

(19)



(11)

EP 3 560 627 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.10.2019 Patentblatt 2019/44

(51) Int Cl.:
B22C 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18168986.0**

(22) Anmeldetag: **24.04.2018**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **CeraNovis GmbH
66117 Saarbrücken (DE)**

(72) Erfinder:

- Faber, Stefan
66133 Saarbrücken (DE)**
- Herzog, Manuel
66440 Blieskastel (DE)**
- Hofmann, Volker
66809 Nalbach (DE)**

(74) Vertreter: **Patentanwaltskanzlei Cartagena
Partnerschaftsgesellschaft Klement, Eberle mbB
Urbanstraße 53
70182 Stuttgart (DE)**

**(54) TRENNSCHICHT, SCHLICHTE ZU IHRER HERSTELLUNG, MIT DER TRENNSCHICHT
BESCHICHTETE GEGENSTÄNDE UND VERFAHREN ZUR METALLVERARBEITUNG**

(57) Eine Trennschicht enthält partikuläres Yttrium-oxid, einen partikulären keramischen Füllstoff und einen anorganischen Binder, der die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander verbindet. Die Trennschicht wird aus einer Schlichte hergestellt, die das Yttriumoxid,

den Füllstoff und den Binder in suspendierter Form umfasst. Bei der Verarbeitung flüssiger Metalle kann die Schlichte auf eine Oberfläche eines Gegenstands aufgetragen werden, bevor diese mit flüssigem Metall in Kontakt tritt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Trennschicht für die Verarbeitung flüssiger Metalle, eine Zusammensetzung zu ihrer Herstellung, mit der Trennschicht beschichtete Gegenstände und ein Verfahren zur Metallverarbeitung.

[0002] Bei der Verarbeitung von Schmelzen anorganischer Werkstoffe, insbesondere von Metall- und Glasschmelzen, ist es üblich, die Oberflächen von Werkzeugen, Hilfsmitteln und insbesondere von Formen, die mit den flüssigen Werkstoffen unmittelbar in Kontakt kommen, mit einem Trennmittel zu versehen. Ein solches Trennmittel, das in der vorliegenden Anmeldung als Trennschicht bezeichnet wird, hat die Aufgabe, die Reaktion einer Schmelze mit den genannten Oberflächen zu verhindern. Die Haftung der Schmelze an diesen Oberflächen soll sowohl im flüssigen als auch im festen (abgekühlten) Zustand möglichst gering sein. So lässt sich beispielsweise ein Metall- oder Glasgussteil leichter aus einer Form herauslösen, die mit einer Trennschicht versehen ist. Eine Trennschicht reduziert den Verschleiß der Form und wirkt sich entsprechend positiv auch auf deren Haltbarkeit aus.

[0003] Die Trennschichten sollten an den Oberflächen von Gussteilen nicht anhaften und, sofern sie als Verschleißschichten aufgetragen werden, sich auch mit den Oberflächen der Formen, Werkzeuge oder Hilfsmittel nicht allzu fest verbinden. Darüber hinaus sollte eine Trennschicht nicht brennbar und zudem umweltverträglich sein, was insbesondere heißt, dass unter hohen Temperaturen keine toxischen Substanzen ausgasen sollten. In der Regel stellt man Trennschichten in möglichst gleichmäßigen Schichtdicken durch Aufstreichen oder Aufsprühen einer streich- bzw. sprühbaren Zusammensetzung her. Eine solche Zusammensetzung zur Herstellung von Trennschichten bezeichnet man auch als Schlichte.

[0004] Aus dem Stand der Technik sind sowohl rein organische als auch anorganische Trennschichten bekannt. Anorganische Trennschichten sind in Gießereien in der Regel bevorzugt, da sie sich im Kontakt mit flüssigem Metall nicht thermisch zersetzen. Kommerziell erhältliche anorganische Trennschichten basieren meist auf den Verbindungen Graphit (C), Molybdändisulfid (MoS₂) und hexagonales Bornitrid (BN), die gegenüber Metallschmelzen Antihafteigenschaften aufweisen. Auf diesen Werkstoffen basierende Trennschichten zeichnen sich durch ihre außerordentlich geringe Benetzbarkeit durch flüssiges Metall aus. Besonders geringe Benetzbarkeit weisen sie gegenüber Aluminium- und Magnesium-Schmelzen sowie gegenüber Schmelzen aus Aluminium-Magnesium-Legierungen auf. Während allerdings Graphit an der Luft bereits bei Temperaturen um 500 °C, Molybdändisulfid sogar bereits ab 400 °C oxidiert wird, ist Bornitrid unter gleichen Bedingungen bis etwa 900 °C stabil. Entsprechend eignet sich Bornitrid insbesondere als Bestandteil von Trennschichten für den Hochtemperatur Einsatz.

[0005] Aus Beispiel 4 der WO 2007/031224 A2 ist eine Schlichte bekannt, die neben den oxidischen Komponenten Aluminiumtitanat, Zirkondioxid und Aluminiumoxid ein Organosiloxan und Bornitrid enthält. Mit der Schlichte hergestellte Trennschichten eignen sich hervorragend insbesondere für den Leichtmetallguss. Nachteilhaft ist allerdings die Präsenz des Organosiloxans. Unter Einsatz eines Organosiloxans hergestellte Trennschichten enthalten in der Regel SiO₂, das von aggressiven Leichtmetallschmelzen (Mg, Ca oder Sr haltig) zu unerwünschtem Si reduziert werden kann. Darüber hinaus wird zunehmend auch die Rolle des Bornitrids kritisch gesehen. Beim Applizieren einer Schlichte kommt regelmäßig auch die Umgebung einer Gussform mit der Schlichte in Kontakt. Aufgrund seinen schmierenden Eigenschaften verursacht das in der Schlichte enthaltene Bornitrid einen glitschigen Boden und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit von Arbeitsunfällen.

[0006] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Schlichte und eine Trennschicht bereitzustellen, die im Idealfall gänzlich frei von Bornitrid und dem Organosiloxan sind.

[0007] Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung die Trennschicht mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die Schlichte mit den Merkmalen des Anspruchs 9 vor. Auch mit der Trennschicht beschichtete Gegenstände gemäß Anspruch 13 und das Verfahren gemäß Anspruch 14 sind von der Erfindung umfasst. Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0008] Die erfindungsgemäße Trennschicht eignet sich insbesondere für die Verarbeitung flüssiger Metalle und zeichnet sich durch eine Kombination der drei unmittelbar folgenden Merkmale a. bis c. aus:

- a. Sie enthält partikuläres Yttriumoxid, und
- b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und
- c. einen anorganischen Binder, der die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander verbindet.

[0009] In einigen besonders bevorzugten Ausführungsformen besteht die Trennschicht aus diesen drei Komponenten, es ist allerdings durchaus denkbar, dass sie in einigen weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen noch eine oder mehrere weitere Komponenten umfasst. Hierzu später noch mehr.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Yttriumoxid enthaltende Trennschicht hinsichtlich dem Aspekt Benetzbarkeit durch flüssiges Metall nicht hinter den bekannten Bornitrid enthaltenden Trennschichten zurücksteht. Darüber hinaus zeichnet sich die erfindungsgemäße Trennschicht durch eine ausgeprägte Langzeitstabilität (chemische wie auch physikalische Beständigkeit) insbesondere gegenüber sehr aggressiven, reduktiven Leichtmetallschmelzen

aus. Weiterhin ist sie problemlos auch bei Temperaturen > 850 °C einsetzbar.

[0011] In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung zeichnet sich die Trennschicht durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis c., besonders bevorzugt durch eine Kombination aller drei Merkmale, aus:

- 5 a. Das Yttriumoxid ist in der Trennschicht in einem Anteil von 5 - 65 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 60 Gew.-%, enthalten.
 b. Der keramische Füllstoff ist in der Trennschicht in einem Anteil von 30 - 85 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 70 Gew.-%, enthalten.
 c. Der anorganische Binder ist in der Trennschicht in einem Anteil von 5 - 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 20 Gew.-%, enthalten.

10 **[0012]** Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf die Schicht insgesamt, also auf das Gesamtgewicht aller Bestandteile der Schicht. Die Prozentangaben der Komponenten, aus denen die Trennschicht besteht, addieren sich hierbei bevorzugt auf 100 %.

15 **[0013]** Das verwendete partikuläre Yttriumoxid zeichnet sich bevorzugt durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. und b., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, aus:

- a. Es weist eine mittlere Partikelgröße (d50) im Bereich von 1 - 10 µm, bevorzugt von 1 - 9 µm, auf.
 b. Es weist eine maximale Partikelgröße (d100) von 30 µm, bevorzugt von 20 µm, besonders bevorzugt von 10 µm, auf.

20 **[0014]** Die angegebenen bevorzugten Partikelgrößen basieren auf Werten, die gemäß ISO 13320:2009 mittels Laserbeugung für die Ausgangsmaterialien, aus denen die Trennschicht gebildet wird, bestimmt wurden. Die Partikelgrößen des verwendeten partikulären Yttriumoxids ändern sich bei der Bildung der Trennschicht in der Regel nicht.

25 **[0015]** Der verwendete keramische Füllstoff zeichnet sich in bevorzugten Ausführungsformen durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis e., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, gegebenenfalls aller dieser Merkmale, aus:

- a. Er umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem Material oder aus Materialien mit einer Dichte von mindestens 3,0 g/cm³, bevorzugt von mindestens 3,5 g/cm³.
 b. Er umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem der folgenden Materialien: Aluminiumoxid (Al₂O₃), Aluminiumtitanat (Al₂TiO₅), Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Zirkonmullit und Bariumsulfat (BaSO₄).
 c. Das Aluminiumoxid ist in der Trennschicht als Korund enthalten.
 d. Die Partikel des keramischen Füllstoffs zeichnen sich durch eine mittlere Partikelgröße (d50) im Bereich von 1 - 10 µm, bevorzugt von 1 - 9 µm, aus.
 e. Die Partikel des keramischen Füllstoffs zeichnen sich durch eine maximale Partikelgröße (d100) von 5 - 30 µm, bevorzugt von 20 µm, besonders bevorzugt von 10 µm, aus.

30 **[0016]** Die Verwendung eines Füllstoffs mit der genannten hohen Dichte bringt große Vorteile bei der Herstellung der Trennschicht mit sich. Diese erfolgt, wie unten noch detaillierter beschrieben ist, bevorzugt durch Aufsprühen einer Suspension auf eine Oberfläche. Die hohen Dichten bewirken eine Impulserhöhung beim Sprühen. In der Folge ist es möglich, Partikel mit sehr geringen Partikelgrößen einzusetzen, was beispielsweise die Erzeugung fein strukturierter Schlichten-Oberflächen für den Guss von Sichtteilen ermöglicht. Dies gilt umso mehr, als auch Yttriumoxid eine sehr hohe Dichte aufweist.

35 **[0017]** Die Dichten von Yttriumoxid und einiger der bevorzugten als Füllstoff einsetzbaren Materialien sind im Folgenden angegeben:

Material	Dichte
Yttriumoxid	5,01 g/cm ³
Aluminiumoxid	3,94 g/cm ³
Aluminiumtitanat	3,68 g/cm ³
Zirkoniumdioxid	5,7 - 6,1 g/cm ³
Zirkonmullit	3,94 g/cm ³
Bariumsulfat	4,50 g/cm ³

[0018] Zum Vergleich: Das in Trennschichten des Standes der Technik häufig verwendete Material Bornitrid weist eine Dichte von lediglich $2,25 \text{ g/cm}^3$ auf, Glimmer eine Dichte von $2,77-2,88 \text{ g/cm}^3$, Vermiculit Schichtsilikat eine Dichte von $2,2 - 2,6 \text{ g/cm}^3$ und Talkum eine Dichte von $2,58 - 2,83 \text{ g/cm}^3$.

[0019] Die unter dem Merkmal b. gelisteten, besonders bevorzugten keramischen Materialien können natürlich auch in Kombination miteinander eingesetzt werden. So können beispielsweise Al_2O_3 -Partikel kombiniert mit Al_2TiO_5 -Partikeln und/oder Zirkonmullit-Partikeln eingesetzt werden.

[0020] Auch die für den keramischen Füllstoff angegebenen bevorzugten Partikelgrößen basieren auf den Werten, die gemäß ISO 13320:2009 mittels Laserbeugung für die Ausgangsmaterialien, aus denen die Trennschicht gebildet wird, bestimmt wurden. Auch die Partikelgrößen des verwendeten keramischen Füllstoffs ändern sich bei der Bildung der Trennschicht in der Regel nicht.

[0021] Der verwendete anorganische Binder zeichnet sich in bevorzugten Ausführungsformen durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis c., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, gegebenenfalls aller dieser Merkmale, aus:

- 15 a. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder und umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem oxidischen Material, insbesondere aus einem der folgenden Materialien: Al_2O_3 , ZrO_2 und Yttriumoxid.
b. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder, wobei dieser Partikel umfasst, die sich durch eine Partikelgröße im Bereich von $100 - 200 \text{ nm}$ auszeichnen.

20 **[0022]** Die unter dem Merkmal a. gelisteten, besonders bevorzugten oxidischen Materialien können natürlich auch in Kombination miteinander eingesetzt werden. So können beispielsweise nanoskalige Al_2O_3 -Partikel kombiniert mit nanoskaligen ZrO_2 -Partikeln eingesetzt werden.

25 **[0023]** Die unter b. angegebenen Partikelgrößen basieren auf Werten, die mittels dynamischer Lichtstreuung, insbesondere mittels dynamischer Lichtstreuung gemäß ISO 22412:2017 für die Ausgangsmaterialien, aus denen die Trennschicht gebildet wird, bestimmt wurden (siehe hierzu auch die entsprechenden Ausführungen im Zusammenhang mit der Erläuterung der erfindungsgemäßen Schlichte). Die Partikelgrößen der verwendeten Binderpartikel ändern sich allerdings bei der Bildung der Trennschicht. Der Großteil der Binderpartikel sintert bei der Bildung der Trennschicht und bildet Brücken zwischen den größeren Yttriumoxid- und Füllstoffpartikeln. Nach Aushärtung der Trennschicht lassen sich in der Regel keine nanoskaligen Partikel mit den entsprechenden Ausgangsgrößen mehr nachweisen.

30 **[0024]** In Trennschichten des Standes der Technik werden als Binder häufig Wassergläser eingesetzt. Gegenüber diesen, hat das hier bevorzugt verwendete partikuläre Bindersystem den Vorteil, dass es vergleichsweise wenig Wasser chemisch oder physikalisch bindet. Zudem werden hohe pH Werte (> 12) vermieden, die bei alkalischen Wassergläsern immer auftreten. Dies kann vorteilhaft beim Arbeitsschutz bzw. bei Transport, Lagerung und Applikation sein. Weiterhin zeichnen sich die ohne Verwendung von Wasserglas hergestellten Trennschichten durch eine im Vergleich deutlich bessere Duktilität und Temperaturschockbeständigkeit aus.

35 **[0025]** In besonders bevorzugten Ausführungsformen zeichnet sich die erfindungsgemäße Trennschicht durch die folgenden Merkmale aus:

- 40 a. Der keramische Füllstoff umfasst Partikel aus einem der folgenden Materialien: Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumtitannat (Al_2TiO_5), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Zirkonmullit und Bariumsulfat (BaSO_4).
b. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder und umfasst Partikel aus einem der folgenden Materialien: Al_2O_3 , ZrO_2 und Yttriumoxid.

45 **[0026]** Beispielsweise sind Trennschichten besonders bevorzugt, die Al_2O_3 - und Al_2TiO_5 -Partikel als Füllstoff und nanoskaliges Al_2O_3 als Binder enthalten. In einem anderen bevorzugten Fall umfasst die erfindungsgemäße Trennschicht Al_2O_3 -Partikel als Füllstoff und nanoskaliges Al_2O_3 als Binder. In einem weiteren Fall umfasst die erfindungsgemäße Trennschicht Zirkonmullit-Partikel als Füllstoff und nanoskaliges Al_2O_3 als Binder.

50 **[0027]** In bevorzugten Weiterbildungen der Erfindung zeichnet sich die erfindungsgemäße Trennschicht durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis c., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, gegebenenfalls aller dieser Merkmale, aus:

- 55 a. Die Trennschicht ist frei von Siliziumoxid.
b. Die Trennschicht ist frei von Bornitrid.
c. Die Trennschicht ist frei Kohlenstoff.

[0028] Wie eingangs erläutert wurde, enthalten Trennschichten des Standes der Technik häufig Siliziumdioxid als Folge der Verwendung von Organosiloxanen, insbesondere Organopolysiloxanen, bei ihrer Herstellung. Der Verzicht auf die Organosiloxane gewährleistet, dass sich bei der Herstellung der Trennschicht kein unerwünschtes SiO_2 bildet

und die Trennschicht in der Folge auch kein SiO_2 enthält.

[0029] Der Ausschluss von Organosiloxanen, insbesondere Organopolysiloxanen, begünstigt darüber hinaus die Applikation und Abscheidung von Zusammensetzungen zur Herstellung der Trennschicht auf sehr heißen Oberflächen (400 - 550 °C). In vielen Ausführungsformen werden diese Zusammensetzungen auf die heißen Oberflächen aufgesprührt, insbesondere in Form eines Aerosols. In dem genannten Temperaturbereich sollten möglichst keine Bestandteile des Aerosols zu einer übermäßigen Gas- und Dampfentwicklung infolge von Zersetzungreaktionen und Verdampfung (CO_2 - und H_2O -Bildung) führen.

[0030] Der vollständige Verzicht auf Bornitrid verringert die Wahrscheinlichkeit von Arbeitsunfällen bei der Herstellung der Trennschicht und reduziert die Oxidationsempfindlichkeit der Trennschicht bei Temperaturen > 800 °C, die bei Bornitrid einsatzbeschränkend wirkt.

[0031] Der vollständige Verzicht auf kohlenstoffhaltige Materialien gewährleistet, dass aus der Trennschicht beim Kontakt mit flüssigen Metallen keine gasförmigen Zersetzungprodukte austreten.

[0032] In einigen besonders bevorzugten Ausführungsformen zeichnet sich die erfindungsgemäße Trennschicht durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis e., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, gegebenenfalls aller dieser Merkmale, aus:

- a. Die Trennschicht enthält ein anorganisches Pigment.
- b. Das anorganische Pigment ist stabil bei Temperaturen von bis zu 1000 °C.
- c. Das anorganische Pigment ist ausgewählt aus der Gruppe mit Titanat-Pigmenten und Spinell-Pigmenten.
- 20 d. Das anorganische Pigment ist ausgewählt aus der Gruppe mit Cobaltaluminat (CoAl_2O_4), Zinkaluminat (ZnAl_2O_4), farbigen Spinell-Pigmenten und Ferriten.
- e. Das anorganische Pigment ist in der Trennschicht in einem Anteil von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

[0033] Neben den Komponenten Yttriumoxid, keramischer Füllstoff und Binder kann die Trennschicht also eine vierte Komponente, das anorganische Pigment, umfassen. Durch den Pigmentzusatz kann die Trennschicht dauerhaft eingefärbt und somit gut von der darunter liegenden Oberfläche unterschieden werden. Dies erleichtert bei der Herstellung der Trennschicht beispielsweise die visuelle Kontrolle der Schichtdicke sowie im Anschluss eine Verschleißkontrolle.

[0034] Idealerweise sollte sich das Pigment bei Kontakt mit flüssigen Metallschmelzen nicht zersetzen. Beispiele für thermisch stabile Pigmente sind die genannten Titanat-Pigmente und Spinell-Pigmente, insbesondere das genannte CoAl_2O_4 .

[0035] Die erfindungsgemäße Schlichte eignet sich insbesondere für die Herstellung der erfindungsgemäßen Trennschicht und zeichnet sich durch eine Kombination der vier unmittelbar folgenden Merkmale a. bis d. aus:

- a. Sie enthält partikuläres Yttriumoxid, und
- b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und
- c. einen anorganischen Binder, um die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander zu verbinden, und
- d. ein Suspensionsmittel.

[0036] Betreffend bevorzugte Ausführungsformen der Schlichtekomponenten Yttriumoxid und partikulärer keramischer Füllstoff kann auf die obigen Ausführungen im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Trennschicht verwiesen werden, sowohl hinsichtlich ihrer bevorzugten stofflichen Beschaffenheit als auch hinsichtlich ihrer bevorzugten Partikelgrößenverteilungen.

[0037] Zur stofflichen Beschaffenheit des Binders bedürfen die im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Trennschicht getroffenen Aussagen keiner Ergänzung, sehr wohl jedoch hinsichtlich der Partikelgrößen der Binderpartikel. Wie oben ausgeführt wurde, ändern sich diese ja bei der Bildung der Trennschicht.

[0038] Besonders bevorzugt zeichnet sich der anorganische Binder in der Schlichte durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. und b., insbesondere durch eine Kombination der beiden Merkmale, aus:

- a. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder, wobei die Partikel des anorganischen Binders sich durch eine mittlere Partikelgröße (d_{50}) im Bereich von 80 - 100 nm auszeichnen.
- b. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder, wobei die Partikel des anorganischen Binders sich durch eine maximale Partikelgröße (d_{100}) von 150 nm, bevorzugt von 120 nm, auszeichnen.

[0039] Die unter a. und b. angegebenen Partikelgrößen basieren ebenfalls auf Werten, die mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden.

[0040] Besonders bevorzugt wird der Binder in Form einer Suspension, insbesondere einer wässrigen Suspension,

von Partikeln mit den genannten bevorzugten Partikelgrößen eingesetzt. In diesem Fall beziehen sich die angegebenen Partikelgrößen bevorzugt auf mittels dynamischer Lichtstreuung gemäß ISO 22412:2017 für die Suspension ermittelte Werte. Die angegebenen Partikelgrößen beziehen sich somit bevorzugt auf die gemäß ISO 22412:2017 bestimmmbaren hydrodynamischen Radien der Binderpartikel.

5 [0041] Der Anteil an dem Suspensionsmittel in der Schlichte liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 20 - 90 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 40 - 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte einschließlich aller festen und flüssigen Komponenten. Bei dem Suspensionsmittel handelt es sich besonders bevorzugt um Wasser.

10 [0042] Besonders bevorzugt zeichnet sich die Schlichte durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. und b., besonders bevorzugt durch eine Kombination der Merkmale a. und b., aus:

- a. Die Schlichte umfasst mindestens ein Additiv, das ihre Verarbeitungseigenschaften beeinflusst.
- b. Die Schlichte enthält ein anorganisches Pigment.

15 [0043] Bei dem organischen Pigment handelt es sich gegebenenfalls um das oben beschriebene Pigment zur Einfärbung der Trennschicht.

[0044] Als Additiv kann die Schlichte handelsübliche Additive wie Verdicker, Netzmittel und Tenside umfassen.

[0045] In einer bevorzugten Weiterbildung zeichnet sich die Schlichte durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis e., besonders bevorzugt durch eine Kombination der Merkmale a. bis e., aus:

20 a. Das Yttriumoxid ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 1 - 40 Gew.-%, bevorzugt von 2 - 20 Gew.-%, enthalten.

b. Der keramische Füllstoff ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt 20 - 40 Gew.-%, enthalten.

25 c. Der anorganische Binder ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 - 20 Gew.-%, enthalten.

d. Das mindestens eine Additiv ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 15 Gew.-%, bevorzugt von 1 - 10 Gew.-%, enthalten.

30 e. Das anorganische Pigment ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 - 5 Gew.-%, enthalten.

[0046] Jeder Gegenstand mit einer Oberfläche, die mit einer erfindungsgemäßen Schlichte oder einer erfindungsgemäßen Trennschicht beschichtet ist, ist von der vorliegenden Erfindung umfasst. Besonders bevorzugt ist der Gegenstand ein in Gießereien verwendetes Werkzeug, das unmittelbar mit flüssigem Metall in Kontakt tritt. In Frage kommen insbesondere Formwerkzeuge, Tiegel, Gießtische und Steigrohre.

35 [0047] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Metallverarbeitung wird auf eine Oberfläche eines solchen Gegenstands die erfindungsgemäße Schlichte aufgebracht oder die Trennschicht gebildet, bevor ein flüssiges Metall mit der Oberfläche in Kontakt tritt. Die Bildung der Trennschicht kann grundsätzlich in einem separaten, der Verarbeitung des flüssigen Metalls vorgesetzten Arbeitsgang erfolgen. So kann die Schlichte beispielsweise auf eine heiße Form gesprührt werden, so dass das Suspensionsmittel entweicht.

40 [0048] Besonders gut eignen sich die erfindungsgemäße Schlichte und die erfindungsgemäße Trennschicht zur Verarbeitung von Leichtmetallschmelzen, also beispielsweise von flüssigem Aluminium, flüssigem Magnesium, flüssigem Titan, flüssigem Calcium, flüssigem Strontium oder einer Legierung der genannten Metalle. Auch flüssiges Kupfer oder flüssige Kupferlegierungen (Messing, Bronzen) können problemlos verarbeitet werden. Besonders bevorzugt sind

45 Aluminium, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Legierungsbestandteilen aus der Gruppe mit Silizium, Calcium, Strontium und Magnesium, sowie reines Magnesium.

50 [0049] Weitere Merkmale der Erfindung sowie aus der Erfindung resultierende Vorteile ergeben sich aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen, anhand derer die Erfindung erläutert wird. Die nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen dienen lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und sind in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

55 (1) Aus den Komponenten Yttriumoxid, Al_2O_3 und Al_2TiO_5 als Füllstoff, einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension als Binder, dem Stellmittel Polyzucker und dem Farbstoff $CoAl_2O_4$ wurde durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser eine Schlichte gebildet. Diese wurde auf ein heißes Formwerkzeug für den Aluminiumguss aufgesprührt. Hierbei kam es zu einer Verdunstung des in der Schlichte enthaltenen Wassers sowie zu einer Zersetzung des Stellmittels. Die Zusammensetzung der Schlichte und der gebildeten Trennschicht lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Komponente	Schlachtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Füllstoff Al_2O_3 ($d_{50}=0,40 \mu\text{m}$)	7,20 Gew.-%	42,06 Gew.-%
Füllstoff Al_2TiO_5 ($d_{50}=3 \mu\text{m}$)	1,00 Gew.-%	11,68 Gew.-%
Als Binder wässrige Al_2O_3 -Suspension ($d_{50}=80\text{nm}$, Feststoffgehalt 40 %)	3,60 Gew.-%	16,82 Gew.-%
Stellmittel Polyzucker	5,00 Gew.-%	
Farbstoff CoAl_2O_4 blau	2,10 Gew.-%	4,91 Gew.-%
Yttriumoxid ($d_{50}=4,5 \mu\text{m}$)	2,10 Gew.-%	24,53 Gew.-%
Demineralisiertes Wasser	79,00 Gew.-%	

15 (2) Aus den Komponenten Yttriumoxid, Al_2O_3 als Füllstoff, einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension als Binder und dem Stellmittel Polyzucker wurde durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser eine Schlachte gebildet. Diese wurde auf ein heißes Formwerkzeug für den Aluminiumguss aufgesprührt. Hierbei kam es zu einer Verdunstung des in der Schlachte enthaltenen Wassers sowie zu einer Zersetzung des Stellmittels. Die Zusammensetzung der Schlachte und der gebildeten Trennschicht lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Komponente	Schlachtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Füllstoff Al_2O_3 ($d_{50}=0,40 \mu\text{m}$)	20,00 Gew.-%	35,97 Gew.-%
Als Binder wässrige Al_2O_3 -Suspension ($d_{50}=80\text{nm}$, Feststoffgehalt 40 %)	7,00 Gew.-%	10,07 Gew.-%
Stellmittel Polyzucker	5,00 Gew.-%	
Yttriumoxid ($d_{50}=4,5 \mu\text{m}$)	15,00 Gew.-%	53,96 Gew.-%
Demineralisiertes Wasser	53,00 Gew.-%	

35 (3) Aus den Komponenten Yttriumoxid, Zirkonmullit als Füllstoff, einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension als Binder, dem Stellmittel Polyzucker und einem Konservierungsmittel wurde durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser eine Schlachte gebildet. Diese wurde auf ein heißes Formwerkzeug für den Aluminiumguss aufgesprührt. Hierbei kam es zu einer Verdunstung des in der Schlachte enthaltenen Wassers sowie zu einer Zersetzung des Stellmittels. Die Zusammensetzung der Schlachte und der gebildeten Trennschicht lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Komponente	Schlachtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Füllstoff Zirkonmullit ($d_{50}=6,5 \mu\text{m}$)	50,00 Gew.-%	69,06 Gew.-%
Als Binder wässrige Al_2O_3 -Suspension ($d_{50}=80\text{nm}$, Feststoffgehalt 40 %)	30,00 Gew.-%	17,12 Gew.-%
Stellmittel Polyzucker	8,50 Gew.-%	
Konservierungsmittel	0,20 Gew.-%	
Yttriumoxid ($d_{50}=4,5 \mu\text{m}$)	10,00 Gew.-%	13,82 Gew.-%
Demineralisiertes Wasser	1,30 Gew.-%	

50 Patentansprüche

1. Trennschicht für die Verarbeitung flüssiger Metalle mit den folgenden Merkmalen:

- 55 a. Sie enthält partikuläres Yttriumoxid, und
 b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und
 c. einen anorganischen Binder, der die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander verbindet.

2. Trennschicht nach Anspruch 1 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- a. Das Yttriumoxid ist in der Trennschicht in einem Anteil von 5 - 65 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 60 Gew.-%, enthalten.
- 5 b. Der keramische Füllstoff ist in der Trennschicht in einem Anteil von 30 - 85 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 70 Gew.-%, enthalten.
- c. Der anorganische Binder ist in der Trennschicht in einem Anteil von 5 - 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 20 Gew.-%, enthalten.

10 3. Trennschicht nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- a. Das partikuläre Yttriumoxid weist eine mittlere Partikelgröße (d50) im Bereich von 1 - 10 μm auf.
- b. Das partikuläre Yttriumoxid weist eine maximale Partikelgröße (d100) von 30 μm , bevorzugt von 10 μm , auf.

15 4. Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- a. Der keramische Füllstoff umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem Material oder aus Materialien mit einer Dichte von mindestens 3,0 g/cm³, bevorzugt von mindestens 3,5 g/cm³.
- 20 b. Der keramische Füllstoff umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem der folgenden Materialien: Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Zirkonmullit und Bariumsulfat (BaSO_4)
- c. Das Aluminiumoxid ist in der Trennschicht als Korund enthalten.
- d. Die Partikel des keramischen Füllstoffs zeichnen sich durch eine mittlere Partikelgröße (d50) im Bereich von 1 - 10 μm aus.
- 25 e. Die Partikel des keramischen Füllstoffs zeichnen sich durch eine maximale Partikelgröße (d100) von 5 bis 30 μm , bevorzugt von 10 μm , aus.

5. Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

30 a. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder und umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem oxidischen Material, insbesondere aus einem der folgenden Materialien: Al_2O_3 , ZrO_2 und Yttriumoxid.

6. Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit den folgenden Merkmalen:

35 a. Der keramische Füllstoff umfasst Partikel aus einem der folgenden Materialien: Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Zirkonmullit und Bariumsulfat (BaSO_4).

b. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder und umfasst Partikel aus einem der folgenden Materialien: Al_2O_3 , ZrO_2 und Yttriumoxid.

40 7. Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- a. Die Trennschicht ist frei von Siliziumoxid.
- b. Die Trennschicht ist frei von Bornitrid.
- c. Die Trennschicht ist frei Kohlenstoff.

45 8. Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- a. Die Trennschicht enthält ein anorganisches Pigment.
- 50 b. Das anorganische Pigment ist stabil bei Temperaturen von bis zu 1000 °C.
- c. Das anorganische Pigment ist ausgewählt aus der Gruppe mit Titanat-Pigmenten und Spinell-Pigmenten.
- d. Das anorganische Pigment ist ausgewählt aus der Gruppe mit Cobaltaluminat (CoAl_2O_4), Zinkaluminat (ZnAl_2O_4), farbigen Spinellpigmenten und Ferriten.
- e. Das anorganische Pigment ist in der Trennschicht in einem Anteil von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

9. Schlichte zur Herstellung einer Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit den folgenden Merkmalen:

- 5 a. Sie enthält partikuläres Yttriumoxid, und
b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und
c. einen anorganischen Binder, um die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander zu verbinden, und
d. ein Suspensionsmittel.

10 10. Schlichte nach Anspruch 9 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 10 a. Der Anteil an dem Suspensionsmittel in der Schlichte liegt im Bereich von 20 - 90 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 40 - 80 Gew.-%.
b. Das Suspensionsmittel ist Wasser.

15 11. Schlichte nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 15 a. Die Schlichte umfasst mindestens ein Additiv, das ihre Verarbeitungseigenschaften beeinflusst.
b. Die Schlichte enthält ein anorganisches Pigment.

20 12. Schlichte nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 20 a. Das Yttriumoxid ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 1 - 40 Gew.-%, bevorzugt von 2 - 20 Gew.-%, enthalten.
b. Der keramische Füllstoff ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt 20 - 40 Gew.-%, enthalten.
c. Der anorganische Binder ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 - 20 Gew.-%, enthalten.
25 d. Das mindestens eine Additiv ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 15 Gew.-%, bevorzugt von 1 - 10 Gew.-%, enthalten.
e. Das anorganische Pigment ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 - 5 Gew.-%, enthalten.

30 13. Gegenstand, **dadurch gekennzeichnet, dass** er eine Oberfläche aufweist, die mit einer Schlichte oder einer Trennschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche beschichtet ist.

35 14. Verfahren zur Metallverarbeitung, bei dem ein flüssiges Metall mit der Oberfläche eines Gegenstands in Kontakt tritt, wobei auf die Oberfläche vor dem Kontakt mit dem flüssigen Metall eine Schlichte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche aufgetragen wird oder auf der Oberfläche eine Trennschicht gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche gebildet wird.

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 16 8986

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10	X US 4 787 439 A (FEAGIN ROY C [US]) 29. November 1988 (1988-11-29) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 29 - Zeile 34 * * Spalte 3, Zeile 59 - Zeile 68 * * Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 26 * * Spalte 9, Zeile 26 - Zeile 32 * * Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 2 * * Spalte 12, Zeile 59 - Spalte 13, Zeile 6 * -----	1-14	INV. B22C3/00
15	X CN 107 309 388 A (HEFEI CITY TENVER PREC CASTING CO LTD) 3. November 2017 (2017-11-03) * Zusammenfassung * * Absätze [0001], [0007] - [0012], [0017], [0022] *	1-14	
20	X US 2011/203760 A1 (RENKEL MANFRED [DE]) 25. August 2011 (2011-08-25) * Zusammenfassung * * Absätze [0016], [0025] - [0032] * * Beispiel 2 *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
25	X DE 10 2010 017000 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) * Zusammenfassung * * Absätze [0008], [0019] - [0024], [0028] *	1-14	B22C
30	X	1-14	
35	X	1-14	
40			
45			
50	1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
55	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 13. Juni 2018	Prüfer Grave, Christian
	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 16 8986

5 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.

13-06-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 4787439 A	29-11-1988	DE EP JP JP US US	3683086 D1 0204674 A2 H0510291 B2 S62143864 A 4740246 A 4787439 A	06-02-1992 10-12-1986 09-02-1993 27-06-1987 26-04-1988 29-11-1988
20	CN 107309388 A	03-11-2017	KEINE		
25	US 2011203760 A1	25-08-2011	DE EP JP US WO	102008042376 A1 2337645 A2 2012503552 A 2011203760 A1 2010034762 A2	08-04-2010 29-06-2011 09-02-2012 25-08-2011 01-04-2010
30	DE 102010017000 A1	02-12-2010	CA DE GB JP JP US	2704968 A1 102010017000 A1 2470650 A 5925411 B2 2010274329 A 2010300640 A1	29-11-2010 02-12-2010 01-12-2010 25-05-2016 09-12-2010 02-12-2010
35					
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007031224 A2 [0005]