



(11)

EP 2 104 580 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:
03.08.2016 Patentblatt 2016/31
- (21) Anmeldenummer: **07819173.1**
- (22) Anmeldetag: **19.10.2007**
- (51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
B22C 1/18 (2006.01) **B22C 1/26 (2006.01)**
- (52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
B22C 1/26; B22C 1/188
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/009108
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/046651 (24.04.2008 Gazette 2008/17)

(54) KOHLENHYDRATHALTIGE FORMSTOFFMISCHUNG MIT EIN ANTEIL EINES TEILCHENFÖRMIGEN METALLOXIDS ZUM AUF WASSERGLAS BASIERENDEM BINDEMittel ZUGESETZ

MOULDING MATERIAL MIXTURE CONTAINING CARBOHYDRATES
MÉLANGE DE MATIÈRES DE MOULAGE À BASE D'HYDRATES DE CARBONE

<p>(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</p> <p>(30) Priorität: 19.10.2006 DE 102006049379 28.12.2006 DE 102006061876</p> <p>(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.09.2009 Patentblatt 2009/40</p> <p>(73) Patentinhaber: ASK Chemicals GmbH 40721 Hilden (DE)</p> <p>(72) Erfinder: <ul style="list-style-type: none"> • MÜLLER, Jens 42781 Haan (DE) • KOCH, Diether 40822 Mettmann (DE) • FROHN, Marcus 41542 Dormagen (DE) • KÖRSCHGEN, Jörg 51107 Köln (DE) • SCHRECKENBERG, Stefan 40721 Hilden (DE) </p> <p>(74) Vertreter: Müller Schupfner & Partner Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB Schellerdamm 19 21079 Hamburg (DE)</p> <p>(56) Entgegenhaltungen: WO-A-01/39911 DE-A1- 1 937 964</p>	<p>DE-A1- 2 059 538 DE-A1-102004 042 535 GB-A- 782 205 GB-A- 813 772 GB-A- 847 477 GB-A- 1 240 877 JP-A- 52 138 434 US-A- 4 162 238</p> <ul style="list-style-type: none"> • "CHEMICAL BINDERS - BACK TO BASICS" FOUNDRY TRADE JOURNAL, INSTITUTE OF CAST METALS ENGINEERS, WEST BROMWICH, GB, Bd. 167, Nr. 3476, 4. Juni 1993 (1993-06-04), Seiten 311-312,314, XP000361344 ISSN: 0015-9042 • ELLINGHAUS W: "KERNHERSTELLUNGSVERFAHREN DER NEUNZIGER JAHRE" GIESSEREI, GIESSEREI VERLAG, DUSSELDORF, DE, Bd. 80, Nr. 5, 8. März 1993 (1993-03-08), Seiten 142-146, XP000360587 ISSN: 0016-9765 • CHANDRAPA K G ET AL: "PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMIQUES DES SABLES AUTODURCISSANTS LIES AU SILICATE DE SOUDE" FONDERIE, FONDEUR D'AUJOURD'HUI, EDITIONS TECHNIQUES DES INDUSTRIES DE LA FONDERIE, SEVRES, FR, Nr. 83, 1. März 1989 (1989-03-01), Seiten 25-34, XP000026695 ISSN: 0249-3136 • LEMON P: "MODERN SAND BINDERS -A REVIEW" FOUNDRY TRADE JOURNAL, INSTITUTE OF CAST METALS ENGINEERS, WEST BROMWICH, GB, Bd. 163, Nr. 3403, 8. Dezember 1989 (1989-12-08), Seiten 922-924,926, XP000103750 ISSN: 0015-9042
---	--

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung gemäß Anspruch 1.

5 **[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.

10 **[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.

15 **[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.

20 **[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.

25 **[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.

30 **[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 Aushärtreaktion 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.

35 **[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.

40 **[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 anorganisch-organischen 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.

5 [0010] Um die Emission von Zersetzungprodukten 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 10 Einleitung von CO₂ ausgehärtet werden kann. In der DE 199 25 167 wird eine exotherme Speisermasse beschreiben, 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 15 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 20 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 25 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.

30 [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] Mit Wasserglas als Bindemittel hergestellte Gießformen zeigen nach dem Metallguss oft einen schlechten Zerfall. Insbesondere wenn das Wasserglas durch Behandlung mit Kohlendioxid ausgehärtet wurde, kann das Bindemittel 35 unter dem Einfluss des heißen Metalls verglassen, sodass die Gießform sehr hart wird und sich nur noch unter großem Aufwand vom Gussstück entfernen lässt. Man hat daher versucht, der Formstoffmischung organische Komponenten zuzugeben, die unter dem Einfluss des heißen Metalls verbrennen und durch die Porenbildung einen Zerfall der Gießform nach dem Guss erleichtern.

[0014] In der DE 2 059 538 werden Kern- und Formsandgemische beschrieben, welche Natriumsilikat als Bindemittel 40 enthalten. Um einen verbesserten Zerfall der Gießform nach dem Metallguss zu erhalten, wird dem Gemisch Glucosesirup zugesetzt. Das zu einer Gießform verarbeitete Formsandgemisch wird durch Durchleiten von Kohlendioxidgas abgebunden. Das Formsandgemisch enthält 1 bis 3 Gew.-% Glucosesirup, 2 bis 7 Gew.-% eines Alkalisilikats und eine genügende Menge eines Kern- oder Formsandes. In den Beispielen wurde festgestellt, dass Formen und Kerne, die Glucosesirup enthielten, weit bessere Zerfallseigenschaften aufweisen als Formen und Kerne, die Saccharose oder 45 reine Dextrose enthalten.

[0015] In der EP 0 150 745 A2 wird ein Bindemittelgemisch zur Verfestigung von Formsand beschrieben, welches aus einem Alkalimetallsilikat, vorzugsweise Natriumsilikat, einem mehrwertigen Alkohol und weiteren Additiven besteht, wobei als Additive modifizierte Kohlenhydrate, nichthygrokopische Stärke, ein Metalloid und ein Füllstoff vorgesehen sind. Als modifiziertes Kohlenhydrat wird ein nicht hygrokopisches Stärkehydrolisat mit einer Reduktionskraft von 6 bis 50 15 % verwendet, das als Pulver zugesetzt werden kann. Die nicht hygrokopische Stärke und das Metalloid, vorzugsweise Eisenoxid, werden in einer Menge von 0,25 bis 1 Gew.-% der Sandmenge zugesetzt. Ggf. kann dem Bindemittelgemisch ein Schmiermittel in Pulverform oder als Öl beigegeben sein. Das Bindemittelgemisch wird bevorzugt durch den Einsatz von CO₂ oder eines chemischen Katalysators ausgehärtet.

[0016] In der GB 847,477 wird eine Bindemittelzusammensetzung für die Herstellung von Gießformen beschrieben, welche ein Alkalimetallsilikat mit einem Modul SiO₂/M₂O von 2,0 bis 3,22 sowie eine Polyhydroxyverbindung umfasst. Das Bindemittel wird zur Herstellung von Gießformen mit einem feuerfesten Formgrundstoff vermischt und nach dem Herstellen der Form durch Begasen mit Kohlendioxid ausgehärtet. Als Polyhydroxyverbindungen werden beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasaccharide verwendet, wobei keine hohen Anforderungen an die Reinheit dieser Verbindungen 55

gestellt werden.

[0017] In der GB 902,199 wird eine Formstoffmischung für die Herstellung von Gießformen beschrieben, die neben einem feuerfesten Formgrundstoff eine Bindemittelzusammensetzung umfasst, welche eine Mischung aus 100 Teilen eines aus Getreide gewonnenen Leims, 2 bis 20 Teilen Zucker und 2 bis 20 Teile einer Halogensäure bzw. eines Salzes einer Halogensäure umfasst. Ein geeignetes Salz ist beispielsweise Ammoniumchlorid. Der Leim wird hergestellt, indem Stärke teilweise hydrolysiert wird. Zur Herstellung einer Gießform wird die Formstoffmischung zunächst in die gewünschte Form gebracht und dann auf eine Temperatur von zumindest 175 - 180 °C erhitzt.

[0018] In der GB 1 240 877 wird eine Formstoffmischung für die Herstellung von Gießformen beschrieben, welche neben einem feuerfesten Formgrundstoff ein wasserhaltiges Bindemittel umfasst, welches neben einem Alkalimetallsilikat ein mit dem Alkalimetallsilikat verträgliches Oxidationsmittel und, bezogen auf die Lösung, 9 bis 40 Gew.-% eines leicht oxidierbaren organischen Materials enthält. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Nitrate, Chromate, Dichromate, Permanganate oder Chlorate der Alkalimetalle verwendet werden. Als leicht oxidierbares Material können beispielsweise Stärke, Dextrine, Cellulose, Kohlenwasserstoffe, synthetische Polymere, wie Polyether oder Polystyrol, sowie Kohlenwasserstoffe, wie Teer, verwendet werden. Die Formstoffmischung kann durch Erhitzen oder durch Beagieren mit Kohlendioxid ausgehärtet werden.

[0019] In der US 4,162,238 wird eine Formstoffmischung für die Herstellung von Gießformen beschrieben, welche neben einem feuerfesten Formgrundstoff ein Bindemittel auf der Basis eines Alkalimetallsilikats, insbesondere Wasserglas umfasst. Dem Bindemittel ist amorphes Siliziumdioxid in einem Anteil zugesetzt, der bezogen auf die Lösung des Bindemittels 2 bis 75 % entspricht. Das amorphe Siliziumdioxid weist eine Partikelgröße im Bereich von etwa 2 bis 500 nm auf. Ferner besitzt das Bindemittel ein Modul $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ von 3,5 bis 10, wobei M für ein Alkalimetall steht.

[0020] 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. Dabei muss jedoch auch bei komplizierten Gussformen eine ausreichende Festigkeit der Gießform auch in dünnwandigen Abschnitten sowohl unmittelbar nach der Herstellung bei der Entnahme aus dem Werkzeug als auch beim Metallguss gewährleistet sein. Die Festigkeit der Gießform sollte sich während der Lagerung nicht wesentlich verschlechtern. Die Gießform muss daher eine ausreichende Stabilität gegen Luftfeuchtigkeit aufweisen. Weiter sollte das Gussstück nach der Herstellung keine übermäßige Nachbearbeitung der Oberfläche erfordern. Die Nachbearbeitung von Gussstücken erfordert einen hohen Aufwand an Zeit, Arbeitskraft und Material, und stellt daher einen wesentlichen Kostenfaktor bei der Herstellung dar. Bereits unmittelbar nach der Entnahme aus der Gießform sollte daher das Gussstück bereits eine hohe Oberflächengüte aufweisen.

[0021] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung 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 synthetisch herstelltes amorphes Siliciumdioxid ist, und welches die Herstellung von Gießformen mit komplexer Geometrie ermöglicht und die beispielsweise auch dünnwandige Abschnitte umfassen können, wobei nach dem Metallguss das erhaltene Gussstück bereits eine hohe Oberflächenqualität aufweisen sollte.

[0022] Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

[0023] Überraschend wurde gefunden, dass durch den Zusatz von Kohlenhydraten zur Formstoffmischung, wobei das Kohlenhydrat ein Oligo- oder Polysaccharid ist und der Anteil des Kohlenhydrats, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, im Bereich von 0,01 bis 0,4 Gew.-% gewählt ist, und wobei das Kohlenhydrat in fester Form zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben wird, Gießformen auf der Basis anorganischer Bindemittel hergestellt werden können, die eine hohe Festigkeit sowohl unmittelbar nach der Herstellung als auch bei längerer Lagerung aufweisen. Ferner wird nach dem Metallguss ein Gussstück mit sehr hoher Oberflächenqualität erhalten, sodass nach der Entfernung der Gießform nur eine geringe Nachbearbeitung der Oberfläche des Gussstücks erforderlich ist. Dieses ist ein wesentlicher Vorteil, da sich auf diese Weise die Kosten für die Herstellung eines Gussstücks deutlich senken lassen. Beim Guss wird im Vergleich zu anderen organischen Zusätzen, wie Acrylharzen, Polystyrol, Polyvinylestern oder Polyalkylverbindungen eine deutlich geringere Rauchentwicklung beobachtet, sodass die Belastung am Arbeitsplatz für die dort Beschäftigten wesentlich verringert werden kann.

[0024] Die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung umfasst:

- einen feuerfesten Formgrundstoff;
- ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel; sowie
- einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches synthetisch herstelltes amorphes Siliciumdioxid ist. Wenn nachfolgend "teilchenförmiges Metalloid" genannt wird, ist stets "synthetisch herstelltes amorphes Siliciumdioxid" gemeint.

[0025] Die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung enthält als weiteren Bestandteil ein Kohlenhydrat, wobei das Kohlenhydrat ein Oligo- oder Polysaccharid ist und der Anteil des Kohlenhydrats, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, im Bereich von 0,01 bis 0,4 Gew.-% gewählt ist, und wobei das Kohlenhydrat in fester Form zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben wird.

[0026] 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.

[0027] 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 Herstellung 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 offenporiger künstlicher feuerfester Formgrundstoffe wird ein Teil des auf Wasserglas basierenden Bindemittels in den Poren aufgenommen und kann dann keine Bindewirkung mehr entfalten.

[0028] 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_2O_3	0 - 15 %	0 - 15 %
Fe_2O_3	< 2 %	< 2 %
$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	0 - 25 %	0 - 25 %
$\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$	5 - 25 %	1 - 10 %
B_2O_3		< 15 %
Sonst.	< 10 %	< 10 %
M^{II} : Erdalkalimentall, z.B. Mg, Ca, Ba		
M^{I} : Alkalimetall, z.B. Na, K		

[0029] 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.

[0030] Der Durchmesser der Glaskugeln beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 µm, bevorzugt 5 bis 500 µm und besonders bevorzugt 10 bis 400 µm.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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 als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung in üblichen Kernschießmaschinen verarbeitet werden kann.

[0035] 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.-%.

[0036] Als weitere Komponente umfasst die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel. Als Wasserglas können dabei übliche Wassergläser verwendet werden, wie sie bereits bisher als Bindemittel in Formstoffmischungen 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 .

[0037] 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 30 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.-%.

[0038] 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 als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung gleich gut geeignet. Diese Kieselsäuren werden im Weiteren als "synthetisches amorphes Siliciumdioxid" bezeichnet.

[0039] 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.

[0040] Als wesentliche weitere Komponente enthält die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung ein Kohlenhydrat, wobei das Kohlenhydrat ein Oligo- oder Polysaccharid ist und der Anteil des Kohlenhydrats, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, im Bereich von 0,01 bis 0,4 Gew.-% gewählt ist, und wobei das Kohlenhydrat in fester Form zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben wird. Dabei werden Oligo- bzw. Polysaccharide verwendet. Das Kohlenhydrat kann sowohl als einzelne Verbindung als auch als Gemisch verschiedener Kohlenhydrate eingesetzt werden. An die Reinheit der eingesetzten Kohlenhydrate werden an sich keine übermäßigen Anforderungen

gestellt. Es ist ausreichend, wenn die Kohlenhydrate, bezogen auf das Trockengewicht, in einer Reinheit von mehr als 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 95 Gew.-% vorliegen, jeweils bezogen auf das Trockengewicht. Die Monosaccharideinheiten der Kohlenhydrate können an sich beliebig verknüpft sein. Die Kohlenhydrate weisen bevorzugt eine lineare Struktur auf, beispielsweise eine α - oder β -glycosidische 5 1,4-Verknüpfung. Die Kohlenhydrate können aber auch ganz oder teilweise 1,6-verknüpft sein, wie z. B. das Amylopectin, das bis zu 6 % α -1,6-Bindungen aufweist.

[0041] Die Menge des Kohlenhydrats wird relativ gering gewählt werden, wobei der Anteil des Kohlenhydrats, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, im Bereich von 0,01 bis 0,4 Gew.-% gewählt ist. An sich wird angestrebt, den Anteil an organischen Komponenten in der Formstoffmischung möglichst gering zu halten, sodass die durch die thermische 10 Zersetzung dieser organischen Verbindungen verursachte Rauchentwicklung möglichst zurückgedrängt wird. Es werden daher relativ geringe Mengen an Kohlenhydrat zur Formstoffmischung gegeben, wobei bereits eine deutliche Verbesserung der Festigkeit der Gießformen vor dem Guss bzw. eine deutliche Verbesserung der Güte der Oberfläche des Gussstücks beobachtet werden kann. Ein hoher Anteil an Kohlenhydrat bewirkt keine weitere Verbesserung der Festigkeit der Gießform bzw. der Oberflächengüte des Gussstücks. Für eine technische Anwendung führen geringe Anteile an 15 Kohlenhydraten im Bereich von mehr als 0,1 Gew.-% zu deutlichen Effekten. Für die technische Anwendung liegt der Anteil des Kohlenhydrats an der Formstoffmischung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,4 Gew.-%.

[0042] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Kohlenhydrat in underivatisierter Form eingesetzt. Derartige Kohlenhydrate lassen sich günstig aus natürlichen Quellen, wie Pflanzen, beispielsweise Getreide oder 20 Kartoffeln, gewinnen. Das Molekulargewicht derartiger aus natürlichen Quellen gewonnener Kohlenhydrate lässt sich beispielsweise durch chemische oder enzymatische Hydrolyse erniedrigen, um beispielsweise die Löslichkeit in Wasser zu verbessern. Neben underivatisierten Kohlenhydraten, die also nur aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff aufgebaut sind, können jedoch auch derivatisierte Kohlenhydrate eingesetzt werden, bei denen beispielsweise ein Teil 25 oder alle Hydroxygruppen mit z.B. Alkylgruppen verethert sind. Geeignete derivatisierte Kohlenhydrate sind beispielsweise Ethylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

[0043] An sich können bereits niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, wie Mono- oder Disaccharide eingesetzt werden. Beispiele sind Glucose oder Saccharose. Beansprucht sind aber als Kohlenhydrat nur Oligo- oder Polysaccharide. Die vorteilhaften Effekte werden bei der Verwendung von Oligo- oder Polysacchariden beobachtet. Es wird daher als Kohlenhydrat ein Oligo- oder Polysaccharid eingesetzt.

[0044] Hierbei ist bevorzugt, dass das Oligo- oder Polysaccharid eine Molmasse im Bereich von 1.000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 2.000 und 30.000 g/mol aufweist. Insbesondere wenn das Kohlenhydrat eine Molmasse im Bereich von 5.000 bis 20.000 g/mol aufweist, wird eine deutliche Erhöhung der Festigkeit der Gießform beobachtet, sodass sich 30 die Gießform bei der Herstellung leicht aus der Form entnehmen und transportieren lässt. Auch bei längerer Lagerung zeigt die Gießform eine sehr gute Festigkeit, sodass auch eine für eine Serienproduktion von Gussstücken erforderliche 35 Lagerung der Gießformen, auch über mehrere Tage hinweg bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit, ohne weiteres möglich ist. Auch die Beständigkeit bei Einwirkung von Wasser, wie sie beispielsweise beim Auftragen einer Schichte auf die Gießform unvermeidlich ist, ist sehr gut.

[0045] Bevorzugt ist das Polysaccharid aus Glucoseeinheiten aufgebaut, wobei diese insbesondere bevorzugt α - oder β -glycosidisch 1,4 verknüpft sind.

[0046] Besonders bevorzugt ist das Kohlenhydrat ausgewählt aus der Gruppe von Cellulose, Stärke und Dextrinen sowie Derivaten dieser Kohlenhydrate. Geeignete Derivate sind beispielsweise ganz oder teilweise mit Alkylgruppen veretherte Derivate. Es können aber auch andere Derivatisierungen durchgeführt werden, beispielsweise Veresterungen mit anorganischen oder organischen Säuren.

[0047] Eine weitere Optimierung der Stabilität der Gießform sowie der Oberfläche des Gussstücks kann erreicht 45 werden, wenn spezielle Kohlenhydrate und hierbei insbesondere bevorzugt Stärken, Dextrine (Hydrolysatprodukt der Stärken) und deren Derivate als Additiv für die Formstoffmischung verwendet werden. Als Stärken können insbesondere die natürlich vorkommenden Stärken, wie etwa Kartoffel-, Mais-, Reis-, Erbsen, Bananen-, Rosskastanien- oder Weizenstärke verwendet werden. Es ist aber auch möglich, modifizierte Stärken einzusetzen, wie beispielsweise Quellstärke, dünnkochende Stärke, oxidierte Stärke, Citratstärke, Acetatstärke, Stärkeether, Stärkeester oder auch Stärkephosphate. 50 Eine Beschränkung in der Auswahl der Stärke besteht an sich nicht. Die Stärke kann beispielsweise niedrigviskos, mittelviskos oder hochviskos sein, kationisch oder anionisch, kaltwasserlöslich oder heißwasserlöslich. Das Dextrin ist insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Kartoffeldextrin, Maisdextrin, Gelbdextrin, Weißdextrin, Bora-xdextrin, Cyclodextrin und Maltodextrin.

[0048] Insbesondere bei der Herstellung von Gießformen mit sehr dünnwandigen Abschnitten umfasst die Formstoffmischung bevorzugt zusätzlich eine phosphorhaltige Verbindung. Dabei können an sich sowohl organische als auch 55 anorganische Phosphorverbindungen verwendet werden. Um beim Metallguss keine unerwünschten Nebenreaktionen auszulösen ist ferner bevorzugt, dass der Phosphor in den phosphorhaltigen Verbindungen bevorzugt in der Oxidationsstufe V vorliegt. Durch den Zusatz phosphorhaltiger Verbindungen kann die Stabilität der Gießform weiter gesteigert

werden. Dies ist insbesondere dann von großer Bedeutung, wenn beim Metallguss das flüssige Metall auf eine schräge Fläche trifft und dort wegen des hohen metallostatischen Drucks eine hohe Erosionswirkung ausübt bzw. zu Verformungen insbesondere dünnwandiger Abschnitte der Gießform führen kann.

[0049] Die phosphorhaltige Verbindung liegt dabei bevorzugt in Form eines Phosphats oder Phosphoroxides vor. Das Phosphat kann dabei als Alkali- bzw. als Erdalkalimetallphosphat vorliegen, wobei Alkalimetallphosphate und hierbei insbesondere die Natriumsalze besonders bevorzugt sind. An sich können auch Ammoniumphosphate oder Phosphate anderer Metallionen verwendet werden. Die als bevorzugt genannten Alkali- bzw. Erdalkalimetallphosphate sind jedoch leicht zugänglich und in an sich beliebigen Mengen kostengünstig verfügbar. Phosphate mehrwertiger Metallionen, insbesondere dreiwertiger Metallionen, sind nicht bevorzugt. Es wurde beobachtet, dass sich bei Verwendung derartiger Phosphate mehrwertiger Metallionen, insbesondere dreiwertiger Metallionen, die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung verkürzt.

[0050] Wird die phosphorhaltige Verbindung der Formstoffmischung in Form eines Phosphoroxids zugesetzt, liegt das Phosphoroxid bevorzugt in Form von Phosphorpentoxid vor. Es können jedoch auch Phosphortri- und Phosphortetroxid Verwendung finden.

[0051] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann der Formstoffmischung die phosphorhaltige Verbindung in Form der Salze der Fluorophosphorsäuren zugesetzt sein. Besonders bevorzugt sind hierbei die Salze der Monofluorophosphorsäure. Insbesondere bevorzugt ist das Natriumsalz.

[0052] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind der Formstoffmischung als phosphorhaltige Verbindung organische Phosphate zugesetzt. Bevorzugt sind hierbei Alkyl- oder Arylphosphate. Die Alkylgruppen umfassen dabei bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome und können geradkettig oder verzweigt sein. Die Arylgruppen umfassen bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatome, wobei die Arylgruppen auch durch Alkylgruppen substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind Phosphatverbindungen, die sich von monomeren oder polymeren Kohlehydraten wie etwa Glucose, Cellulose oder Stärke ableiten. Die Verwendung einer phosphorhaltigen organischen Komponente als Additiv ist in zweierlei Hinsicht vorteilhaft. Zum Einen kann durch den Phosphoranteil die nötige thermische Stabilität der Gießform erzielt werden und zum Anderen wird durch den organischen Anteil die Oberflächenqualität des entsprechenden Gussstückes positiv beeinflusst.

[0053] Als Phosphate können sowohl Orthophosphate als auch Polyphosphate, Pyrophosphate oder Metaphosphate eingesetzt werden. Die Phosphate können beispielsweise durch Neutralisation der entsprechenden Säuren mit einer entsprechenden Base, beispielsweise einer Alkalimetallbase, wie NaOH, oder ggf. auch einer Erdalkalimetallbase hergestellt werden, wobei nicht notwendigerweise alle negativen Ladungen des Phosphations durch Metallionen abgesättigt sein müssen. Es können sowohl die Metallphosphate als auch die Metallhydrogenphosphate sowie die Metalldihydrogenphosphate eingesetzt werden, wie beispielsweise Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 . Ebenso können die wasserfreien Phosphate wie auch-Hydrate der Phosphate eingesetzt werden. Die Phosphate können sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form in die Formstoffmischung eingebracht sein.

[0054] Unter Polyphosphaten werden insbesondere lineare Phosphate verstanden, die mehr als ein Phosphoratom umfassen, wobei die Phosphoratome 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.

[0055] 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.

[0056] Es können sowohl einzelne Phosphate verwendet werden als auch Gemische aus verschiedenen Phosphaten und/oder Phosphoroxiden.

[0057] Der bevorzugte Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, beträgt zwischen 0,05 und 1,0 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 Reißfestigkeit der Gießform stark ab. Bevorzugt wird der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung zwischen 0,10 und 0,5 Gew.-% gewählt. Die phosphorhaltige Verbindung enthält bevorzugt zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 . Werden anorganische Phosphorverbindungen verwendet, enthalten diese bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 . Werden organische Phosphorverbindungen verwendet, enthalten diese bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 .

[0058] 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 phosphor-

haltige Verbindung in gelöster Form zugegeben, ist Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

[0059] 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. Es wurde jedoch auch ein besserer Zerfall der Gießform beim Eisenguss gefunden. 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.

[0060] 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, insbesondere Eisenguss.

[0061] Die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte 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.

[0062] Das Bindemittel, d.h. das Wasserglas sowie das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere synthetisches amorphes Siliciumdioxid, und das Kohlenhydrat ist in der Formstoffmischung bevorzugt in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 15 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.

[0063] Das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere 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.-%.

[0064] Das Verhältnis von Wasserglas zu teilchenförmigem Metalloxid, insbesondere 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.

[0065] Der in der als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten 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.

[0066] 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.

[0067] 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 Aluminium-

silikat. 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 Aluminiumoxidegehalt von ca. 28 - 33 %, Omega-Spheres® WSG mit einem Aluminiumoxidegehalt von ca. 35 - 39 % und E-Spheres mit einem Aluminiumoxidegehalt von ca. 43 % in den Handel gebracht. Entsprechende Produkte sind bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung "Extendospheres®" erhältlich.

[0068] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden Mikrohohlkugeln als feuerfester Formgrundstoff verwendet, welche aus Glas aufgebaut sind.

[0069] 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.-%.

[0070] Wie bereits erläutert, enthält die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung in einer bevorzugten Ausführungsform zumindest einen Anteil an Glasgranulat und/oder Glasperlen als feuerfesten Formgrundstoff.

[0071] 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.

[0072] Bindemittel, welche Wasser enthalten, ergeben im Vergleich zu Bindemitteln auf Basis organischer Lösungsmittel eine schlechtere Fließfähigkeit der Formstoffmischung. 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 als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung einen Anteil eines Schmiermittels, bevorzugt eines plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Grafit, MoS_2 , Talcum 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.

[0073] Neben den genannten Bestandteilen kann die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte 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.

[0074] So enthält die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte 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 Formgrundstoffe 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.

[0075] 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 Formstoff, zugegeben. Um eine starke Rauchentwicklung während des Metallgusses zu vermeiden, wird der Anteil an organischen Additiven bevorzugt geringer als 0,5 Gew.-% gewählt.

[0076] Überraschend wurde gefunden, dass eine Verbesserung der Oberfläche des Gussstücks mit sehr unterschiedlichen organischen Additiven erreicht werden kann. Geeignete organische Additive sind beispielsweise Phenol-Form-

aldehydharze, wie z.B. Novolake, Epoxidharze, wie beispielsweise Bisphenol-A-Epoxidharze, Bisphenol-F-Epoxidharze oder epoxidierte Novolake, Polyole, wie beispielsweise Polyethylenlykole oder Polypropylenglykole, Polyolefine, wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen, Copolymeren aus Olefinen, wie Ethylen oder Propylen, und weiteren Comonomeren, wie Vinylacetat, Polyamide, wie beispielsweise Polyamid-6, Polyamid-12 oder Polyamid-6,6, natürliche

5 Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Fettsäuren, wie beispielsweise Stearinsäure, Fettsäureester, wie beispielsweise Cetylpalmitat, Fettsäureamide, wie beispielsweise Ethyldiaminbisstearamid, 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.

[0077] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte 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-Epoxyoctohexyl)-trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und N- β (Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

10 [0078] Bezogen auf das teilchenförmige Metalloxid werden typischerweise ca. 5 - 50 Gew.-% Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 7 - 45 Gew.-%, besonders bevorzugt ca. 10 - 40 Gew.-%.

[0079] Trotz der mit dem als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Bindemittel erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die mit der als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten 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 als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Formstoffmischung Gießformen hergestellt werden können, die auch beim Eisenguss einen sehr guten Zerfall zeigen, sodass sich die Formstoffmischung nach dem Guss ohne weiteres auch aus engen und verwinkelten Abschnitten der Gießform wieder ausgießen lässt. Die Verwendung der aus der als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Formstoffmischung hergestellten Formkörper ist daher nicht auf den Leichtmetallguss beschränkt. Die Gießformen eignen sich generell zum Gießen von Metallen. Solche Metalle sind beispielsweise Buntmetalle, wie Messing oder Bronzen, sowie Eisenmetalle.

[0080] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, nach Anspruch 1, wobei die als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Formstoffmischung verwendet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte:

- 30
- Herstellen der oben beschriebenen Formstoffmischung;
 - Formen der Formstoffmischung;
 - Aushärten der geformten Formstoffmischung, indem die Formstoffmischung erwärmt wird, wobei die ausgehärtete Gießform erhalten wird, wobei die Formstoffmischung durch Wärmezufuhr ausgehärtet wird, um das im Bindemittel
 - 35 enthaltene Wasser zu verdampfen, und die ausgehärtete Gießform erhalten wird.

[0081] Bei der Herstellung der Formstoffmischung nach dem Verfahren nach Anspruch 1 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, insbesondere das synthetische amorphe Siliciumdioxid, und das Kohlenhydrat an sich in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Das Kohlenhydrat kann in trockener Form zugegeben werden, beispielsweise in Form von Stärkepulver. Das Kohlenhydrat wird in fester Form zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben.

[0082] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Bindemittel als Zweikomponenten-System bereitgestellt, wobei eine erste flüssige Komponente das Wasserglas enthält und eine zweite feste Komponente das teilchenförmige Metalloxid. Die feste Komponente kann weiterhin beispielsweise das Phosphat sowie ggf. einen, vorzugsweise plättchenförmigen, Schmierstoff umfassen. Das Kohlenhydrat wird in fester Form zur Formstoffmischung gegeben und dieses kann ebenfalls der festen Komponente zugeschlagen werden.

[0083] Bei der Herstellung der Formstoffmischung wird der feuerfeste Formgrundstoff in einem Mischer vorgelegt und dann bevorzugt zunächst die feste(n) Komponente(n) 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. Unter einer flüssigen Komponente wird sowohl eine Mischung verschiedener flüssiger Komponenten als auch die Gesamtheit aller flüssiger Einzelkomponenten verstanden, wobei letztere auch einzeln zu-

gegeben werden können. Ebenso wird unter einer festen Komponente sowohl das Gemisch einzelner oder aller der oben beschriebenen festen Komponenten als auch die Gesamtheit aller fester Einzelkomponenten verstanden, wobei letztere gemeinsam oder auch nacheinander zur Formstoffmischung gegeben werden können.

[0084] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann 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 flüssigen 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 Aushärtevorgang dadurch verzögert wird.

[0085] 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.

[0086] 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.

[0087] 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.

[0088] 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.

[0089] 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 Aushärtungsverfahren, 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 Wasserentzug 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 Ölkänen 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.

[0090] Wie bereits weiter oben erläutert, kann durch den Zusatz von, vorzugsweise plättchenförmigen, Schmiermitteln, insbesondere Grafit und/oder MoS₂ und/oder Talcum, die Fließfähigkeit der als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten 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 Talcum, 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.

[0091] Neben dem Kohlenhydrat kann die Formstoffmischung wie bereits beschrieben auch noch weitere organische Additive umfassen. Die Zugabe dieser weiteren organischen Additive kann an sich zu jedem Zeitpunkt der Herstellung der Formstoffmischung erfolgen. Bevorzugt wird die Gesamtmenge an organischen Zusätzen, also einschließlich des Kohlenhydrats, geringer als 0,5 Gew.-% gewählt, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff.

[0092] 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.

[0093] Enthält die Formstoffmischung Silane oder Siloxane, so erfolgt deren Zugabe 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.

[0094] Das erfindungsgemäße 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 als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Formstoffmischung eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Speisern.

[0095] Die aus der als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Formstoffmischung bzw. mit dem erfindungsgemäßen 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 sowohl beim Leichtmetallguss, insbesondere Aluminiumguss, als auch beim Eisenguss 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 metallostatischen Druck beim Gießvorgang deformiert werden.

[0096] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gießform eignet sich allgemein für den Metallguss, insbesondere Leichtmetallguss. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden beim Aluminiumguss erhalten.

[0097] Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0098] Einfluss von synthetisch herstelltem amorphem Siliciumdioxid und verschiedenen Kohlenhydraten auf die Festigkeit von Formkörpern mit Quarzsand als Formgrundstoff.

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0099] 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.

[0100] Die Zusammensetzung der Formstoffmischung ist in Tabelle 1 angegeben. Zur Herstellung der Georg-Fischer-Prüfriegel wurde wie folgt vorgegangen:

[0101] Die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten wurden in einem Laborflügelmischer (Firma Vogel & Schemmann AG, Hagen, DE) gemischt. 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 $\text{SiO}_2 : M_2\text{O}$ 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 das Kohlenhydrat unter weiterem Rühren zugegeben. Die Mischung wurde anschließend noch für eine weitere Minute gerührt;

[0102] 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;

EP 2 104 580 B2

[0103] Die Formstoffmischungen wurden mittels Druckluft (5 bar) in das Formwerkzeug eingebracht und verblieben für weitere 35 Sekunden im Formwerkzeug;

[0104] 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;

[0105] Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen.

[0106] 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.

[0107] 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 30 °C und 75 % relativer Luftfeuchte.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Formstoffmischungen					
	Quarzsand H32	Alkaliwasserglas	Amorphes Siliciumdioxid	Kohlenhydrat	
1.1	100 GT	2,0 a)			Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.2	100 GT	2,0 a)	0,2 b)		Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	100 GT	2,0 a)	0,5 b)		Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.4	100 GT	2,0 a)		0,2 c)	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.5	100 GT	2,0 a)	0,5 b)	0,2 c)	erfindungsgemäß
1.6	100 GT	2,0 a)	9,5 b)	0,2 d)	erfindungsgemäß
1.7	100 GT	2,0 a)	0,5 b)	0,2 e)	erfindungsgemäß
1.8	100 GT	2,0 a)	0,5 b)	0,1 c)	erfindungsgemäß

a) Alkaliwasserglas mit Modul SiO₂:M₂O von ca. 2,3
 b) Elkem Microsilica 971 (pyrogene Kieselsäure; Herstellung im Lichtbogenofen)
 c) gelbes Kartoffeldextrin (Fa. Cerestar), als Feststoff zugesetzt
 d) Ethylcellulose (Ethocel®, Fa. Dow), als Feststoff zugesetzt
 e) Kartoffelstärkederivat (Emdex GDH 43, Fa. Emsland-Stärke GmbH), als Feststoff zugesetzt

Tabelle 2

Biegefestigkeiten				
	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klimaschrank [N/cm ²]	
1.1	80	420	10	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.2	120	500	140	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	170	520	190	Vergleich, nicht erfindungsgemäß

(fortgesetzt)

Biegefestigkeiten				
	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klimaschrank [N/cm ²]	
5	1.4	120	450	100
10	1.5	200	580	320
15	1.6	140	400	250
20	1.7	180	450	250
25	1.8	180	460	210

Ergebnis**Einfluss des zugesetzten Kohlenhydrats**

[0108] Beispiel 1.1 zeigt, dass ohne Zusatz von amorphem Siliciumdioxid oder eines Kohlenhydrates keine ausreichenden Heißfestigkeiten erzielt werden können. Auch die Lagerbeständigkeit der mit Formstoffmischung 1.1 hergestellten Kerne zeigt, dass mit dieser keine prozesssichere Serienkernfertigung möglich ist. Durch Zusatz von amorphem Siliciumdioxid lassen sich die Heißfestigkeiten steigern (Beispiel 1.2 und 1.3), so dass die Kerne über eine ausreichende Festigkeit verfügen, um diese nach der Kernherstellung direkt weiterzuverarbeiten. Die Zugabe von amorphem Siliciumdioxid verbessert die Lagerbeständigkeit der Kerne, insbesondere bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit. Der Zusatz von Kohlenhydratverbindungen, insbesondere von Dextrin-Verbindungen (Beispiel 1.4), führt überraschenderweise ähnlich wie im Falle des amorphen Siliciumdioxids zur Verbesserung der Heißfestigkeit. Zusätzlich zeigt sich im Vergleich zu Formstoffmischung 1.1 eine verbesserte Lagerbeständigkeit der hergestellten Kerne. Die kombinierte Zugabe von amorphen Siliciumdioxid und Dextrin (Beispiel 1.5) zeigt besonders hohe Sofortfestigkeiten und eine weiterhin optimierte Lagerbeständigkeit. Auch die Endfestigkeiten sind gegenüber den anderen Mischungen deutlich erhöht. Die Verwendung von Ethylcellulose (Beispiel 1.6) oder eines Kartoffelstärkederivates (Beispiel 1.7) in Kombination mit amorphem Siliciumdioxid ermöglicht ebenfalls eine prozesssichere Kernherstellung. Auch eine Zugabe von nur 0,1% Kartoffeldextrin (Mischung 1.8) wirkt sich positiv auf die Sofortfestigkeiten und die Lagerbeständigkeit der Kerne aus (im Vergleich zu Mischung 1.3).

Beispiel 2

[0109] Einfluss von synthetisch hergestelltem amorphem Siliciumdioxid und verschiedenen Kohlenhydraten auf die Gussoberfläche der mit Formkörpern oben genannter Formstoffmischung (Tabelle 1) hergestellten Gussstücke.

[0110] Georg-Fischer-Prüfriegel der Formstoffmischungen 1.1 bis 1.8 wurden in eine Sandgießform derart eingebaut, dass während des Gießprozesses drei der vier Längsseiten mit dem Gießmetall in Verbindung kommen. Gegossen wurde mit einer Aluminiumlegierung Typ 226 bei einer Gießtemperatur von 735°C. Nach Abkühlen der Gießform wurde das Gussstück mittels hochfrequenter Hammerschläge vom Sand befreit. Die Gussteile wurden hinsichtlich der verbleibenden Sandanhaltungen beurteilt.

[0111] Der Gussausschnitt der Mischung 1.1 zeigt ebenso wie der Mischungen 1.2 und 1.3 sehr starke Sandanhaltungen. Die kohlenhydrathaltige Formstoffmischung (Mischung 1.4) hat einen positiven Einfluss auf die Gussoberflächenqualität. Die Gussauschnitte der Mischungen 1.5, 1.6 und 1.7 weisen ebenfalls kaum Sandanhaltungen auf, wodurch auch in diesen Fällen der positive Einfluss der Kohlenhydrate (hier in Form von Dextrin und Ethylcellulose) auf die Gussoberflächenqualität bestätigt wird. Selbst die Zugabe von lediglich 0,1% Dextrin (Mischung 1.8) bewirkt gegenüber dem kohlehydratfreien Vergleich (Mischung 1.3) eine deutliche Verbesserung der Oberflächenqualität.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung mit den Schritten:

- Herstellen einer Formstoffmischung;
- Formen der Formstoffmischung;

- Aushärten der geformten Formstoffmischung, indem die geformte Formstoffmischung erwärmt wird, wobei die Formstoffmischung durch Wärmezufuhr ausgehärtet wird, um das im Bindemittel enthaltene Wasser zu verdampfen, und die ausgehärtete Gießform erhalten wird,

5 wobei die Formstoffmischung mindestens umfasst:

- einen feuerfesten Formgrundstoff;
- ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel;
- einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches synthetisch hergestelltes amorphes Siliciumdioxid ist;

10 und der Formstoffmischung bei dem Herstellen der Formstoffmischung ein Kohlenhydrat zugesetzt wird, wobei das Kohlenhydrat ein Oligo- oder Polysaccharid ist und der Anteil des Kohlenhydrats, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, im Bereich von 0,01 bis 0,4 Gew.-% gewählt ist, und
wobei das Kohlenhydrat in fester Form zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben wird.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Kohlenhydrats, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, im Bereich von 0,1 bis 0,4 Gew.-% gewählt ist.

20 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenhydrat ein Oligo- oder Polysaccharid ist, wobei das Oligo- oder Polysaccharid eine Molmasse im Bereich von 1.000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 2.000 und 30.000 g/mol aufweist; und/oder

- das Polysaccharid aus Glucoseeinheiten aufgebaut ist; und/oder
- das Kohlenhydrat ausgewählt ist aus der Gruppe von Cellulose, Stärke und Dextrinen sowie Derivaten dieser Kohlenhydrate; und/oder
- das Kohlenhydrat ein underivatisiertes Kohlenhydrat ist.

25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilchenförmige Metalloid ausgewählt ist aus der Gruppe von Fällungskieselsäure und pyrogener Kieselsäure; und/oder

- 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; und/oder
- das Bindemittel in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% in der Formstoffmischung enthalten ist; und/oder
- das teilchenförmige Metalloid in einem Anteil von 2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel enthalten ist.

30 5. Verfahren 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.

35 40 6. Verfahren 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
- die Formstoffmischung einen Anteil eines plättchenförmigen Schmiermittels enthält, wobei vorzugsweise das plättchenförmige Schmiermittel ausgewählt ist aus Grafit, Molybdänsulfid, Talkum und/oder Pyrophyllit.

45 50 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines bei Raumtemperatur festen organischen Additivs enthält; und/oder die Formstoffmischung zumindest ein Silan oder Siloxan enthält.

Claims

55

1. A process for producing casting molds for metalworking, comprising the steps of:

- producing a molding material mixture;

- molding the molding material mixture;
- hardening the molded molding material mixture by heating the molded molding material mixture, wherein the molding material mixture is hardened by heat supply to vaporize the water contained in the binder, and the hardened casting mold is obtained,

5

wherein the molding material mixture at least comprises:

- a refractory molding raw material;
- a water glass-based binder;
- a proportion of a particulate metal oxide, which is synthetically produced amorphous silicon dioxide;

10

and a carbohydrate is added to the molding material mixture during the manufacture of the molding material mixture, wherein the carbohydrate is an oligosaccharide or a polysaccharide and the proportion of the carbohydrate is selected to be in the range of 0.01 to 0.4 wt. %, relative to the refractory molding raw material, and wherein the carbohydrate is added in solid form to the refractory molding raw material.

15

2. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the proportion of the carbohydrate, based on the refractory molding raw material, is selected within the range from 0.1 to 0.4% by weight.

20

3. The process as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the carbohydrate is an oligosaccharide or polysaccharide, wherein the oligosaccharide or polysaccharide has a molar mass within the range from 1000 to 100000 g/mol, preferably 2000 to 30000 g/mol; and/or

25

- the polysaccharide is formed from glucose units; and/or
- the carbohydrate is selected from the group of cellulose, starch and dextrins, and derivatives of these carbohydrates; and/or
- the carbohydrate is an non-derivatized carbohydrate.

30

4. The process as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that**

35

- the particulate metal oxide is selected from the group of precipitated silica and fumed silica; and/or
- the water glass has an $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ modulus in the range from 1.6 to 4.0, in particular 2.0 to 3.5, where M means 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; and/or
- the binder is present in the molding material mixture in a proportion of less than 20% by weight; and/or
- the particulate metal oxide is present in a proportion of 2 to 80% by weight based on the binder.

40

5. The process as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the molding raw material comprises at least a proportion of hollow microspheres, wherein the hollow microspheres are preferably hollow aluminum silicate microspheres and/or hollow glass microspheres.

45

6. The process as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that**

50

- the molding raw material comprises at least a proportion of glass pellets, glass beads and/or spherical ceramic moldings; and/or
- the molding raw material comprises at least a proportion of mullite, chrome ore sand and/or olivine; and/or
- the molding material mixture comprises a proportion of a lubricant in platelet form, wherein the lubricant in platelet form is preferably selected from graphite, molybdenum sulfide, talc and/or pyrophyllite.

55

7. The process as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the molding material mixture comprises a proportion of at least one organic additive solid at room temperature; and/or the molding material mixture comprises at least one silane or siloxane.

55

Revendications

1. Procédé de fabrication de moules de coulée pour la transformation des métaux, comportant les étapes de :

- 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, le mélange de matières à mouler étant durci par apport de chaleur pour faire évaporer l'eau contenue dans le liant, et le moule de coulée durci étant obtenu,
- 5 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,
- 10 et un hydrate de carbone étant ajouté au mélange de matières à mouler lors de la fabrication du mélange de matières à mouler, l'hydrate de carbone étant un oligo- ou polysaccharide, et la fraction de l'hydrate de carbone, par rapport au matériau de base de moule réfractaire, étant choisie dans la plage de 0,01 à 5% en poids ; et l'hydrate de carbone étant ajouté sous forme solide au matériau de base de moule réfractaire.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** la fraction de l'hydrate de carbone, par rapport au matériau de base de moule réfractaire, est choisie dans la plage de 0,1 à 0,4% en poids.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** l'hydrate de carbone est un oligo-
20 ou polysaccharide, l'oligo- ou polysaccharide présentant une masse molaire dans la plage de 1000 à 100000 g/mol, de préférence de 2000 et 30000 g/mol; et/ou
- 25 - le polysaccharide est constitué d'unités glucose ; et/ou

- l'hydrate de carbone est choisi dans le groupe de la cellulose, de l'amidon et des dextrines, ainsi que des dérivés de ces hydrates de carbone ; et/ou

- l'hydrate de carbone est un hydrate de carbone non transformé en dérivé.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé 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
30
- 35 - 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 ; et/ou

- le liant est contenu dans le mélange de matières à mouler dans une fraction inférieure à 20% en poids ; et/ou

- l'oxyde métallique sous forme de particules est contenu dans une fraction de 2 à 80% en poids, par rapport au liant.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le matériau de base de moule contient au moins une fraction de microsphères creuses, les microsphères creuses étant, de préférence, des microsphères creuses de silicate d'aluminium et/ou des microsphères creuses de verre.
40
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** :
- 45 - 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 mineraï de chrome et/ou d'olivine ; 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.
- 50
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le mélange de matières à mouler contient une fraction d'au moins un additif organique solide à la température ambiante ; et/ou le mélange de matières à mouler contient au moins un silane ou siloxane.
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

- US 3409579 A [0007]
- GB 782205 A [0010]
- DE 19925167 [0010]
- US 5582232 A [0010]
- US 5474606 A [0010]
- WO 9806522 A [0011]
- DE 2059538 [0014]
- EP 0150745 A2 [0015]
- GB 847477 A [0016]
- GB 902199 A [0017]
- GB 1240877 A [0018]
- US 4162238 A [0019]