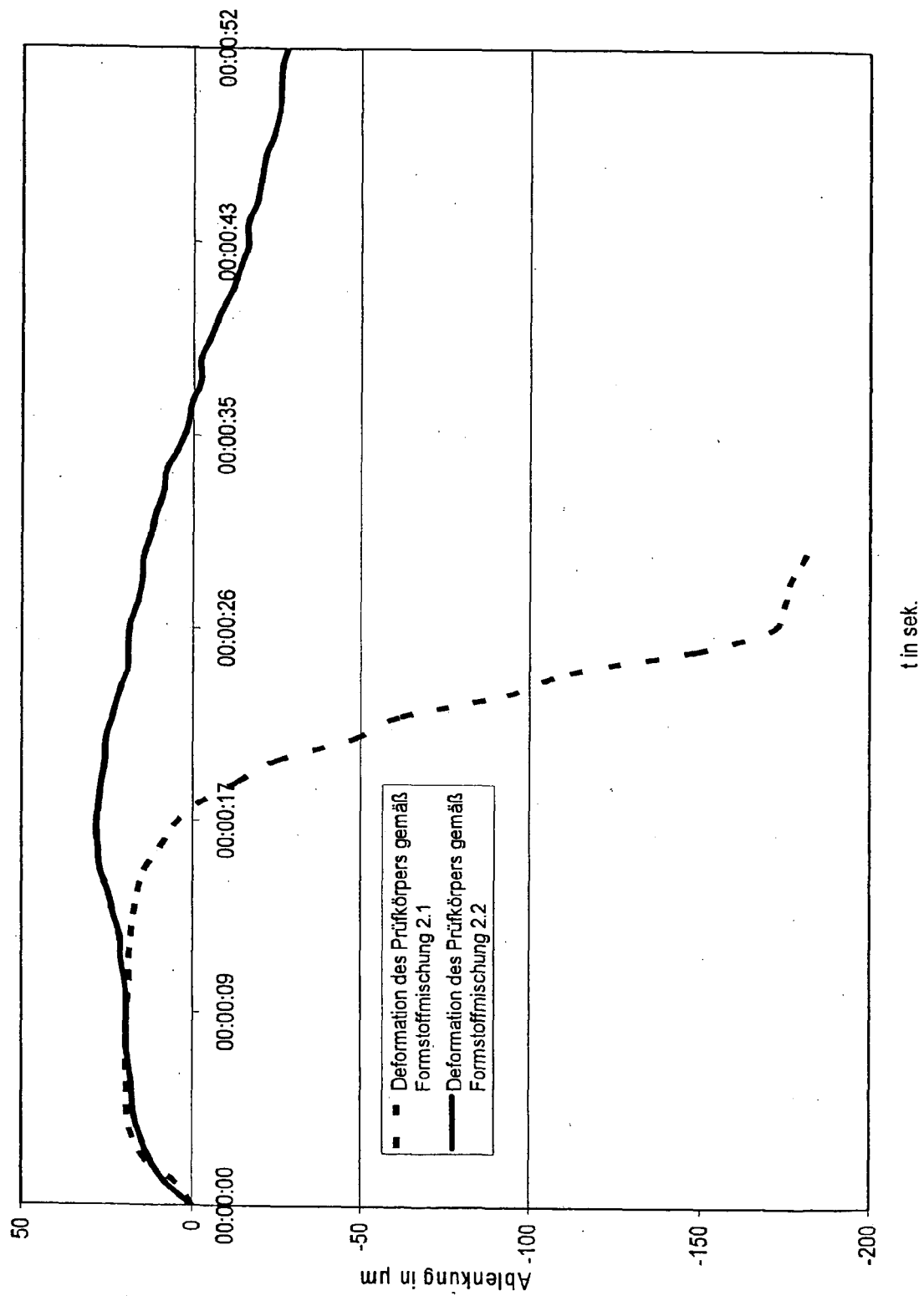


Fig. 2

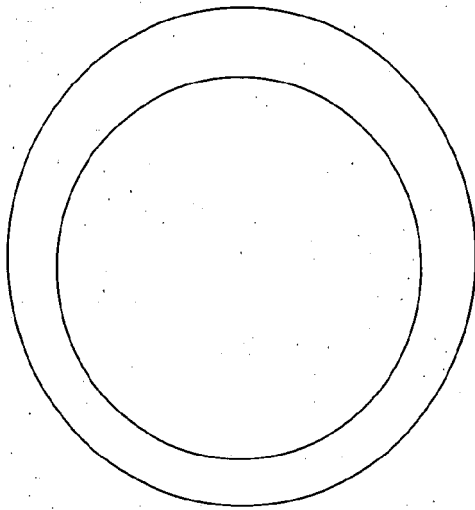


Fig. 3a

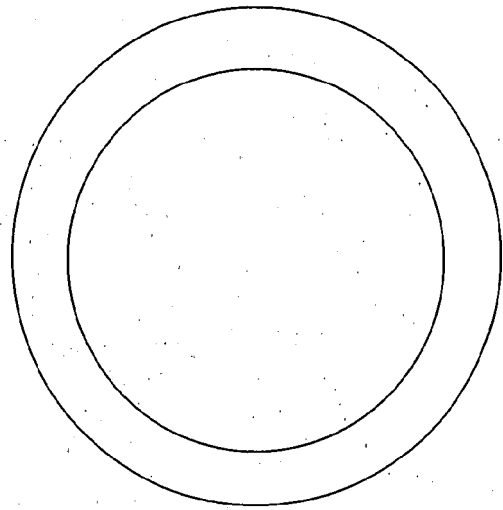


Fig. 3b

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3409579 A [0007]
- GB 782205 A [0010]
- DE 19925167 [0010]
- US 5582232 A [0010]
- US 5474606 A [0010]
- WO 9806522 A [0011]
- EP 1122002 A [0013]
- WO 9414555 A [0014]
- EP 1095719 A2 [0015]
- WO 2006024540 A2 [0016]
- EP 0796681 A2 [0017]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **G.C. FOUNTAINE ; K.B. HORTON.** Heißverformung von Cold-Box-Sanden. *Giesserei-Praxis*, 1992, vol. 6, 85-93 [0080] [0090]
- **MORGAN, A.D. ; FASHAM E.W.** The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control. *Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions*, 1975, vol. 83, 73-80 [0080] [0089]