(11) **EP 2 399 691 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

28.12.2011 Patentblatt 2011/52

(51) Int Cl.:

B22C 1/22 (2006.01)

B22C 9/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 11171214.7

(22) Anmeldetag: 23.06.2011

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

(30) Priorität: 23.06.2010 DE 102010030451

(71) Anmelder: Hüttenes-Albertus Chemische-Werke GmbH 40549 Düsseldorf (DE) (72) Erfinder:

- Recknagel, Ulrich 08058 Zwickau (DE)
- Seelbach, Wolfgang 41352 Korschenbroich (DE)
- Dahlmann, Martin
 47506 Neukirchen-Vluyn (DE)
- (74) Vertreter: Eisenführ, Speiser & Partner Postfach 10 60 78 28060 Bremen (DE)

(54) Oberflächenversiegelte Schamotte als Formgrundstoff zur Herstellung von Gießformen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Formgrundstoffpartikel zur Herstellung von Gießformen und -kernen, bestehend aus einem Schamottekorn und einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz, wobei die versiegelnde Substanz ein Oxid umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen, wobei die versiegelnde Substanz einen gehärteten Haftvermittler umfasst und wobei der gehärtete Haftvermittler ein gehärtetes Phenolharz umfasst und entsprechende Formgrundstoffe. Weiter betrifft die

Erfindung eine entsprechende Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern, die Verwendung einer solchen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern, ein Verfahren zur Herstellung eines Formgrundstoffs, vorzugsweise zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Formgrundstoffs und ein Verfahren zum Abtrennen eines Formgrundstoffes wie oben beschrieben aus einer Mischung umfassend diesen Formgrundstoff und nicht-magnetische Mischungsbestandteile.

Beschreibung

20

30

35

40

45

50

55

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Formgrundstoffpartikel zur Herstellung von Gießformen und -kernen, bestehend aus einem Schamottekorn und einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz, wobei die versiegelnde Substanz ein Oxid umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen, wobei die versiegelnde Substanz einen gehärteten Haftvermittler umfasst und wobei der gehärtete Haftvermittler ein gehärtetes Phenolharz umfasst. Die Erfindung betrifft auch entsprechende Formgrundstoffe, ferner eine Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern, umfassend einen Haftvermittler, ein anorganisches Material und/oder ein zu einem anorganischen Material umsetzbares Prekursor-Material sowie optional magnetische Partikel. Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung einer solchen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern. Zudem betrifft die vorliegende Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung eines Formgrundstoffs, vorzugsweise zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Formgrundstoffs, eine Mischung zur Herstellung von Gießformen und -kernen umfassend einen erfindungsgemäßen oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formgrundstoff und ein Gießereibindemittel, ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen und -kernen und ein Verfahren zum Abtrennen eines Formgrundstoffes wie oben beschrieben aus einer Mischung umfassend diesen Formgrundstoff und nicht-magnetische Mischungsbestandteile.

[0002] Zur Herstellung von Gießformen und -kernen werden neben Quarzsand auch andere Industrieminerale verwendet, deren besondere, von Quarzsand abweichenden, Eigenschaften, wie geringes thermisches Ausdehnungsverhalten, hohe Feuerfestigkeit und geringe Neigung zu Metall-Formstoff-Reaktionen zur Vermeidung von Gussfehlern genutzt werden. Dazu zählen die bekannten Industriemineralsande Zirkonsand und Chromerzsand. Chromerzsand wird vor allem bei der Herstellung von Stahlguss als Anlegeformstoff in Verbindung mit Kaltharzbindemitteln, wie zum Beispiel Furan-, Phenol-und Urethankaltharzbinder verwendet. Chromerzsand für die deutsche Gießereiindustrie wird ausschließlich in der Republik Südafrika gewonnen und muss von dort importiert werden. Chromerzsand ist darüber hinaus deutlich teurer als herkömmliche Quarzsande.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Formgrundstoff zur Verfügung zu stellen, der einzelne oder sämtliche der oben erwähnten vorteilhaften physikalisch-chemischen Eigenschaften der bekannten Industriemineralsande aufweist und darüberhinaus kostengünstig ist. Der Formgrundstoff sollte auch lokal gewonnen oder erzeugt werden können, um die Transportkosten herabzusetzen und die Versorgungssicherheit zu steigern. Darüberhinaus muss der Formgrundstoff die Anforderungen erfüllen, die an alle Formgrundstoffe zu stellen sind. Dazu gehören insbesondere eine geringe Porosität, keine oder eine möglichst geringe Freisetzung von Gasen beim Gießvorgang, und aus wirtschaftlichen Gründen die Wiederverwertbarkeit.

[0004] Schamotte hat ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie Chromerzsand. Sie wurde bis zur Einführung der chemischen Bindemittel ab 1960 (zum Beispiel Furanharz) in Verbindung mit Tonen und Graphit für die Formenund Kernherstellung im Stahlguss als "Stahlformmasse" verwendet. Schamotte in präzise klassierten Körnungen wird von der keramischen Industrie aus plastischen Tonen oder Schiefertonen im Schachtofen oder Drehrohrofen durch Brennen zu Rohschamotte und nachfolgendem Zerkleinern, Sieben und Entstauben hergestellt.

[0005] Herstellungsbedingt weist solchermaßen hergestellte Schamotte jedoch in der Regel eine Kornporosität größer 1 % und häufig größer 1,5 % auf, was deutlich über den üblichen Kornporositäten von Quarzsanden liegt. Die Kornporosität korreliert mit der Fähigkeit eines Feststoffes, Flüssigkeiten zu binden. Wird Schamotte zur Herstellung von Gießformen oder -kernen mit üblichen flüssigen Bindemitteln versetzt, so werden diese von der Schamotte aufgrund der höheren Porosität in einem vergleichsweise deutlich größeren Ausmaß absorbiert als von Quarzsanden. Der absorbierte Teil der Bindemittel steht nicht zur Herstellung einer Bindung zwischen den Partikeln der Formgrundstoffe zur Verfügung. Für Quarzsande übliche Mengen an Bindemittelzugaben führen daher bei Schamottekörnungen in der Regel zu keinem Festigkeitsaufbau. Erst nach Zugabe einer größeren, häufig der zwei- oder dreifachen Menge an Bindemitteln, werden Binderbrücken zwischen den Partikeln der Formgrundstoffe ausgebildet und es sind feste Formteile herstellbar. Der hohe Bindemittelbedarf führt jedoch zu höheren Kosten und zu Gussfehlern, zum Beispiel durch vermehrte Gasentwicklung, vermehrte Stickstofffehler und dergleichen. Diese Effekte treten häufig in einem nicht mehr tolerierbaren Ausmaß auf und verhindern daher üblicherweise die Verwendung von Schamotte zur Herstellung von Gießformen und -kernen unter Einsatz von üblichen organischen Bindemitteln, zum Beispiel Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenolund Urethankaltharz) oder Urethan-Cold-Box-Harz (in einem Urethan-Cold-Box-Verfahren, bevorzugt gemäß VDG-Merkblatt R305 vom Februar 1998). Somit können die Vorteile der Schamotte als Formgrundstoff, (neben den oben erwähnten physikalisch-chemischen Eigenschaften insbesondere das geringe Schüttgewicht von ca. 1,30 g/cm³ und der geringere Preis im Vergleich zu herkömmlichen Industriemineralen wie Chromerzsand), sowie ihre Verfügbarkeit in Europa nicht genutzt werden. Die Nutzung von Schamotte in Verbindung mit preiswerten anorganischen Bindemitteln ist zwar grundsätzlich möglich, diese genügen aber den heutigen Anforderungen der Gießereitechnik häufig nicht.

[0006] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, dass eine vielseitige Verwendung von Schamotte zur Herstellung von Gießformen und -kernen nur bei einer Verringerung der Kornporosität und einer damit verbundenen Verringerung des Bindemittelbedarfs sinnvoll ist. Es war daher eine spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein

Verfahren anzugeben, das es ermöglicht, die Kornporosität von Schamotte zu verringern.

20

30

35

40

45

50

55

[0007] Bestimmte Verfahren zur Herabsetzung der Kornporosität poröser, körniger Grundstoffe, insbesondere zur Herstellung von Formgrundstoffen und Gießereisanden sind bereits bekannt.

[0008] So offenbart die DE 26 38 042 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Gießereisanden durch Behandlung poröser körniger Grundstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren dieser Stoffe abgedichtet werden. Das Abdichten der Grundstoffe erfolgt durch chemisch abbindende oder erstarrende mineralische oder organische Imprägniermittel, insbesondere Monoaluminiumphosphatlösungen. Als poröser Grundstoff wird unter anderem Schamotte genannt. Als Imprägniermittel werden mineralische Stoffe wie zum Beispiel Oxide und Hydroxide von Metallen aber auch Ethylsilikate genannt. Es werden zudem verschiedene organische Stoffe als Imprägniermittel angeführt, unter anderem flüssige oder thermoplastische Kunststoffe einschließlich Phenolharze. Es wird angegeben, dass sich organische Stoffe als Imprägniermittel für Sande mit geringer Kornporosität eignen, bei denen die spätere Gasentwicklung beim Gießen durch das Imprägniermittel nicht gravierend erhöht wird. Es wurde jedoch festgestellt, dass zahlreiche der in DE 26 38 042 A1 vorgeschlagenen Imprägniermittel die Aushärtung von später zur Herstellung von Gießformen und -kernen zuzugebenden Bindemitteln aus der Gruppe bestehend aus Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz stören und den Aufbau von Binderbrücken wesentlich behindern.

[0009] In der DE 32 32 440 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von feuerfestem Material offenbart, bei dem ein körniges feuerfestes Material, wie zum Beispiel Schamotte, mit Teer, Pech, Bitumen, Asphalt oder deren Mischung getränkt wird und die Mischung unter Verkokungsbedingungen erhitzt wird. Es wird angegebenen, dass die dabei hergestellten Materialien eine geringere Porosität aufweisen als in herkömmlicher Weise hergestellte Materialien. Zweck der dort dargestellten Erfindung ist es, preiswerte Materialien für die Herstellung von haltbaren Zustellungen für metallurgische Gefäße bereitzustellen, die einen hohen Kohlenstoffgehalt haben. Als Bindemittel zur Herstellung der Zustellungen werden chemische Binder wie Wasserglas oder Phosphatbinder offenbart.

[0010] In der WO 2006/097 278 A1 wird eine Formmasse für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie offenbart. Diese Formmasse enthält einen feuerfesten Stoff, bevorzugt Schamotte. Um bei Verwendung poröser Formstoffe die Verluste an Bindemittel gering zu halten, kann gemäß der Offenbarung der WO 2006/097 278 A1 der poröse feuerfeste Stoff auch zunächst mit einer Füllflüssigkeit belegt werden, die den Abbindevorgang nicht nachteilig beeinflusst, beispielsweise Wasser.

[0011] Der englische Abstract der japanischen Patentanmeldung JP 54070313 offenbart ein Material zur Herstellung feuerfester Überzüge. Dieses Material ist erhältlich durch Beschichten eines körnigen Feuerfestmaterials, z.B. Silicium-dioxid-Sand, Zirkonsand, Pyrophyllit, Schamotte, Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid mit 1 bis 4 Gewichtsteilen eines niedrigschmelzenden anorganischen Bindemittels, z.B. Sinterglas (Fritte), Phosphate, Silicate, Borate und 1 bis 5 Gewichtsteilen eines organischen Bindemittels (z.B. ein thermoplastisches oder ein duroplastisches Harz, wie z.B. ein Phenolharz). Speziell erwähnt wird mit phosphorsäurehaltigem Sinterglas und Phenolharz beschichtetes Siliciumdioxid. Die in JP 54070313 offenbarten niedrigschmelzenden anorganischen Bindemittel sind unter den bei der Fertigung von Gussteilen auftretenden Extrembedingungen jedoch nicht oder nicht in hinreichendem Maße chemisch und thermisch inert

[0012] DE 44 18 486 offenbart einen Formstoff für die schnelle Herstellung von verlorenen Formen und Kernen für den Gießereieinsatz, wobei der Formstoff zusammengesetzt ist aus a) einem pulverförmigen, körnigen oder granulierten Formgrundstoff aus runden, unregelmäßig geformten oder eckigen, splittrigen Partikeln, z.B. Schamotte, und b) einem warm oder heiß aushärtenden Binder, z.B. Phenolharz, wobei c) die Komponente a) mit der Komponente b) umhüllt ist oder d) die Komponenten a) und b) gemischt sind. In DE 44 18 486 wird weiter vorgeschlagen, während der Vorgänge des Mischens oder des Umhüllens der Partikel des Formgrundstoffs einen oder mehrere Zuschläge wie Härter, Säuren, Eisenoxid, Trennmittel, Ammoniumsalze, Hexamethylentetramin, Hexamin, Harnstoff, Magnetit, Hämatit, Calciumstearat, Glycerin, Wasser oder Lösungsmittel zuzugeben. DE 44 18 486 beschreibt keine speziellen Wirkungen dieser Zusätze. Das Ziel der Lehre von DE 44 18 486 besteht in der Zusammenführung des neuartigen Rapid-Prototyping Verfahrens Selective Laser Sintering und der bekannten warm bzw. heiß aushärtenden Gießerei-Formstoffe, um so eine Beschleunigung der Herstellung verlorener Kerne und Formen zu erreichen. Bindemittel aus der Gruppe bestehend aus Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz werden in DE 44 18 486 nicht erwähnt.

[0013] Der Stand der Technik offenbart somit bereits bestimmte Verfahren zur Umhüllung von Partikeln körniger Feuerfestmaterialen, und insbesondere Verfahren, mit denen die Kornporosität von Schamotte reduziert wird.

[0014] DE 44 42 974 offenbart ein Verfahren zur Regenerierung von Gießerei-Altsand mit Anteilen von schwach magnetischen Stoffen, wobei der Altsandstrom, der höchstens 65 % Formsandanteile aufweist, über einen oder mehrere Hochleistungsmagnete in mindestens zwei Teilströme geteilt wird und der weniger magnetische Teilstrom mit geringeren Mengen an Bentonit einer Regenerierung zugeführt wird. Schamotte- oder andere Formgrundstoffpartikel mit einer die Oberfläche des Formgrundstoffpartikels versiegelnden Substanz werden in DE 44 42 974 nicht erwähnt.

[0015] KR 20030034980 offenbart ein Beschichtungsmaterial für Düsen aus porösem feuerfestem Material. Das Beschichtungsmaterial umfasst:

- ein permeationshinderndes Material (welches die Permeation von geschmolzenem Stahl verhindern soll) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si₃N₄, AIN, BN, Sialon, Al₂O₃ und ZrO₂,
- mindestens ein schmelzebildendes Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na₂O, B₂O₃, K₂O, Al₂O₃ und ZrO2, das auf die untere oder obere Schicht der permeationshindernden Schicht aufgetragen wird,
 - ein oder zwei Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylessigsäure, emulgiertem Harz, Phosphorsäure, SiO₂, Al₂O₃-Sol und Phenolharz.
- 10 [0016] Die Beschichtung von kornförmigen Feuerfestmaterialien mit einem derartigen Beschichtungsmittel wird in KR 20030034980 nicht offenbart. Darüber hinaus stören zahlreiche der in KR 20030034980 vorgeschlagenen Bindemittel die Aushärtung von später zur Herstellung von Gießformen und -kernen zuzugebenden Bindemitteln wie Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz und behindern den Aufbau von Binderbrücken wesentlich.
- 15 [0017] Damit eine Schamotte mit geringer Kornporosität als Formgrundstoff verwendbar ist, sollte das verwendete Mittel jedoch die folgenden Eigenschaften aufweisen:
 - Es muss im flüssigen (gegebenenfalls im geschmolzenen) Zustand mit der Schamotte gemischt werden und in die Poren eindringen können.
 - Es muss im Endprodukt in fester Form vorliegen.
 - Es darf keinen störenden Einfluss auf das zur Herstellung einer Form oder eines Kerns zu verwendende organische Bindemittel haben.
 - Es darf nicht hygroskopisch sein.
 - Es darf beim Gießen keine störende Gasentwicklung verursachen.
- Es muss seine Wirkung in Hinblick auf die Porosität der Schamotte auch unter und nach Anwendung von beim Gießen üblichen Bedingungen aufrecht erhalten, damit die Schamotte ohne komplizierte Aufbereitung wiederverwendbar ist.
 - [0018] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Mittel bereitzustellen, das einzelnen oder vorzugsweise sämtlichen der vorstehenden Anforderungen genügt.
 - [0019] Zusammenfassend war es somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Formgrundstoffpartikel zur Herstellung von Gießereiformen und -kernen bereitzustellen, das die vorgenannten Probleme nicht oder nur in einem geringen Maße aufweist und die vorgenannten Bedingungen im Wesentlichen erfüllt. Ferner war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, entsprechende Formgrundstoffe und Mischungen zur Versiegelung der Oberfläche von porösen Formgrundstoffen, insbesondere von Schamotte, bereitzustellen. Ebenfalls Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung des Formgrundstoffs anzugeben und ein Verfahren zur Wiedergewinnung, insbesondere zum Abtrennen des Formgrundstoffes aus einer Mischung bereitzustellen. Zusätzlich was es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen und -kernen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel anzugeben.
- 45 [0020] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Formgrundstoffpartikel zur Herstellung von Gießformen und -kernen, bestehend aus einem Schamottekorn und einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz (Versiegelungsmittel; Versiegelungsmischung), wobei die versiegelnde Substanz
 - ein Oxid umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen, und
 - einen gehärteten Haftvermittler umfasst, wobei der gehärtete Haftvermittler ein gehärtetes Phenolharz umfasst.
- [0021] Wesentliche erreichte Effekte sind dabei die Reduzierung bzw. Eliminierung der Kornporosität sowie die Gewährleistung der Regenerierbarkeit der modifizierten Schamottekörnung durch Versiegelung der Kornoberfläche mit einer permanent wirkenden, verfestigten versiegelnden Substanz, die die Aushärtung von später zur Herstellung von Gießformen und -kernen zuzugebenden Bindemitteln wie Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz (in einem Urethan-Cold-Box-Verfahren, bevorzugt gemäß VDG-Merkblatt R305 vom





Februar 1998) nicht stört und den Aufbau von Binderbrücken nicht oder nicht wesentlich behindert. Die in der versiegelnden Substanz enthaltenen Oxide zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter den bei der Fertigung von Gussteilen auftretenden Extrembedingungen chemisch und thermisch inert sind. Insbesondere setzen sie beim Gießvorgang weder Gase frei, noch zersetzen sie sich oder wirken auf andere Bestandteile der Gießformen ein. Sie stören daher den Gießvorgang nicht und behalten nach dem Erhitzen durch den Gießvorgang ihre versiegelnde Wirkung.

[0022] Für die erfindungsgemäßen Verfahren und Mischungen vorteilhaft einsetzbare Bindemittelsysteme (Gießereibindemittel) auf Polyurethanbasis für das Cold-Box- und für das Polyurethan-No-Bake-Verfahren werden beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP 1 057 554 A2 beschrieben. Bevorzugte Bindemittelsysteme (Gießereibindemittel) umfassen vorzugsweise zwei wesentliche Bindemittelkomponenten, nämlich:

10

15

20

30

35

40

45

50

55

(1) eine Polyol-Komponente, die ein Bindemittel (Gießereibindemittel) mit mindestens zwei OH-Gruppen pro Molekül umfasst, sowie

(2) eine Polyisocyanat-Komponente, die ein Bindemittel (Gießereibindemittel) mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül umfasst.

[0023] Üblicherweise umfasst die Polyol-Komponente (1) derartiger Bindemittelsysteme (Gießereibindemittel) ein Phenolharz mit mindestens zwei OH-Gruppen pro Molekül. Dabei ist das Phenolharz bevorzugt ein Phenolharz des Benzyletherharz-Typs.

[0024] Für die erfindungsgemäßen Verfahren und Mischungen vorteilhaft einsetzbare Bindemittelsysteme (Gießereibindemittel) in Form von Furanharzen. Bevorzugt sind Furanharze, die durch Kondensation von Furfurylalkohol in Gegenwart von Harnstoff und Formaldehyd herstellbar sind.

[0025] Der gehärtete Haftvermittler vermittelt dabei eine feste Bindung zwischen dem Material des Schamottekorns und den Oxiden der versiegelnden Substanz. Gleichzeitig ermöglicht er es, weitere Partikel mit dem Schamottekorn zu verbinden. Insbesondere ermöglicht es der Haftvermittler, zugegebene magnetische Materialien, insbesondere Magnetitmehl, dauerhaft auf der Kornoberfläche zu fixieren, was dann eine magnetische Abtrennung aus einer Altsandmischung (Altsandhaufwerk) ermöglicht (siehe unten).

[0026] Die Versiegelungswirkung der versiegelnden Substanz äußert sich in einer geringeren Porosität des erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikels im Vergleich mit dem Schamottekorn bei Nichtberücksichtigung der versiegelnden Substanz. Herstellungsbedingt weisen Schamottekörnungen häufig eine Kornporosität von > 1,5 % auf. Bei Schamottekörnern mit einer Kornporosität von 1,5 % oder weniger, 1,2 % oder weniger oder sogar 0,5 % ist der Effekt der versiegelnden Substanz entsprechend geringer, da er zu einer geringeren Verringerung der Porosität führt. Bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, wobei das Schamottekorn bei Nichtberücksichtigung der versiegelnden Substanz eine Kornporosität von größer als 0,5 %, bevorzugt von größer als 1,0 %, besonders bevorzugt von größer als 1,2 % und am meisten bevorzugt von größer als 1,5 % besitzt. Zur Ermittlung der Kornporosität bei Nichtberücksichtigung der versiegelnden Substanz wird auf übliche Weise die Kornporosität des Ausgangsmaterials vor dem Aufbringen der versiegelnden Substanz bestimmt.

[0027] Bei der Herstellung von Gießformen und -kernen sind erfindungsgemäße Formgrundstoffpartikel vorteilhaft verwendbar, wenn sie eine möglichst geringe Kornporosität aufweisen und somit möglichst geringe Anteile des zur Herstellung von Gießformen und -kernen zu verwendenden Bindemittels, insbesondere eines Bindemittels aus der Gruppe bestehend aus Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol-und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz, absorbieren. Bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, wobei das Formgrundstoffpartikel eine (gegenüber dem Ausgangsmaterial reduzierte) Kornporosität von lediglich bis zu 1,5 % besitzt, bevorzugt von bis zu 1,2%, besonders bevorzugt von bis zu 1,0%, ganz besonders bevorzugt von bis zu 0,8%, noch mehr bevorzugt von bis zu 0,5% und am meisten bevorzugt von bis zu 0,3%.

[0028] Außerdem bevorzugt sind erfindungsgemäße Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, wobei das Schamottekorn einen Gehalt an Al₂O₃ von 38 Gew.-% oder mehr besitzt (z. B. zu bestimmen unter Verwendung einer Mikrosonde (EDX)) und/oder bei einer Brenntemperatur im Bereich von 1300 bis 1400 °C gebrannt ist und/oder eine Korngröße im Bereich von 0,01 bis 2 mm, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,125 bis 0,5 mm besitzt. Schamottekörnungen mit diesen Werten haben optimale chemisch-physikalische Eigenschaften für die Verwendung zur Herstellung von Gießformen und -kernen. Schamottekörner mit einem Gehalt von weniger als 38 Gew.-% Aluminiumoxid besitzen häufig nicht die notwendige Festigkeit und/oder Temperaturbeständigkeit für den Einsatz als Formgrundstoffpartikel in der Gießereiindustrie. Schamottekörner, die bei einer Brenntemperatur im Bereich von 1300 bis 1400° C gebrannt worden sind, sind aus denselben Gründen bevorzugt. Eine Korngröße im Bereich von 0,125 bis 0,5 mm ist erfahrungsgemäß zur Herstellung von Gießformen und -kernen vorteilhaft. Die Selektion solcher Grundstoffpartikel und gegebenenfalls auch die Analyse der Korngröße erfolgt dabei durch einfaches Sieben. HA-Spezialsand Schamotte 0,125-0,5 (siehe Beispiele) besitzt die vorstehend genannten Eigenschaften.

[0029] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben und ins-

besondere wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei das gehärtete Phenolharz bevorzugt ein gehärtetes Novolak umfasst. Novolake zeichnen sich dadurch aus, dass sie kostengünstig sind und einfach und unter milden Bedingungen gehärtet werden können. Dies gilt im besonderen Maße für Novolake. Phenolharze binden in hervorragender Weise an die Oberfläche von Schamottekörnern und sind ebenfalls in der Lage, die oxidischen Bestandteile der versiegelnden Substanz und gegebenenfalls weitere in der versiegelnden Substanz enthaltene Partikel an das Schamottekorn zu binden. Darüber hinaus werden Novolake üblicherweise als Bindemittel zur Herstellung von Gießformen und -kernen verwendet. Sie können unter den verschiedensten Bedingungen eingesetzt werden, ohne dass sie den Gießvorgang beeinträchtigen.

[0030] Ein besonderes Problem in der Gießereitechnik stellt die Gasentwicklung beim Gießvorgang dar. Insbesondere durch Pyrolyse von organischen Bestandteilen von Formgrundstoffpartikeln und durch Pyrolyse von organischen Bindemitteln können beim Gießvorgang große Mengen von Gasen freigesetzt werden. Bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, wobei das Formgrundstoffpartikel einen Glühverlust von 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt von 3 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 2 Gew.-% besitzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formgrundstoffpartikels. Dies kann zum Beispiel erreicht werden durch geeignete Auswahl des Oxids in der versiegelnden Substanz und insbesondere des gehärteten Haftvermittlers, durch Auswahl der Art des Schamottekorns und durch Auswahl des Mengenverhältnisses zwischen dem Oxid und dem gehärteten Haftvermittler. Geeignete Materialien werden im Rahmen dieses Textes beschrieben. Geeignete Mengenverhältnisse kann der Fachmann den Beispielen entnehmen und darüberhinaus leicht durch geeignete Vorversuche herausfinden. Bevorzugt ist ein Mengenverhältnis der Masse des Oxids zur Masse des Phenolharzes im Bereich von 10 zu 1 bis 1 zu 1. Dieses Verhältnis kann durch geeignete Mengenverhältnisse zwischen den Bestandteilen der Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern (siehe unten) bei der Herstellung des Formgrundstoffpartikels eingestellt werden. Der Glühverlust wird nach DIN 51720 bestimmt.

20

30

35

40

45

50

55

[0031] Aus Gründen des Umweltschutzes und auch aus ökonomischen Gründen ist es sinnvoll, Formgrundstoffpartikel nach Gebrauch wiederzuwenden. Zur Herstellung von Gießformen und -kernen wird aus Kostengründen in der Regel Quarzsand verwendet. Andere Industriemineralsande wie Zirkonsand oder Chromerzsand werden häufig als Formgrundstoff oder Zuschlagstoff für die Kernfertigung bzw. als Anlegeformstoff in Formen für Stahlgussteile verwendet. Entsprechend werden auch die erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel bevorzugt zur Kernherstellung unter Nutzung der geringen thermischen Volumenausdehnung und als Anlegeformstoff unter Nutzung der hohen Feuerfestigkeit in Formen für Stahlgussteile verwendet. Zur Hinterfüllung der Anlegeschicht wird Formstoff mit Quarzsand als Formgrundstoff verwendet. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel gemäß einer weiteren Ausgestaltung zu herkömmlichem (Quarz-) Sand als Zuschlagstoff zugesetzt, um die physikalischen Eigenschaften des Sandes, zum Beispiel die thermische Volumenausdehnung, in gewünschter Weise zu beeinflussen. Solche Mischungen müssen dann nach dem Gießvorgang entweder gemeinsam wiederverwendet oder entsorgt werden. Das Mengenverhältnis zwischen herkömmlichen Sanden und der Schamotte muss in diesen Mischungen jedoch an die jeweilige Aufgabe angepasst werden. Eine Wiederverwendung der gebrauchten Mischungen ist daher nur bedingt möglich. Es ist daher vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel aus den beim Gießvorgang gebrauchten Formstoffmischungen nach dem Gießvorgang abzutrennen. Das Abtrennen durch Sieben ist in der Regel ausgeschlossen, da die Schamottekörner und die weiteren in der Mischung enthaltenen Formgrundstoffpartikel (z. B: Quarzsandpartikel als Basismaterial) in der Regel sehr ähnliche Korngrößen haben, da sie für die selbe Aufgabe geeignet sein müssen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden daher erfindungsgemäße Formgrundstoffpartikel zur Verfügung gestellt, die von herkömmlichen Formgrundstoffpartikeln durch Anlegen eines magnetischen Feldes getrennt werden können. Besonders bevorzugt ist dabei ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei die versiegelnde Substanz des Formgrundstoffpartikels eines oder mehrere magnetische Partikel umfasst und mit dem Schamottekorn verbindet. Damit das beziehungsweise die magnetischen Partikel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel oder während des Gießvorgangs nicht zerstört werden und insbesondere ihre magnetischen Eigenschaften und ihre Bindung mit dem Schamottekorn nicht verlieren, sind sie bevorzugt unter den Herstellungsbedingungen und den Bedingungen eines Gießvorgangs beständig. Bevorzugt sind daher erfindungsgemäße Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, wobei das bzw. die magnetischen Partikel bei thermischer Behandlung der Formgrundstoffpartikel bei einer Temperatur von bis zu 300°C, bevorzugt bis zu 400°C, besonders bevorzugt bis zu 1000°C und ganz besonders bevorzugt bis zu 1500 °C beständig sind. Beständig bedeutet hierbei, dass die magnetischen Partikel dem folgenden Test genügen müssen:

[0032] Es wird eine Mischung aus 90 Gew.-% herkömmlichem Gießereisand und 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel hergestellt. Die erste Hälfte dieser Mischung wird für eine Stunde auf die jeweilige Temperatur, für welche die Beständigkeit geprüft werden soll, erhitzt und auf 25 °C abgekühlt. Die nicht erhitzte zweite Hälfte der Mischung wird bei 25 °C einem Magnetfeld ausgesetzt, das zur Abtrennung von wenigstens 90 Gew.-% der eingesetzten erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikel aus dieser nicht erhitzten zweiten Hälfte der Mischung führt. Zum Vergleich wird die erhitzte und auf 25 °C abgekühlte erste Hälfte der Mischung bei 25 °C demselben Magnetfeld ausgesetzt. Ist

nun der aus dem erhitzten ersten Teil der Mischung abgetrennte Anteil an eingesetzten Formgrundstoffpartikeln um nicht mehr als 20 Gew.-% geringer, bezogen auf den abgetrennten Anteil der Formgrundstoffpartikel aus dem nicht erhitzten Teil der Mischung, so sind die magnetischen Partikel bei der jeweiligen Temperatur beständig.

[0033] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, bei denen sich der abgetrennte (wiedergewonnene) Anteil an Formgrundstoffpartikeln nach dem vorstehenden Test nach Erhitzen auf die jeweilige Temperatur, besonders bevorzugt nach Erhitzen auf eine Temperatur von 1500°C, um nicht mehr als 10 Gew.-% verringert, bevorzugt um nicht mehr als 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt um nicht mehr als 1 Gew.-%.

[0034] Wegen des hohen Preises und der zum Teil ungeeigneten chemisch-physikalischen und insbesondere mechanischen Eigenschaften von magnetischen Partikeln sollte der Anteil an magnetischen Partikeln an der Gesamtmasse des Formgrundstoffpartikels möglichst gering gehalten werden. Bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben, wobei der Anteil der Gesamtmasse der magnetischen Partikel an der Gesamtmasse des Formgrundstoffpartikels höchstens 10%, bevorzugt höchstens 5% und besonders bevorzugt höchstens 3% und am meisten bevorzugt höchstens 2% beträgt.

[0035] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Formgrundstoffpartikel wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei eines, mehrere oder sämtliche der magnetischen Partikel Magnetit umfassen oder daraus bestehen. Magnetit besitzt die für das magnetische Material notwendigen und vorstehend genannten Eigenschaften in besonderem Maße.

[0036] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Formgrundstoff zur Herstellung von Gießformen und -kernen, vorzugsweise zur Herstellung von Gießformen und - kernen unter Verwendung eines Gießereibindemittels aus der Gruppe bestehend aus Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz, umfassend oder bestehend aus einer Vielzahl von Formgrundstoffpartikeln wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet. Besonders bevorzugt ist dabei ein erfindungsgemäßer Formgrundstoff wie vorstehend beschrieben, wobei die Formgrundstoffpartikel eine mittlere Körnung im Bereich von 0,01 bis 2 mm, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,125 bis 0,5 mm besitzen. Solche mittleren Körnungen sind für die Herstellung von Gießereiformen und -kernen besonders geeignet. Sowohl die Herstellung solcher Formgrundstoffe mit den angegebenen Mittleren Körnungen als auch die Korngrößenanalyse werden durch Sieben vorgenommen.

[0037] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Formgrundstoff wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, der herstellbar ist durch ein Verfahren mit den folgenden Schritten:

Bereitstellen von Schamottekörnern;

20

30

35

45

50

55

- Bereitstellen oder Herstellen eines Mittels zur Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörner (vorzugsweise eine nachfolgend definierte erfindungsgemäße Mischung);
- Aufbringen des Mittels zur Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörner auf die Schamottekörner;
- Härten des auf die Schamottekörner aufgebrachten Mittels zur Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörner durch Trocknung, bevorzugt unter Erwärmung auf eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 300°C, unter Ausbildung einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz.

[0038] Durch ein solches Verfahren lässt sich der erfindungsgemäße Formgrundstoff kostengünstig und mit hervorragenden Eigenschaften herstellen.

[0039] Bevorzugte erfindungsgemäße Formgrundstoffe haben einen Sinterbeginn im Sinne des VDG-Merkblatts P26, Prüfung von Formgrundstoffen, Oktober 1999, Kapitel 11.3 (Schiffchenmethode) von größer als 1400° C, vorzugsweise größer als 1500° C.

[0040] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern (d. h. ein Versiegelungsmittel), umfassend

- einen Haftvermittler, vorzugsweise umfassend ein Phenolharz,
- ein anorganisches Material (vorzugsweise Oxid) und/oder ein zu einem anorganischen Material (vorzugsweise Oxid) umsetzbares Prekursor-Material, wobei das Material vorzugsweise ein Oxid ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen, sowie optional
- magnetische Partikel.

[0041] Die durch den Haftvermittler und die magnetischen Partikel erzielbaren Vorteile sind bereits weiter oben beschrieben und gelten gleichermaßen für die erfindungsgemäßen Mischungen zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern. Die Vorteile der hier verwendeten anorganischen Materialien entsprechen denen, die vorstehend für die Oxide geltend gemacht wurden. Anorganische Materialien sind in der Regel temperaturbeständiger als organische Materialien oder setzen sich (bei Wärmebehandlung) zu einem anorganischen Material um, welches temperaturbeständig ist. Die Gasentwicklung beim Erhitzen von anorganischen Materialien ist in der Regel geringer als bei der Erhitzung von organischen Materialien unter den üblichen Bedingungen beim Gießen von Metallkörpern. Bevorzugt werden erfindungsgemäß anorganische Materialien eingesetzt, die beim Gießvorgang keine oder nur geringe Mengen an Gasen freisetzen.

[0042] Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, wobei der Haftvermittler ein Phenolharz, vorzugsweise ein Novolak umfasst. Für Novolake gelten entsprechend die vorstehend gemachten Ausführungen.

[0043] Ebenfalls bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamotte-körnern wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, die zumindest ein durch Wärmebehandlung zu einem anorganischen Oxid umsetzbares Prekursor-Material umfasst, wobei das Oxid bzw. die Oxide bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen. Die Vorteile von Oxiden und insbesondere der bevorzugten Oxide wurden bereits vorstehend erläutert und gelten für diesen Aspekt in gleicher Weise.

20

30

35

40

45

50

55

Besonders bevorzugt ist dabei eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, umfassend ein zu einem anorganischen Material umsetzbares Prekursor-Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kieselsäure und deren Kondensationsprodukten, Kieselsolen, Aluminiumhydroxid und Kondensationsprodukte des Aluminiumhydroxids, Estern oder Carboxylaten der Ortho-, Di- und Polykieselsäuren und Verbindungen der Formel SiR_nOR'_{4-n}, wobei R und R' unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, bevorzugt Methyl oder Ethyl sind und wobei das zu einem anorganischen Material umsetzbare Prekursor-Material bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kieselsolen, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Trimethylethoxysilan und Triethylmethoxysilan. Solche Prekursor-Materialien eignen sich in besonderer Weise zur Herstellung der vorliegenden Formgrundstoffpartikel, da sie zum einen bei moderaten Temperaturen trocknen und/oder reagieren und dabei besonders bevorzugte Metalloxide $ergeben.\ Hierzu\ genügen\ in\ der\ Regel\ Temperaturen\ von\ bis\ zu\ 400°C,\ meist\ in\ einem\ Bereich\ von\ 100\ -\ 400°C.\ Zudem\ Authorspace auch von\ 200°C,\ meist\ in\ einem\ Bereich\ von\ 200°C.\ Zudem\ Authorspace\ von\ 200°C,\ meist\ in\ einem\ Bereich\ von\ 200°C.\ Zudem\ Authorspace\ von\ 200°C,\ meist\ in\ einem\ Bereich\ von\ 200°C.\ Zudem\ Authorspace\ von\ 200°C,\ meist\ in\ einem\ Bereich\ von\ 200°C.\ Neist\ eine\ einem\ Ende von\ 200°C.\ Neist\ einem\ einem\$ sind diese Prekursor-Materialien mit Phenolharzen gut mischbar und reagieren mit diesen und mit der Oberfläche des Schamottekorns, ebenfalls bei moderaten Temperaturen von bis zu 400°C, meist in einem Bereich von 100 - 400°C, zu einem mechanisch festen Verbundmaterial. Dies gilt in besonderem Maße für eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, wobei das zu einem anorganischen Material umsetzbare Prekursor-Material zumindest einen Rest enthält, wobei der Rest ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus der Hydroxygruppe und Alkoxygruppen - OR, die mit einem Metallatom des anorganischen Materials verbunden sind, wobei R vorzugsweise ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butylrest ist. Diese Mischung ist daher besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist darüberhinaus eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei das zu einem anorganischen Material umsetzbare Prekursor-Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kieselsolen, Tetraethoxysilan und Tetramethoxysilan.

[0045] Unter den als Haftvermittler bevorzugten Phenolharzen sind Novolake häufig am besten geeignet. Bevorzugt ist daher eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, umfassend ein Novolak, eines oder mehrere zu einem anorganischen Material umsetzbare Prekursor-Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern oder Carboxylaten der Ortho-, Di- und Polykieselsäuren und Verbindungen der Formel SiR_nOR'_{4-n}, wobei R und R' unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, bevorzugt Methyl oder Ethyl sind, wobei bevorzugt eines oder mehrere der zu einem anorganischen Material umsetzbaren Prekursor-Materialien ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Bethyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Trimethylethoxysilan und Triethylmethoxysilan sowie optional magnetische Partikel.

[0046] Ganz besonders bevorzugt ist jedoch eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, umfassend ein Novolak, Tetraethoxysilan sowie optional magnetische Partikel.

[0047] Aus den vorstehend genannten Gründen sind bei Verwendung magnetischer Partikel wiederum thermisch beständige magnetische Partikel bevorzugt. Bevorzugt ist daher eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, umfassend magnetische Partikel, wobei die magnetischen Partikel bei thermischer Behandlung bei einer Temperatur von bis zu 300°C, bevorzugt bis zu 400°C, be-

sonders bevorzugt bis zu 1000°C und ganz besonders bevorzugt bis zu 1500°C beständig sind. Der Test für die Beständigkeit der magnetischen Partikel ist dabei der oben beschriebene Test. Dabei wird zunächst entsprechend Beispiel 1 oder analog dazu ein entsprechender Formgrundstoff hergestellt. Aus den vorstehend genannten Gründen ist eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, umfassend Magnetit, bevorzugt.

[0048] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern, wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern.

[0049] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Formgrundstoffs, vorzugsweise zur Herstellung eines Formgrundstoffs wie vorstehend beschrieben, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen von Schamottekörnern;

10

15

30

35

40

45

50

55

- Bereitstellen oder Herstellen einer erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern;
- Aufbringen der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern auf die Schamottekörner;
- Härten der auf die Schamottekörner aufgebrachten erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern unter Ausbildung einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz.

[0050] Das Härten kann hierbei durch verschiedene Methoden erfolgen. In der Regel wird es durch Trocknung und/ oder chemische Reaktion erfolgen. Häufig ist es eine Kombination aus Trocknung und chemischer Reaktion. Wenn die erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern z. B. Kieselsole oder Lösungen von Aluminiumhydroxid enthält, so wird durch Trocknung zunächst das Wasser des Lösungsmittels entfernt und danach werden sukzessive die Silizium- oder Aluminiumhydroxide unter Wasserabspaltung miteinander kondensiert. Auch z. B. bei einer Kombination aus Tetraalkoxysilanen und Phenolharzen, wie vorstehend beschrieben, wird einerseits etwaig vorhandenes Wasser des Phenolharzes entfernt und andererseits werden die OH-Gruppen des Phenolharzes unter Umesterung mit den Tetraalkoxysilanen zur Reaktion gebracht. Die dabei entstehenden Alkohole können dabei aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Wie oben angemerkt, verleihen die erfindungsgemäßen Mischungen zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern dem Schamottekorn die gewünschten Eigenschaften.

[0051] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben, wobei die erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern auf ein Gemisch aus Schamottekörnern und magnetischen Partikeln aufgebracht wird. Ein solches Verfahren führt zu einem Formgrundstoff, der sich wie hierin beschrieben aus Anfallsanden abtrennen und zurückgewinnen lässt.

[0052] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben, wobei die Schamottekörner und gegebenenfalls die magnetischen Partikel vor dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern erwärmt werden. Die Erwärmung kann die Trocknung und/oder die chemische Aushärtung beschleunigen. Die Erwärmung kann vor allem aber bei stark viskosen erfindungsgemäßen Mischungen zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern zu einer Herabsetzung der Viskosität und einer Verbesserung der Mischbarkeit führen und/oder die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern herabsetzen und so die Benetzung der Schamottekörner verbessern. Gleiches gilt im noch stärkeren Maße für die Verwendung von Lösungsmitteln. Besonders bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei die erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern vor dem Aufbringen in einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel gelöst, dispergiert oder suspendiert wird, wobei lösen bevorzugt ist. Die in den erfindungsgemäßen Formgrundstoffpartikeln enthaltenen Oxide sind in Lösungsmitteln nicht oder nur wenig löslich. Besonders bevorzugt ist dabei eine erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern wie vorstehend beschrieben, umfassend ein zu einem anorganischen Material umsetzbares Prekursor-Material, wobei das zu einem anorganischen Material umsetzbare Prekursor-Material in einem Lösungsmittel löslich ist.

[0053] Ein Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kann in besonderer Weise das Eindringen in die Poren an der Oberfläche der Schamottekörner begünstigen und einen gleichmäßigen Verschluss dieser Poren fördern. Die Verwendung von Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln hat aber offensichtlich den Nachteil, dass weitere Stoffe eingebracht werden, die nicht nur einen zusätzlichen ökonomischen Aufwand bedeuten, sondern gegebenenfalls auch zu einer erhöhten Umweltbelastung führen und den Gießvorgang stören können. Die Entfernung der Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kann weiteren Aufwand verursachen. Der Fachmann kann aufgrund seiner Erfahrung und/oder durch einfache Vorversuche geeignete Lösungsmittel bestimmen. Besonders bevorzugt sind Alkohole und Wasser und Mischungen von Alkoholen

mit Wasser als Lösungsmittel. Unter den Alkoholen ist Ethanol wegen seiner geringen Giftigkeit bevorzugt. Am meisten bevorzugt ist Wasser als Lösungsmittel.

[0054] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen von Schamottekörnern oder einer Mischung aus Schamottekörnern und magnetischen Partikeln,

5

10

20

30

40

45

55

- Erwärmen der Schamottekörner oder gegebenenfalls der Mischung aus Schamottekörnern und magnetischen Partikeln,
- Mischen der erwärmten Schamottekörner oder gegebenenfalls der Mischung aus Schamottekörnern und magnetischen Partikeln mit der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern.

[0055] Beim Mischen der (gegebenenfalls erwärmten) Schamottekörner mit der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern werden nicht nur die Poren der Schamottekörner sondern auch ihre Außenflächen mit der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern benetzt. Bei Kontakt der mit der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern benetzten Schamottekörner miteinander können entsprechend zwei oder mehr Schamottekörner durch die erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern miteinander aggregiert werden. Die Schamottekörner können auch agglomerieren oder in sonstiger Weise während des Herstellungsprozesses verbunden werden. Da die Schamottekörner jedoch üblicherweise bereits in einer für die Verwendung zur Herstellung von Gießereiformen und -kernen geeigneten Größe und Form eingesetzt werden, ist es in der Regel unerwünscht, dass diese aggregieren, agglomerieren oder in sonstiger Weise verbunden werden. Es ist daher bevorzugt, wenn solche während der Herstellung des erfindungsgemäßen Formgrundstoffs entstandenen Aggregate, Agglomerate oder in sonstiger Weise verbundenen Teilchen wieder in Primärteilchen getrennt werden. Bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei während der Härtung des Formgrundstoffs zwei oder mehr Schamottekörner miteinander aggregiert, agglomeriert oder in sonstiger Weise verbunden werden, und wobei zumindest ein Teil der so aneinander gebundenen Primärteilchen während des Härtens oder nach dem Härten durch Einwirkung von mechanischer Energie voneinander getrennt werden. Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben, wobei die Einwirkung von mechanischer Energie durch Mischen in einem mechanischen Mischer erfolgt. Dies ist ein besonders einfaches und effizientes Verfahren, das zur Trennung der meisten aggregierten, agglomerierten oder in sonstiger Weise verbundenen Teilchen geeignet ist, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen.

[0056] Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen von Schamottekörnern mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,2 bis 1,5mm, eines Tetraalkoxysilans, wobei die Alkoxygruppe eine Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder n-Butoxygruppe ist, eines Novolaks, und gegebenenfalls von magnetischen Partikeln,
- gegebenenfalls Mischen der Schamottekörner mit den magnetischen Partikeln,
- Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern durch Mischen des Tetraalkoxysilans, des Novolaks und gegebenenfalls weiterer Komponenten,
- Herstellen einer Mischung durch Mischen der Schamottekörner bzw. der Mischung der Schamottekörner mit den magnetischen Partikeln mit der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern,
- Härten der auf die Schamottekörner aufgebrachten erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern unter Ausbildung einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz,
 - gegebenenfalls Aufbrechen von beim Härten gebildeter Aggregate, Agglomerate oder sonstiger Verbindungen zwischen den Partikeln durch Eintrag mechanischer Energie, bevorzugt durch Mischen in einem Mischer,
 - Sieben der nach dem Härten vorliegenden und gegebenenfalls durch Eintrag mechanischer Energie behandelten Mischung durch ein Sieb mit einer Maschenweite im Bereich von 0,2 bis 2mm,

- Erwärmen der gesiebten und gekühlten Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 200 bis 300°C, vorzugsweise bis zur Braunfärbung der versiegelten Schamottekörner, Abkühlen und gegebenenfalls Aufbrechen gebildeter Aggregate, Agglomerate oder sonstiger Bindungen zwischen den Partikeln der gebildeten Mischung durch Eintrag mechanischer Energie, bevorzugt durch Mischen in einem Mischer,
- Sieben der abgekühlten Mischung durch ein Sieb mit einer Maschenweite im Bereich von 0,2 bis 2mm.

[0057] Am meisten bevorzugt ist das vorstehend genannte erfindungsgemäße Verfahren, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen von Schamottekörnern mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,2 bis 1,5mm, eines Tetraalkoxysilans, wobei die Alkoxygruppe eine Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder n-Butoxygruppe ist, eines Novolaks, und gegebenenfalls von magnetischen Partikeln,
- gegebenenfalls Mischen der Schamottekörner mit den magnetischen Partikeln,

5

10

- Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern durch Mischen des Tetraalkoxysilans, des Novolaks und gegebenenfalls weiterer Komponenten,
- Herstellen einer Mischung durch Mischen der Schamottekörner bzw. der Mischung der Schamottekörner mit den magnetischen Partikeln mit der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern und gleichzeitig Härten des auf die Schamottekörner aufgebrachten erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern unter Ausbildung einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz in einer Umhüllungsanlage bei einer Temperatur im Bereich von 100 120°C (insbesondere zum Trocknen durch Verdunstung des Alkohols bei Einsatz alkoholhaltiger Komponenten),
 - gegebenenfalls Aufbrechen von beim Härten gebildeter Aggregate, Agglomerate oder sonstiger Verbindungen zwischen den Partikeln durch Eintrag mechanischer Energie durch Mischen in einem Mischer der Umhüllungsanlage, vorzugsweise einer WEBAC-Sandumhüllungsanlage (erhältlich von der WEBAC Gesellschaft für Maschinenbau mbH, Euskirchen),
 - Sieben der nach dem Härten vorliegenden und gegebenenfalls durch Eintrag mechanischer Energie behandelten Mischung durch ein Sieb mit einer Maschenweite im Bereich von 0,2 bis 2mm, in der Umhüllungsanlage,
- ³⁵ Kühlen der gesiebten Mischung in der Umhüllungsanlage auf Raumtemperatur,
 - gegebenenfalls Lagern bzw. Abfüllen der gekühlten und gesiebten und farblich nicht veränderten Mischung
- Erwärmen der gesiebten und gekühlten Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 200 bis 300°C in einem
 Trockenofen, insbesondere zum Härten des Haftvermittlers, gegebenenfalls mit Durchblasen von Luft und/oder mechanischer Bewegung, wobei das Härtungsende durch die Braunfärbung der versiegelten Schamottekörner angezeigt wird,
- Abkühlen und gegebenenfalls Aufbrechen gebildeter Aggregate, Agglomerate oder sonstiger Bindungen zwischen den Partikeln der gebildeten Mischung durch Eintrag mechanischer Energie, bevorzugt durch Mischen in einem Mischer,
 - Sieben der abgekühlten Mischung durch ein Sieb mit einer Maschenweite im Bereich von 0,2 bis 2mm,
- [0058] Das Aufbrechen gebildeter Aggregate, Agglomerate oder sonstiger Verbindungen wird vorzugsweise nur durchgeführt, wenn sich Aggregate, Agglomerate oder sonstige Bindungen gebildet haben und die Größe der (durch Aggregation, Agglomeration, etc. entstandenen) Partikel der Mischung für die Herstellung von Gießformen oder -kernen ungeeignet erscheint. Als Umhüllungsanlage eigenen sich dabei alle handelsüblichen Umhüllungsanlagen, insbesondere zum Beispiel eine WEBAC-Sandumhüllungsanlage (erhältlich von der WEBAC Gesellschaft für Maschinenbau mbH, Euskirchen) Die mit diesem Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Formgrundstoffe sind direkt zur Herstellung von Gießformen und -kernen geeignet.
 - **[0059]** Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben, bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei das Schamottekorn einen Gehalt an Al₂O₃ von 38 Gew.-% oder mehr besitzt und/oder

bei einer Brenntemperatur im Bereich von 1300 bis 1400°C gebrannt ist und/oder eine Korngröße im Bereich von 0,01 bis 2 mm, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,125 bis 0,5 mm besitzt. Die Vorteile der Verwendung solcher Schamottekörner wurden vorstehend in der Diskussion zu den Formgrundstoffpartikeln bereits besprochen und gelten hier ebenfalls.

- [0060] Aus den vorstehend für Formgrundstoffpartikel genannten Gründen sind besonders bevorzugt ein erfindungsgemäßes Verfahren wie vorstehend beschrieben und bevorzugt wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet, wobei die eingesetzten Schamottekörner eine Kornporosität von mehr als 1,2%, bevorzugt von 1,5% oder mehr und/oder eine mittlere Korngröße im Bereich von 0,01 bis 2 mm, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,125 bis 0,5 mm aufweisen.
- [0061] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Gießereiform oder eines gehärteten Gießereikerns mit folgenden Schritten:
 - Bereitstellen eines erfindungsgemäßen Formgrundstoffs wie vorstehend beschrieben oder eines Formgrundstoffs hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren wie vorstehend beschrieben,
 - Bereitstellen eines Gießereibindemittels, insbesondere eines Gießereibindemittels aus der Gruppe bestehend aus Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz
 - Mischen des Formgrundstoffs mit dem Gießereibindemittel,
 - Formen der Mischung zu einer Gießform bzw. zu einem Gießkern,
 - Härten des Gießereibindemittels in der geformten Gießform bzw. dem geformten Gießkern.
- [0062] In solchen Gießformen oder Gießkernen ersetzen die erfindungsgemäßen Formgrundstoffe bzw. die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formgrundstoffe teilweise oder vollständig die üblicherweise verwendeten Industriemineralsande wie Zirkonsand und Chromerzsand. Sie haben dabei ebenso wie die Industriemineralsande ein geringes thermisches Ausdehnungsverhalten, hohe Feuerfestigkeit und geringe Neigung zu Metall-Formstoffreaktionen und führen so ebenfalls wie die bekannten Industriemineralsande zur Vermeidung von Gussfehlern. Zusätzlich können die erfindungsgemäßen gehärteten Gießereiformen und gehärteten Gießereikerne preiswerter hergestellt werden, und die Versorgungssicherheit ist erhöht, da Schamotte aus lokalen Quellen beschafft werden kann. Die erfindungsgemäßen Formgrundstoffe bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Formgrundstoffe sind dabei ebenso vielseitig einsetzbar wie herkömmliche Industriemineralsande.
 - **[0063]** Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Gießereiform oder eines gehärteten Gießereikerns wie vorstehend beschrieben, nach dem Cold-Box-Verfahren, nach dem Furanharz-Verfahren, nach dem Phenolharz-Verfahren, nach dem Maskenform-Verfahren, nach dem Hot Box-Verfahren, nach dem Warm-Box-Verfahren, nach dem Resol-CO₂-Verfahren, nach dem Wasserglas-Verfahren, nach dem Alphaset-Verfahren oder nach dem Betaset- Verfahren. Dabei sind das (Urethan-)Cold-Box-Verfahren, das Furanharz-Verfahren und das Phenolharz-Verfahren erfindungsgemäß bevorzugt.
- [0064] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Mischung zur Herstellung von Gießformen und -kernen umfassend
 - einen erfindungsgemäßen Formgrundstoff wie vorstehend beschrieben oder einen Formgrundstoff hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren wie vorstehend beschrieben
- ein Gießereibindemittel, insbesondere ein Gießereibindemittel aus der Gruppe bestehend aus Kaltharz (wie zum Beispiel Furan-, Phenol- und Urethankaltharz) und Urethan-Cold-Box-Harz.

[0065] Wie vorstehend beschrieben, ist die Abtrennbarkeit der erfindungsgemäßen Formgrundstoffe aus Anfallsanden für einige Anwendungen notwendig. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Abtrennen eines erfindungsgemäßen Formgrundstoffes wie vorstehend beschrieben aus einer Mischung umfassend diesen Formgrundstoff und nicht-magnetische Mischungsbestandteile, mit folgendem Schritt:

 Anlegen eines magnetischen Feldes, so dass der Formgrundstoff unter Wirkung des magnetischen Feldes von den nicht-magnetischen Mischungsbestandteilen getrennt wird.

[0066] Die dabei notwendige Feldstärke hängt wesentlich von der Art und Menge des eingebrachten magnetischen Materials ab. Der Fachmann kann Art und Menge des Materials und die magnetische Feldstärke leicht aufeinander abstimmen. Ein Beispiel für geeignete Formgrundstoffe die magnetische Materialen enthalten, ist im experimentellen

15

20

35

55

Teil der vorliegenden Beschreibung gegeben. Die erfindungsgemäßen Formgrundstoffe lassen sich mit üblichen industriell verwendeten Magneten, insbesondere mit solchen, die üblicherweise für die Partikeltrennung oder die Mülltrennung verwendet werden, trennen. Der Fachmann wird durch einfache Vorversuche die geeigneten Bedingungen ermitteln.

[0067] Beispiele (experimenteller Teil):

5

15

Die Angabe "GT" bedeutet "Gewichtsteile"

a) Messverfahren

[0068] Korngrößenverteilung (AFS und MK) sowie Schlämmstoffbestimmung erfolgt nach VDG-Merkblatt P 27 E "Prüfung von Formgrundstoffen - Bestimmung der granulometrischen Kennwerte" von Oktober 1999.

[0069] Das Wasseransaugvermögen wird nach der folgenden Methode des Gießerei-Institutes der TU Bergakademie Freiberg bestimmt:

1 kg Formgrundstoff wird mit Wasser aufgeschlämmt, das zur Erniedrigung der Oberflächenspannung 2 ml Fit (Spülmittel, erhältlich von der fit GmbH, Hirschfelde, Sachsen, Deutschland) enthält. Auf gutes Durchmischen ist zu achten. Die Menge des Wassers wird so bemessen, dass die ganze Probe benetzt wird. Das Wasser sollte wenige mm über der Oberfläche des aufgeschlämmten Sandes stehen. Etwa 50 ml des angefeuchteten Formgrundstoffs werden in einen Filtereinsatz eines Zentrifugiergefäßes eingefüllt. Der Filtereinsatz weist an seinem unteren Ende eine 3,5 cm durchmessende Papierfilterscheibe auf. Das Zentrifugiergefäßes wird in einer Tischzentrifuge 7 min mit 7000 U/min zentrifugiert. Der vom überschüssigen Wasser befreite Sand aus den Filter wird in eine Porzellanschale gegeben, gewogen (Einwaage), in der Porzellanschale im Trockenschrank 15 Stunden bei 110°C getrocknet und wiederum gewogen (Auswaage). Das Wasseransaugvermögen in [%] ergibt sich aus der Formel (Einwaage - Auswaage) / Einwaage * 100.

25

40

45

55

20

[0070] Herstellung von erfindungsgemäßen Mischungen zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern:

Erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern:

Eine alkoholhaltige Novolaklösung des Typs Corrodur 8506 (erhältlich von der Firma Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Düsseldorf, Deutschland) und Tetraethylorthosilikat (Tetraethoxysilan; vom Typ Dynasyl™ A, erhältlich von der Firma Degussa AG, Marl, Deutschland) werden im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt. Die so erhaltene Versiegelungslösung ist direkt einsetzbar für die Versiegelung von Schamottekörnern.

35 Versiegelung der Schamottekornoberfläche 1:

[0071] Die Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörnungen erfolgt im gießereitypischen Chargenmischer durch Vermischen von HA-Spezialsand Schamotte 0,125-0,5 (erhältlich von der Firma Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Düsseldorf, Deutschland) der auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 120°C erhitzt wurde mit 3 Gew.-% der nach der vorstehenden Vorschrift hergestellten erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern. Nach dem Mischvorgang wurde das Mischgut ca. 24 Stunden an der Luft getrocknet (insbesondere zur Verdunstung von als Lösungsmittel eingesetztem Alkohol), dann die leichte Verfestigung durch weiteres Mischen im Chargenmischer gebrochen und mit einem Sieb von 1 mm Maschenweite gesiebt. Das gesiebte Material wurde einer Wärmebehandlung bei 200 - 300 °C unterzogen, bis eine Farbveränderung und Verfestigung auftrat. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Brechen der leichten Verfestigung durch Mischen und Sieben mit einem Sieb von 1 mm Maschenweite ist die oberflächenversiegelte Schamottekörnung verwendungsfähig. Der Glühverlust dieser so erhaltenen versiegelten Schamottekörnung beträgt 0,8 - 1,0 %; diese versiegelte Schamottekörnung wird im folgenden "Kerasand" genannt.

Versiegelung der Schamottekornoberfläche 2 (mit magnetischen Material):

[0072] HA-Spezialsand Schamotte 0,125-0,5 (erhältlich von der Firma Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Düsseldorf, Deutschland) wurde mit 4 Gew.-% Magnetitmehl DIN 130 (COFERMIN Rohstoffe GmbH & Co. KG, Essen, Deutschland) intensiv gemischt. Danach wurden 3 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern Nr. 1 zugegeben und ebenfalls intensiv gemischt. Die weitere Behandlung erfolgte wie vorstehend unter "Versiegelung der Schamottekornoberfläche 1" beschrieben. Das erhaltene Material ist ferromagnetisch und wird im Folgenden "Magnetsand" genannt.

Physikalische Eigenschaften:

[0073]

5

10

15

20

25

30

35

40

Tabelle 1: Vergleich von ausgewählten physikalischen Eigenschaften der eingesetzten unversiegelten Schamotte mit den Eigenschaften von Kerasand

	HA-Spezialsand Schamotte 0,125-0,55	Kerasand
AFS	46	47
MK	0,32	0,312
Schlämmstoffgehalt in %	0,48	0,29
Wasseransaugvermögen in %	1,47	0,79

[0074] Wie man sieht, sind Feinheitsnummer (AFS) und mittlere Korngröße (MK) unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit unverändert. Der Schlämmstoffgehalt ist reduziert, da die erfindungsgemäße Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern auch feinkörnige Bestandteile der eingesetzten Schamotte bindet. Dadurch enthält Kerasand einen geringeren Anteil an Schlämmstoffen, was zu höheren Kaltbiegefestigkeiten führt. Dies ist ein weiterer Vorteil erfindungsgemäßer Formgrundstoffe. Das verringerte Wasseransaugvermögen beweist die verringerte Kornporosität vom Kerasand.

Kerntechnische Prüfung:

Kaltharz

[0075] Aus den in Tabelle 2 angegebenen Komponenten wird eine Mischung hergestellt. Aus dieser Mischung werden GF-Prüfkörper gemäß VDG Merkblatt P 74 (Herausgeber "Verein Deutscher Gießereifachleute", 2. Ausgabe, März 1976) hergestellt und geprüft.

Tabelle 2:

Komponenten der Sandmischung			Biegefestigkeiten der Prüfkörper in N/cm² nach der Aushärtung für die angegebenen Zeit					
GT	Kaltharz	GT	Aktivator	FGS*	1 h	2 h	4 h	24 h
1,0	U 404**	0,5	100 SR**	Kerasand	120	210	250	270

* Formgrundstoff

** Kaltharz U 404 ist ein Furanharz und Aktivator 100 SR ist ein Härter enthaltend Toluolsulfonsäure. Beide sind erhältlich von der Firma Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Düsseldorf, Deutschland.

Urethan-Cold-Box-Harz (in einem Cold-Box-Verfahren)

[0076] Aus einem Gewichtsteil Gasharz 7241[™], einem Urethan-Cold-Box-Harz, erhältlich von der Firma Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Düsseldorf, Deutschland, einem Gewichtsteil eines Aktivators bestehend aus einer Mischung aus 80 GT polymerem Diphenylmethandiisocyanat, 20 GT Solvesso 150 und 0,3 GT Phosphorylchlorid und 98 Gewichtsteile Kerasand wurden GF-Prüfkörper gemäß VDG Merkblatt P 74 (Herausgeber "Verein Deutscher Gießereifachleute", 2. Ausgabe, März 1976) hergestellt und geprüft. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis der kerntechnischen Prüfungen.

Tabelle 3:

Die GF-Prüfkörperwurden	Biegefestigkeiten der Prüfkörper in N/cm² nach der Aushärtung für die angegebenen Zeit					
vor Messung der Biegefestigkeiten folgender Behandlung unterzogen	sofort	1 h	24 h			
Sofortbiegefestigkeiten	132/125	185/172	262/259			
1 Stundenbiegefestigkeiten	127/127	211/212	245/236			
In Wasserschlichte getaucht			236/243			
In Wasserschlichte getaucht und 1 h bei 150°C getrocknet			291/196			
1 Tag 100% relative Luftfeuchtigkeit			192/196			

[0077] Die Kaltbiegefestigkeit ist ein Maß für die Herstellbarkeit von Formteilen mit Formstoffen. Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Formgrundstoffes Kerasand und dem jeweiligen Bindemittel erreichten Festigkeitswerte, liegen im mittleren Bereich des Wertespektrums der für ein Formteil brauchbaren Werte. Damit ist Kerasand als Formgrundstoff zur Herstellung von Formteilen für die Gussteilherstellung geeignet.

[0078] Die als Ausgangsstoff verwendete nicht oberflächenversiegelte Schamotte HA-Spezialsand Schamotte 0,125-0,55 zeigt keine ausreichenden Festigkeitswerte, wenn gleiche Mengen an Bindemitteln verwendet werden wie in den vorstehend beschriebenen Beispielen. Dass heißt, dass die Formgrundstoffpartikel der verwendeten Schamotte HA-Spezialsand Schamotte 0,125-0,55 nicht durch das Bindemittel zu einem einheitlichen Festkörper verbunden werden.

Kennwerte der in den vorstehenden Beispielen verwendeten Schamotte 0,125-0,5

[0079]

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Mineralogische Zusammensetzung	Mullit, Cristobalit, Glasphase
Spezifisches Gewicht	2,67 g/cm ³
Schüttgewicht	1,30 g/cm ³
Feuerfestigkeit (Segerkegel)	SK 35 = 1780°C (Referenztemp.)
Lin. Ausdehnungskoeff. α 20- 600°C	4,8
Wärmeleitfähigkeit 100 - 1000°C	0,25 - 0,50 W/mK (Rohrverf.)
Fraktionen MK	0,31
Fraktionen AFS	47
Kornform	kantig
Mittlere Korngröße	0,125-0,5 mm
Kornporosität	1,2 %
Brenntemperatur	1350°C

Patentansprüche

1. Formgrundstoffpartikel zur Herstellung von Gießformen und -kernen, bestehend aus einem Schamottekorn und einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz, wobei die versiegelnde Substanz

- ein Oxid umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen, und
- einen gehärteten Haftvermittler umfasst, wobei der gehärtete Haftvermittler ein gehärtetes Phenolharz umfasst.
- 5 **2.** Formgrundstoffpartikel nach Anspruch 1, wobei das Formgrundstoffpartikel eine Kornporosität von bis zu 1,5 % besitzt, bevorzugt von bis zu 1,2%, besonders bevorzugt von bis zu 1,0%, ganz besonders bevorzugt von bis zu 0,8%, noch mehr bevorzugt von bis zu 0,5% und am meisten bevorzugt von bis zu 0,3%.
- 3. Formgrundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Formgrundstoffpartikel einen Glühverlust von 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt von 3 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 2 Gew.-% besitzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formgrundstoffpartikel.
- **4.** Formgrundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei die versiegelnde Substanz des Formgrundstoffpartikels eines oder mehrere magnetische Partikel umfasst und mit dem Schamottekorn verbindet.
 - **5.** Formgrundstoff zur Herstellung von Gießformen und -kernen, umfassend oder bestehend aus einer Vielzahl von Formgrundstoffpartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 20 **6.** Formgrundstoff nach Anspruch 5, herstellbar durch ein Verfahren mit den folgenden Schritten:
 - Bereitstellen von Schamottekörnern;
 - Bereitstellen oder Herstellen eines Mittels zur Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörner;
 - Aufbringen des Mittels zur Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörner auf die Schamottekörner;
 - Härten des auf die Schamottekörner aufgebrachten Mittels zur Versiegelung der Oberfläche der Schamottekörner durch Trocknung, bevorzugt unter Erwärmung auf eine Temperatur im Bereich von 200 bis 300°C, unter Ausbildung einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz.
 - 7. Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern, umfassend

- einen Haftvermittler umfassend ein Phenolharz

- ein anorganisches Oxid und/oder ein zu einem anorganischen Oxid umsetzbares Prekursor-Material, wobei das Oxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und deren Mischungen,

sowie optional

25

30

35

40

- magnetische Partikel.
- 8. Mischung nach Anspruch 7, umfassend ein zu einem anorganischen Material umsetzbares Prekursor-Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kieselsäure und deren Kondensationsprodukten, Kieselsolen, Aluminiumhydroxid und Kondensationsprodukte des Aluminiumhydroxids, Estern oder Carboxylaten der Ortho-, Di- und Polykieselsäuren und Verbindungen der Formel SiRnOR'4-n, wobei R und R' unabhängig voneinander ein Alkyloder Arylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl sind und wobei das zu einem anorganischen Material umsetzbare Prekursor-Material bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kieselsolen, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan und Triethylmethoxysilan.
- 9. Mischung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, umfassend
- 50 ein Novolak,
 - Tetraethoxysilan,
 - sowie optional
 - magnetische Partikel.
- 55 10. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 7 bis 9 zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern.
 - 11. Verfahren zur Herstellung eines Formgrundstoffs, vorzugsweise zur Herstellung eines Formgrundstoffs nach einem

der Ansprüche 5 oder 6, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen von Schamottekörnern;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- Bereitstellen oder Herstellen einer Mischung zur Versiegelung der Oberflächen von Schamottekörnern nach einem der Ansprüche 7 bis 9;
- Aufbringen der Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern nach einem der Ansprüche 7 bis 9 auf die Schamottekörner;
- Härten der auf die Schamottekörner aufgebrachten Mischung zur Versiegelung der Oberfläche von Schamottekörnern nach einem der Ansprüche 7 bis 9 unter Ausbildung einer die Oberfläche des Schamottekorns versiegelnden Substanz.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei während der Härtung des Formgrundstoffs zwei oder mehr Schamottekörner miteinander aggregiert, agglomeriert oder in sonstiger Weise verbunden werden, und wobei zumindest ein Teil der so aneinander gebundenen Primärteilchen während oder nach dem Härten durch Einwirkung von mechanischer Energie voneinander getrennt werden.
- 13. Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Gießereiform oder eines gehärteten Gießereikerns mit folgenden Schritten:
 - Bereitstellen eines Formgrundstoffs nach einem der Ansprüche 5 oder 6 oder eines Formgrundstoffs hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12,
 - Bereitstellen eines Gießereibindemittels,
 - Mischen des Formgrundstoffs mit dem Gießereibindemittel,
 - Formen der Mischung zur Gießereiform bzw. zum Gießereikern,
 - Härten des Gießereibindemittels in der geformten Gießereiform bzw. dem geformten Gießereikern.
- 14. Mischung zur Herstellung von Gießformen und -kernen umfassend
 - einen Formgrundstoff nach einem der Ansprüche 5 oder 6 oder einen Formgrundstoff hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12,
 - ein Gießereibindemittel.
- **15.** Verfahren zum Abtrennen eines Formgrundstoffes gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6 aus einer Mischung umfassend diesen Formgrundstoff und nicht-magnetische Mischungsbestandteile, mit folgendem Schritt:
 - Anlegen eines magnetischen Feldes, so dass der Formgrundstoff unter Wirkung des magnetischen Feldes von den nicht-magnetischen Mischungsbestandteilen getrennt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 11 17 1214

	EINSCHLÄGIGE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgebliche		oweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	DE 26 38 042 A1 (F) 24. März 1977 (1977 * Seite 4 * * Seite 6, letzter * Ansprüche 1-10; E	'-03-24) Absatz - Se	ite 8 *	1-15	INV. B22C1/22 B22C9/08
A	EP 0 968 776 A1 (EC [DE]) 5. Januar 200 * Absatz [0027] * & DE 44 18 466 A1 ([DE] WENDT FLORIAN 7. Dezember 1995 (1	 S ELECTRO 0 00 (2000-01- WENDT FLORI [DE])	PTICAL SYST 05)	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B22C
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patenta	nsprüche erstellt		
	Recherchenort München		datum der Recherche November 2011	1 10	bois, Thierry
1/2					
X : von Y : von ande A : tech O : nich	NTEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung rern Veröffentlichung derselben Kater nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung ichenliteratur	tet ı mit einer	E : älteres Patentdok nach dem Anmeld D : in der Anmeldung L : aus anderen Grün	ument, das jedoo edatum veröffen angeführtes Dol den angeführtes	tlicht worden ist kument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

1

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 11 17 1214

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-11-2011

lm Recl angeführte	herchenbericht s Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 26	338042	A1	24-03-1977	DE FR JP	2638042 2324393 52037514	A1	24-03-1977 15-04-1977 23-03-1977
EP 09	068776	A1	05-01-2000	KEINE			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0461

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

- DE 2638042 A1 [0008]
- DE 3232440 A1 [0009]
- WO 2006097278 A1 **[0010]**
- JP 54070313 B **[0011]**

- DE 4418486 [0012]
- DE 4442974 [0014]
- KR 20030034980 [0015] [0016]
- EP 1057554 A2 **[0022]**