

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

24. April 2014 (24.04.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/059969 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2013/000612

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2013 (18.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 020 511.2
19. Oktober 2012 (19.10.2012) DE

(71) Anmelder: ASK CHEMICALS GMBH [DE/DE];
Reisholzstrasse 16-18, 40721 Hilden (DE).

(72) Erfinder: BARTELS, Dennis; Luisenstrasse 119, 46284
Dorsten (DE). DETERS, Heinz; Scheidtstrasse 5, 40239
Düsseldorf (DE). GIENIEC, Antoni; Heinrich-Heine-
Strasse 96, 40721 Hilden (DE). KOCH, Diether;
Stintenbergerstrasse 37, 40822 Mettmann (DE). LINCKE,
Hannes; Adamstrasse 40, 51063 Köln (DE).
OBERLEITER, Martin; Vennhauser Allee 73, 40229
Düsseldorf (DE). SCHMIDT, Oliver; Föhrenweg 35,
40764 Langenfeld (DE). WALLENHORST, Carolin;
Gladbacher Strasse 110, 40219 Düsseldorf (DE).

(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg U.; Müller Schupfner &
Partner, Schellerdamm 19, 21079 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: MOULD MATERIAL MIXTURES ON THE BASIS OF INORGANIC BINDERS, AND METHOD FOR PRODUCING
MOULDS AND CORES FOR METAL CASTING

(54) Bezeichnung : FORMSTOFFMISCHUNGEN AUF DER BASIS ANORGANISCHER BINDEMittel UND VERFAHREN
ZUR HERSTELLUNG VON FORMEN UND KERNE FÜR DEN METALLGUSS

(57) Abstract: The invention relates to mould material mixtures on the basis of inorganic binders, for producing moulds and cores
for metal casting. Said mixtures consist of at least one refractory mould base material, an inorganic binder and particulate amorphous
silicon dioxide as an additive. The invention also relates to a method for producing moulds and cores using said mould material
mixtures.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Formstoffmischungen auf der Basis anorganischer Bindemittel zur
Herstellung von Formen und Kernen für den Metallguss bestehend aus mindestens einem feuerfesten Formgrundstoff, einem
anorganischen Bindemittel und partikulärem amorphem Siliciumdioxid als Additiv. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren
zur Herstellung von Formen und Kernen unter Verwendung der Formstoffmischungen.



WO 2014/059969 A2

Formstoffmischungen auf der Basis anorganischer Bindemittel und Verfahren zur Herstellung von Formen und Kerne für den Metallguss

- 5 Die Erfindung betrifft Formstoffmischungen auf der Basis anorganischer Bindemittel zur Herstellung von Formen und Kernen für den Metallguss bestehend aus mindestens einem feuerfesten Formgrundstoff, einem anorganischen Bindemittel und partikulärem amorphen Siliciumdioxid als Additiv. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen unter Verwendung
10 der Formstoffmischungen.

Stand der Technik

- 15 Gießformen setzen sich im Wesentlichen aus Formen oder Formen und Kernen zusammen, welche die Negativformen des herzustellenden Gussstücks darstellen. Diese Kerne und Formen bestehen dabei aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Quarzsand, und einem geeigneten Bindemittel, das der Gießform nach der Entnahme aus dem Formwerkzeug eine ausreichende mechanische Festigkeit verleiht. Der feuerfeste Formgrundstoff liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor, so dass er in eine geeignete Hohlform eingefüllt und dort verdichtet werden kann. Durch das Bindemittel wird ein fester Zusammenhalt zwischen den Partikeln des Formgrundstoffs erzeugt, so dass die Gießform die erforderliche mechanische Stabilität erhält.
- 25 Formen bilden beim Gießen die äußere Wandung für das Gussstück, Kerne werden zur Ausbildung von Hohlräumen innerhalb des Gussstücks eingesetzt. Dabei ist es nicht zwingend notwendig, dass Formen und Kerne aus demselben Material bestehen. So erfolgt z.B. beim Kokillenguss die äußere Formgebung der Gussstücke mit Hilfe metallischer Dauerformen. Auch ist eine Kombination von
30 Formen und Kernen, die aus unterschiedlich zusammengesetzten Formstoffmischungen und nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, möglich. Wenn nachstehend vereinfachend nur von Formen gesprochen wird, gelten die Aussagen in gleichem Maße auch für Kerne, die auf einer gleichen Formstoffmischung basieren und nach demselben Verfahren hergestellt wurden.

Zur Herstellung von Formen können sowohl organische als auch anorganische Bindemittel eingesetzt werden, deren Aushärtung jeweils durch kalte oder heiße Verfahren erfolgen kann. Als kalte Verfahren bezeichnet man dabei solche Verfahren, welche im Wesentlichen ohne Erhitzen des zur Kernherstellung verwendeten Formwerkzeugs durchgeführt werden, i.d.R. bei Raumtemperatur oder bei einer durch eine etwaige Reaktion verursachten Temperatur. Die Aushärtung erfolgt beispielsweise dadurch, dass ein Gas durch die zu härtende Formstoffmischung geleitet wird und dabei eine chemische Reaktion auslöst. Bei heißen Verfahren wird die Formstoffmischung nach der Formgebung z.B. durch das erwärmte Formwerkzeug auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt, um das im Bindemittel enthaltene Lösemittel auszutreiben und/oder um eine chemische Reaktion zu initiieren, durch welche das Bindemittel ausgehärtet wird.

Auf Grund ihrer technischen Eigenschaften haben organische Bindemittel in wirtschaftlicher Hinsicht z.Zt. die größere Bedeutung am Markt. Unabhängig von ihrer Zusammensetzung besitzen sie jedoch den Nachteil, dass sie sich beim Abguss zersetzen und dabei z.T. erhebliche Mengen an Schadstoffen wie z.B. Benzol, Toluol und Xylole emittieren. Außerdem führt der Abguss organischer Bindemittel in aller Regel zu Geruchs- und Qualmbelästigungen. Bei einigen Systemen treten unerwünschte Emissionen sogar schon bei der Kernherstellung und/oder der -lagerung auf. Auch wenn die Emissionen durch die Binderentwicklungen im Laufe der Jahre reduziert werden konnten, völlig vermeiden lassen sie sich bei organischen Bindemitteln nicht. Aus diesem Grund hat sich in den letzten Jahren die Forschungs- und Entwicklungstätigkeit wieder den anorganischen Bindern zugewandt, um diese und die Produkteigenschaften der so hergestellten Formen und Kerne weiter zu verbessern.

Anorganische Bindemittel sind schon seit langem bekannt, insbesondere solche auf der Basis von Wassergläsern. Ihre weiteste Verbreitung fanden sie in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts, mit dem Aufkommen der modernen organischen Bindemittel verloren sie jedoch rasch an Bedeutung. Zur Aushärtung der Wassergläser stehen drei verschiedene Verfahren zur Verfügung:

- Durchleiten eines Gases, z.B. CO₂, Luft oder eine Kombination aus beiden,
- Zugabe von flüssigen oder festen Härtern, z.B. Ester
- thermische Aushärtung, z.B. im Hot Box-Verfahren oder durch Mikrowellen-Behandlung.

Die CO₂-Härtung wird beispielsweise in GB 634817 beschrieben, die Härtung mittels heißer Luft ohne CO₂-Zusatz z.B. in H. Polzin, W. Tilch und T. Kooyers, Gießerei-Praxis 6/2006, S. 171. Eine Weiterentwicklung der CO₂-Härtung durch
5 eine nachfolgende Spülung mit Luft wird in DE 102012103705.1 offenbart.

Die Esterhärtung ist z.B. aus GB 1029057 bekannt (sog. No-Bake-Verfahren).

Mit der thermischen Aushärtung von Wasserglas befassen sich z.B. US 4226227
10 und EP 1802409, wobei im letzteren Fall der Formstoffmischung synthetisches amorphes SiO₂ zur Steigerung der Festigkeiten zugesetzt wird.

Andere bekannte anorganische Bindemittel basieren auf Phosphaten und/oder einer Kombination von Silikaten und Phosphaten, wobei die Härtung ebenfalls
15 nach den o.g. Verfahren erfolgt. Zu nennen sind hier z.B. US 5,641,015 (Phosphat-Binder, thermische Härtung), US 6,139,619 (Silikat/Phosphat-Binder, thermische Härtung), US 2,895,838 (Silikat/Phosphat-Binder, CO₂-Härtung) und US 6,299,677 (Silikat/Phosphat-Binder, Esterhärtung).

In den zitierten Patenten bzw. Anmeldungen EP 1802409 und DE
20 102012103705.1 wird vorgeschlagen, den Formstoffmischungen jeweils amorphes Siliciumdioxid zuzusetzen. Dem SiO₂ kommt dabei die Aufgabe zu, den Zerfall der Kerne nach einer thermischen Belastung, z.B. nach dem Abguss, zu verbessern. In EP 1802409 und DE 102012103705.1 wird ausführlich dargelegt,
25 dass die Zugabe von synthetischem amorphem SiO₂ eine deutliche Festigkeitssteigerung bewirkt.

In EP 2014392 B1 wird vorgeschlagen, der Formstoffmischung, bestehend aus Formstoff, Natronlauge, Binder auf Alkalisilikatbasis und Zuschlägen, eine Suspension von amorphem, kugelförmigem SiO₂ zuzugeben, wobei das SiO₂ in zwei
30 Korngrößenklassierungen vorliegen soll. Mit dieser Maßnahme sollte eine gute Fließfähigkeit, hohe Biegefestigkeiten und eine hohe Aushärtegeschwindigkeit erhalten werden.

Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Eigenschaften anorganischer Bindemittel weiter zu verbessern, auch um diese noch universeller einsetzbar zu machen und zu einer noch besseren Alternative zu den momentan dominierenden organischen Bindemitteln werden zu lassen. Es ist insbesondere erwünscht, Formstoffmischungen bereitzustellen, die es erlauben, auf Grund nochmals verbesserter Festigkeiten und/oder einer verbesserten Verdichtung Kerne mit komplexer Geometrie herzustellen bzw. bei einfacheren Kerngeometrien die Binder-
menge zu reduzieren und/oder die Aushärtezeiten zu verkürzen.

Zusammenfassung der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch Formstoffmischungen mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und werden nachstehend beschrieben.

Überraschend wurde gefunden, dass es unter den amorphen Siliciumdioxiden bestimmte Typen gibt, die sich in ihrer Wirkung als Additiv des Bindemittels deutlich von den anderen unterscheiden.

Schmilzt man nämlich kristallines Quarz (Quarzglas) und kühlt dieses rasch ab erhält man geeignetes synthetisches amorphes SiO_2 und stellt fest, dass man bei identischer Zugabemenge und unter identischen Reaktionsbedingungen überraschend deutlich verbesserte Festigkeiten erhält und/oder dass das Kerngewicht höher ist als bei der Verwendung der in der EP 1802409 genannten synthetischen amorphen SiO_2 aus anderen Produktionsprozessen. Mit der Erhöhung des Kerngewichts bei gleichen äußeren Dimensionen des Kernes geht eine Verringerung der Gasdurchlässigkeit einher, was auf eine dichtere Packung der Formstoffpartikel hinweist.

Bevorzugt wird dabei eine Herstellung aus Quarzglas, wonach das Quarzglas nach dem Abkühlen keinem Mahlvorgang unterworfen wird. Aus diesem Grund liegen die Partikel kugelförmig und nicht splittrig vor. Die Partikel weisen aufgrund ihrer Herstellung die gewünschte Größe auf.

Das partikuläre amorphe SiO₂ hergestellt nach obiger Methode wird auch durch den Begriff „künstlich hergestelltes (partikuläres) amorphes SiO₂“ gekennzeichnet. Das partikuläre SiO₂ kann kumulativ oder alternativ zur Herstellung auch durch nachfolgende Parameter beschrieben werden.

5

Die erfindungsgemäße Formstoffmischung umfasst mindestens:

- einen feuerfesten Formgrundstoff,
- ein anorganisches Bindemittel, vorzugsweise basierend auf Wasserglas, Phosphat oder einer Mischung von beiden,
- 10 - ein Additiv bestehend aus partikulärem amorphem SiO₂, das durch Schmelzen und rasches Wiederabkühlen aus kristallinem Quarz hergestellt wurde.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

15

Bei der Herstellung einer Formstoffmischung wird i.A. so vorgegangen, dass der feuerfeste Formgrundstoff vorgelegt und anschließend das Bindemittel und das Additiv gemeinsam oder nacheinander unter Rühren zugegeben werden. Selbstverständlich ist es auch möglich erst die Komponenten ganz oder teilweise zuzu-

20 - geben und danach und/oder währenddessen zu rühren. Vorzugsweise wird das Bindemittel vor dem Additiv chargiert. Es wird solange gerührt, bis eine gleichmäßige Verteilung des Bindemittels und des Additivs im Formgrundstoff gewährleistet ist.

25

Die Formstoffmischung wird anschließend in die gewünschte Form gebracht. Dabei werden für die Formgebung übliche Verfahren angewendet. Beispielsweise kann die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in das Formwerkzeug geschossen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Formstoffmischung freifließend aus dem Mischer in das Form-

30 - werkzeug rieseln zu lassen und sie dort durch Rütteln, Stampfen oder Pressen zu verdichten.

35

Die Härtung der Formstoffmischung erfolgt nach einer Ausgestaltung der Erfindung nach dem Hot-Box-Prozess, d.h. es wird mit Hilfe heißer Werkzeuge ausgehärtet. Die heißen Werkzeuge haben bevorzugt eine Temperatur von 100 bis 300°C, besonders bevorzugt von 120°C bis 250°C.

Bevorzugt wird dabei ein Gas (z.B. CO₂ oder CO₂ angereicherte Luft) durch die Formstoffmischung geleitet, wobei dieses Gas vorzugsweise eine Temperatur von 100 bis 180°C, besonders bevorzugt von 120 bis 150°C aufweist, wie in der EP 1802409B1 beschrieben. Obiger Prozess (Hot-Box-Prozess) wird vorzugsweise in einer Kernschießmaschine durchgeführt.

Unabhängig hiervon kann die Härtung auch dadurch erfolgen, dass CO₂, ein CO₂/Gasgemisch (z.B. mit Luft) oder CO₂ und ein Gas/Gasgemisch (z.B. Luft) nacheinander (wie im Detail in der DE 102012103705.1 beschrieben) durch das kalte Formwerkzeug bzw. durch die darin enthaltene Formstoffmischung geleitet wird, wobei der Begriff „kalt“ Temperaturen von unter 100°C, vorzugsweise bei unter 50°C und insbesondere bei Raumtemperatur (z.B. 23°C) bedeutet. Das durch das Formwerkzeug bzw. durch die Formstoffmischung geleitete Gas bzw. Gasgemisch kann vorzugsweise leicht erwärmt sein, d.h. bis zu einer Temperatur von 120°C, vorzugsweise bis 100°C, besonders bevorzugt bis 80°C.

Nicht zuletzt ist es alternativ zu dem beiden obigen Verfahren auch möglich, der Formstoffmischung vor der Formgebung einen flüssigen oder festen Härter beizumischen, der anschließend die Härtungsreaktion bewirkt.

Als feuerfester Formgrundstoff (nachfolgend kurz Formgrundstoff(e)) können für die Herstellung von Gießformen übliche Materialien verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Quarz-, Zirkon- oder Chromerzsand, Olivin, Vermiculit, Bauxit und Schamotte. Dabei ist es nicht notwendig, ausschließlich Neusande einzusetzen. Im Sinne einer Ressourcenschonung und zur Vermeidung von Deponiekosten ist es sogar vorteilhaft, einen möglichst hohen Anteil an regeneriertem Altsand zu verwenden.

Ein geeigneter Sand wird z.B. in der WO 2008/101668 (= US 2010/173767 A1) beschrieben. Gleichfalls geeignet sind Regenerate, die durch Waschen und anschließende Trocknung erhalten werden. Einsetzbar sind auch durch rein mechanische Behandlung gewonnene Regenerate. In der Regel können die Regenerate mindestens ca. 70 Gew.% des Formgrundstoffs ausmachen, bevorzugt mindestens ca. 80 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens ca. 90 Gew.%.

Der mittlere Durchmesser der Formgrundstoffe liegt in der Regel zwischen 100 µm und 600 µm, bevorzugt zwischen 120 µm und 550 µm und besonders bevorzugt zwischen 150 µm und 500 µm. Die Partikelgröße lässt sich z.B. durch Siebung nach DIN ISO 3310 bestimmen.

5

Weiter können als Formgrundstoffe auch künstliche Formstoffe verwendet werden, insbesondere als Zusatz zu obigen Formgrundstoffen aber auch als ausschließlicher Formgrundstoff, wie z.B. Glasperlen, Glasgranulat, die unter der Bezeichnung „Cerabeads“ bzw. „Carboaccucast“ bekannten kugelförmigen keramischen Formgrundstoffe oder Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln (sog. Microspheres). Solche Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln werden beispielsweise von der Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, unter der Bezeichnung „Omega-Spheres“ in den Handel gebracht. Entsprechende Produkte sind auch bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung „Extendospheres“ erhältlich.

10

15

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

20

25

Es ist dabei nicht notwendig, den gesamten Formgrundstoff aus den künstlichen Formgrundstoffen zu bilden. Der bevorzugte Anteil der künstlichen Formgrundstoffe liegt bei mindestens etwa 3 Gew.%, besonders bevorzugt bei mindestens etwa 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt bei mindestens etwa 10 Gew.%, vorzugsweise bei mindestens etwa 15 Gew.% , besonders bevorzugt bei mindestens etwa 20 Gew.%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge des feuerfesten Formgrundstoffes.

30

Als weitere Komponente umfasst die erfindungsgemäße Formstoffmischung ein anorganisches Bindemittel, z.B. auf der Basis von Wasserglas. Als Wasserglas können dabei übliche Wassergläser verwendet werden, wie sie bisher als Bindemittel in Formstoffmischungen verwendet werden.

35

Diese Wassergläser enthalten gelöste Alkalisilikate und können durch Lösen von glasartigen Lithium-, Natrium- und Kaliumsilikaten in Wasser hergestellt werden. Die Wassergläser weisen bevorzugt ein molares Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis kleiner 3,5 auf, wobei M für Lithium, Natrium oder Kalium steht. Die Bindemittel können auch auf Wassergläsern basieren, die mehr als eins der genannten Alkaliionen enthalten wie z.B. die aus DE 2652421 A1 (= GB 1532847) bekannten lithiummodifizierten Wassergläser. Weiterhin können die Wassergläser auch mehrwertige Ionen enthalten wie z.B. Bor oder Aluminium (entsprechende sind z.B. in EP 2305603 A1 (= WO2011/042132 A1) beschrieben).

Die Wassergläser weisen einen Feststoffanteil im Bereich von 25 bis 65 Gew.% auf, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.%. Der Feststoffanteil bezieht sich auf die im Wasserglas enthaltene Menge an SiO_2 und M_2O .

Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden zwischen 0,5 Gew.% und 5 Gew.% des auf Wasserglas basierenden Bindemittels eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,75 Gew.% und 4 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.% und 3,5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff. Die Gew.-%-Angabe bezieht sich dabei auf Wassergläser mit einem Feststoffanteil wie oben angegeben, d.h. schließt das Verdünnungsmittel ein.

An Stelle von Wasserglasbindern können auch solche auf der Basis von wasserlöslichen Phosphatgläsern und/oder Boraten verwendet werden, wie sie z.B. in US 5,641,015 beschrieben werden.

Die bevorzugten Phosphatgläser besitzen eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 200 g/L, vorzugsweise mindestens 800 g/L und enthalten zwischen 30 und 80 Mol% P_2O_5 , zwischen 20 und 70 Mol% Li_2O , Na_2O oder K_2O , zwischen 0 und 30 Mol% CaO , MgO oder ZnO und zwischen 0 und 15 Mol% Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder B_2O_3 . Die besonders bevorzugte Zusammensetzung beträgt 58 bis 72 Gew.% P_2O_5 , 28 bis 42 Gew.% Na_2O und 0 bis 16 Gew.% CaO . Die Phosphatanionen liegen in den Phosphatgläsern vorzugsweise als Ketten vor.

Die Phosphatgläser werden üblicherweise als ca. 15 bis 65 gew.%ige, vorzugsweise als ca. 25 bis 60 gew.%ige wässrige Lösungen eingesetzt. Es ist aber auch möglich, das Phosphatglas und das Wasser dem Formgrundstoff getrennt zuzugeben, wobei sich zumindest ein Teil des Phosphatglases während der Herstellung der Formstoffmischung im Wasser löst.

Typische Zugabemengen der Phosphatglaslösungen liegen bei 0,5 Gew.% bis 15 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,75 Gew.% und 12 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.% und 10 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff.

Die Angabe bezieht sich dabei auf Phosphatglaslösungen mit einem Feststoffanteil wie oben angegeben, d.h. schließt das Verdünnungsmittel ein.

Im Falle der Aushärtung nach dem sog. No-Bake-Verfahren enthalten die Formstoffmischungen vorzugsweise weiterhin Härter, welche die Verfestigung der Mischungen bewirken, ohne dass eine Wärmezufuhr stattfindet oder ein Gas durch die Mischung geleitet werden muss. Diese Härter können flüssig oder fest, organischer oder anorganischer Natur sein. Geeignete organische Härter sind z.B. Ester der Kohlensäure wie beispielsweise Propylencarbonat, Ester von Monocarbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen mit mono-, di- oder trifunktionellen Alkoholen wie beispielsweise Ethylenglykoldiacetat, Glycerinmono-, di- und -triessigsäureester, sowie cyclische Ester von Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise γ -Butyrolacton. Die Ester können auch miteinander gemischt eingesetzt werden.

Geeignete anorganische Härter für Bindemittel auf Wasserglasbasis sind z.B. Phosphate wie beispielsweise Lithopix P26 (ein Aluminiumphosphat der Fa. Zschimmer und Schwarz GmbH & Co KG Chemische Fabriken) oder Fabutit 748 (ein Aluminiumphosphat der Fa. Chemische Fabrik Budenheim KG).

Das Verhältnis von Härter zu Bindemittel kann je nach gewünschter Eigenschaft, z.B. Verarbeitungszeit und/oder Ausschalzeit der Formstoffmischungen, variieren. Vorteilhaft liegt der Härteranteil (Gewichtsverhältnis von Härter zu Bindemittel und im Falle von Wasserglas die Gesamtmasse der Silikatlösung oder anderen in Lösungsmittel aufgenommenen Bindern) bei größer gleich 5 Gew.%, vorzugsweise bei größer gleich 8 Gew.%, insbesondere bevorzugt bei größer gleich 10 Gew.%, jeweils bezogen auf das Bindemittel. Die oberen Grenzen liegen bei kleiner gleich 25 Gew.% bezogen auf das Bindemittel, vorzugsweise bei kleiner gleich 20 Gew.%, besonders bevorzugt bei kleiner gleich 15 Gew.%.

Weiterhin enthalten die Formstoffmischungen einen Anteil obigen künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO₂, wobei dieses durch Schmelzen und Abkühlen von kristallinem Quarz hergestellt wurde.

- 5 Entsprechende Produkte werden beispielsweise von Denkikagaku Kougyo K.K. auf den Markt gebracht.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass nach diesem Verfahren künstlich hergestelltes partikuläres amorphes SiO₂ bei identischen Zugabemengen und
10 Reaktionsbedingungen den Kernen höhere Festigkeiten und/oder ein höheres Kerngewicht verleiht als amorphes SiO₂ aus anderen Herstellungsprozessen, z.B. der Silicium- bzw. Ferrosiliciumproduktion, der Flammhydrolyse von SiCl₄ oder einer Fällungsreaktion. Die erfindungsgemäßen Formstoffmischungen besitzen somit eine verbesserte Fließfähigkeit und lassen sich deshalb bei gleichem
15 Druck stärker verdichten.

Beides wirkt sich positiv auf die Gebrauchseigenschaften der Formstoffmischungen aus, da auf diese Weise Kerne mit komplexeren Geometrien und/oder dünneren Wandstärken hergestellt werden können als bisher. Bei einfachen Kernen
20 ohne große Ansprüche an die Festigkeiten ist es umgekehrt möglich, den Bindergehalt abzusenken und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen. Die verbesserte Verdichtung der Formstoffmischung bringt noch einen weiteren Vorteil dadurch mit sich, dass die Partikel der Formstoffmischung in einem engeren Verbund vorliegen als beim Stand der Technik, so dass die Kernoberfläche
25 porenfreier ist, was zu einer verringerten Rautiefe beim Gussstück führt.

Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass die verbesserte Fließfähigkeit darauf beruht, dass das erfindungsgemäß eingesetzte partikuläre amorphe SiO₂ weniger zur Agglomeration neigt als das amorphe SiO₂ aus den anderen Herstellungsprozessen und deshalb bereits ohne
30 Einwirkung von starken Scherkräften mehr Primärpartikel vorliegen. Man sieht, dass beim erfindungsgemäßen SiO₂ mehr vereinzelte Partikel vorliegen als bei einem amorphen nicht-erfindungsgemäßen SiO₂ hergestellt bei der Produktion von Silicium/Ferrosilicium. Dort erkennt man eine stärkere Verwachsung einzelner Kugeln zu größeren Verbänden, die sich nicht mehr in die Primärpartikel aufbrechen lassen.
35

Die Partikelgröße wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung an einem Horiba LA 950 bestimmt, die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen mit Hilfe eines ultrahochauflösenden Rasterelektronenmikroskops Nova NanoSem 230 der Fa. FEI, das mit einem Through The Lens Detektor (TLD) ausgestattet war. Für die REM-Messungen wurden die Proben in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf einem mit Kupferband beklebtem Aluminiumhalter aufgebracht, bevor das Wasser verdampft wurde. Auf diese Weise konnten Details der Primärpartikelform bis in die Größenordnung von 0,01 µm sichtbar gemacht werden.

Das durch einen Schmelzvorgang und rasches Abkühlen hergestellte amorphe SiO₂ ist ebenfalls in sehr reiner Form erhältlich. Der SiO₂-Gehalt kann bei über 99,5 Gew.% liegen, wobei der amorphe Anteil üblicherweise mehr als 90 Gew.%, bevorzugt mehr als 93 Gew.% und besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.% ausmacht.

Der Wassergehalt des erfindungsgemäß eingesetzten partikulären amorphen SiO₂ liegt bei kleiner 10 Gew.%, vorzugsweise bei kleiner 5 Gew.% und besonders bevorzugt bei kleiner 2 Gew.%. Insbesondere wird das partikuläre amorphe SiO₂ als trockenes Pulver eingesetzt. Das Pulver ist dabei riesel- und schüttfähig unter dem eigenen Gewicht.

Die mittlere Partikelgröße des partikulären amorphen SiO₂ bewegt sich vorzugsweise zwischen 0,05 µm und 10 µm, insbesondere zwischen 0,1 µm und 5 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,1 µm und 2 µm, wobei mittels REM Primärpartikel mit Durchmessern zwischen ca. 0,01 µm und ca. 5 µm gefunden wurden. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung an einem Horiba LA 950.

Das partikuläre amorphe Siliziumdioxid hat vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, insbesondere bevorzugt weniger als 100 µm. Die Teilchengröße lässt sich durch Siebanalyse bestimmen. Der Siebrückstand des partikulären amorphen SiO₂ bei einem Durchgang durch ein Sieb mit 125 µm Maschenweite (120 mesh) beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.%.

Die Bestimmung des Siebrückstands erfolgt dabei nach dem in der DIN 66165 (Teil 2) beschriebenen Maschinensiebverfahren, wobei zusätzlich ein Kettenring als Siebhilfe verwendet wird.

- 5 Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn der Rückstand an erfindungsgemäßem eingesetztem partikulären amorphen SiO_2 bei einem Durchgang durch ein Sieb mit einer Maschenweite von $45\text{ }\mu\text{m}$ (325 mesh) nicht mehr als ca. 10 Gew.%, besonders bevorzugt nicht mehr als ca. 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als ca. 2 Gew.% beträgt (Siebung nach DIN ISO 3310).

10 Mittels Rasterelektronenmikroskopaufnahmen kann das Verhältnis von Primärpartikeln (nicht agglomerierte, nicht verwachsene und nicht verschmolzene Partikel) zu den Sekundärpartikeln (agglomerierte, verwachsene und/oder verschmolzene Partikel einschließlich der Partikel welche (eindeutig) keine sphärische Form haben) des partikulären amorphen SiO_2 bestimmt werden. Diese Aufnahmen wurden mit Hilfe eines ultrahochauflösenden Rasterelektronenmikroskops Nova NanoSem 230 der Fa. FEI, das mit einem Through The Lens Detektor (TLD) ausgestattet war, gemacht.

20 Die Proben wurden dazu in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf einem mit Kupferband beklebten Aluminiumhalter aufgebracht, bevor das Wasser verdampft wurde. Auf diese Weise konnten Details der Primärpartikelform bis zu $0,01\text{ }\mu\text{m}$ sichtbar gemacht werden.

25 Das Verhältnis der Primärpartikel zu den Sekundärpartikeln des künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO_2 ist wie folgt vorteilhaft und unabhängig voneinander gekennzeichnet:

- 30 a) Die Partikel liegen zu mehr als 20%, bevorzugt zu mehr als 40% insbesondere bevorzugt zu mehr als 60% und ganz besonders bevorzugt zu mehr als 80%, bezogen auf die Gesamtanzahl der Partikel, in Form im Wesentlichen sphärischer Primärpartikel, jeweils insbesondere mit obigen Grenzwerten in Form von sphärischen Primärpartikeln mit Durchmessern kleiner $4\text{ }\mu\text{m}$, und besonders
35 bevorzugt kleiner $2\text{ }\mu\text{m}$.

b) Die Partikel liegen zu mehr als 20 Vol.%, bevorzugt zu mehr als 40 Vol.%, insbesondere bevorzugt zu mehr als 60 Vol.% und ganz besonders bevorzugt zu mehr als 80 Vol%, bezogen auf das kumulierte Volumen der Partikel, in Form von im Wesentlichen sphärischen Primärpartikeln vor, jeweils insbesondere mit obigen Grenzwerten in Form von sphärischen Primärpartikeln mit Durchmessern kleiner 4 μm , und besonders bevorzugt kleiner 2 μm . Die Berechnung der jeweiligen Volumina der einzelnen Partikel sowie das kumulierte Volumen aller Partikel erfolgte unter der Annahme einer jeweils für einzelne Partikel vorliegenden Kugelsymmetrie und unter Zuhilfenahme der mittels REM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser für die jeweiligen Partikel.

c) die Partikel liegen zu mehr als 20 Flächen%, bevorzugt zu mehr als 40 Flächen%, insbesondere bevorzugt zu mehr als 60 Flächen% und ganz besonders bevorzugt zu mehr als 80 Flächen%, bezogen auf die kumulierte Fläche der Partikel, in Form von im Wesentlichen sphärischen Primärpartikeln vor, jeweils insbesondere mit obigen Grenzwerten in Form von sphärischen Primärpartikeln mit Durchmessern kleiner 4 μm , und besonders bevorzugt kleiner 2 μm .

Die prozentuale Erfassung erfolgt auf Basis einer statistischen Auswertungen von einer Vielzahl von REM-Aufnahmen, wobei Agglomeration / Verwachsung / Verschmelzung nur dann als solche einzustufen ist/sind, wenn die jeweiligen Konturen einzelner benachbarter sphärischer (ineinander verlaufender) Primärpartikel nicht mehr zu erkennen sind. Im Falle aufeinanderliegender Partikel, bei denen die jeweiligen Konturen der sphärischen Geometrien (ansonsten) zu erkennen sind, erfolgt die Einteilung als Primärpartikel, auch wenn die Sicht aufgrund der Zweidimensionalität der Aufnahmen eine tatsächliche Einteilung nicht zulässt. Bei der Flächenbestimmung werden nur die sichtbaren Partikel-Flächen ausgewertet und tragen zur Summe bei.

Des Weiteren wurde die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäß eingesetzten partikulären amorphen SiO_2 mit Hilfe von Gasadsorptionsmessungen (BET-Verfahren, Stickstoff) nach DIN 66131 bestimmt. Es wurde festgestellt, dass es einen Zusammenhang zwischen BET und Verdichtbarkeit zu geben scheint.

Geeignetes erfindungsgemäßes eingesetztes partikuläres amorphes SiO_2 besitzt eine BET von kleiner gleich $35 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt kleiner gleich $20 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt kleiner gleich $17 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere bevorzugt kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Die unteren Grenzen liegen bei größer gleich $1 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt bei größer gleich $2 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt bei größer gleich $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere bevorzugt bei größer gleich $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ggfs. können die Produkte auch gemischt werden, z.B. um gezielt Mischungen mit bestimmten Zusammensetzungen, mittleren Partikelgrößen und/oder spezifischen Oberflächen zu erhalten.

Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden zwischen 0,1 Gew.% und 2 Gew.% des künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO_2 eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.% und 1,8 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.% und 1,5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff.

Das Verhältnis von anorganischem Binder zu erfindungsgemäß eingesetztem partikulären amorphen SiO_2 kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Dies bietet die Möglichkeit, die Anfangsfestigkeiten der Kerne, d.h. die Festigkeit unmittelbar nach der Entnahme aus dem Formwerkzeug, stark zu variieren, ohne die Endfestigkeiten wesentlich zu beeinflussen. Dies ist vor allem im Leichtmetallguss von großem Interesse. Auf der einen Seite sind hier hohe Anfangsfestigkeiten erwünscht, um die Kerne nach ihrer Herstellung problemlos transportieren oder zu ganzen Kernpaketen zusammensetzen zu können, auf der anderen Seite sollten die Endfestigkeiten nicht zu hoch sein, um Schwierigkeiten beim Kernzerfall nach dem Abguss zu vermeiden.

Bezogen auf das Gewicht des Bindemittels (einschließlich etwaiger Verdünnungs- oder Lösungsmittel) ist das künstlich hergestellte partikuläre amorphe SiO_2 vorzugsweise in einem Anteil von 2 Gew.% bis 60 Gew.% enthalten, besonders bevorzugt von 3 Gew.% bis 55 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 4 Gew.% bis 50 Gew.%. Das künstlich hergestellte partikuläre amorphe SiO_2 entspricht dem partikulären amorphen SiO_2 gemäß Terminologie der Ansprüche und wird insbesondere als Pulver eingesetzt, insbesondere mit einem Wassergehalt von kleiner 5 Gew.%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.%, insbesondere kleiner 2 Gew.%, (Wassergehalt nach Karl Fischer bestimmt). Unabhängig hiervon beträgt der Glühverlust (bei 400°C) vorzugsweise kleiner 6, kleiner 5 oder sogar kleiner 4 Gew.%.

Die Zugabe des erfindungsgemäß eingesetztem partikulären amorphen SiO_2 kann sowohl vor als auch nach oder vermischt zusammen mit der Binderzugabe direkt zum Feuerfeststoff erfolgen. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäß eingesetzte partikuläre amorphe SiO_2 dem Feuerfeststoff trocken und in Pulverform nach der Binderzugabe direkt zugegeben.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird zuerst eine Vormischung des SiO_2 mit einer wässrigen Alkali-Lauge, wie Natronlauge, und ggf. dem Binder oder einem Teil des Binders hergestellt und diese dann dem feuerfesten Formgrundstoff zugemischt. Der ggfs. noch vorhandene, nicht für die Vormischung verwendete Binder bzw. Binderanteil kann dem Formgrundstoff vor oder nach der Zugabe der Vormischung oder zusammen mit dieser zugegeben werden.

Nach einer weiteren Ausführungsform kann neben dem partikulären amorphen SiO_2 ein nicht-erfindungsgemäßes synthetisches amorphes SiO_2 gemäß EP 1802409 B1 z.B. im Verhältnis von 1 zu kleiner als 1 eingesetzt werden.

Mischungen aus erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen SiO_2 können dann vorteilhaft sein, wenn die Wirkung des erfindungsgemäß eingesetztem partikulären amorphen SiO_2 „abgeschwächt“ werden soll. Durch die Zusätze von erfindungsgemäßigem und nicht-erfindungsgemäßigem amorphem SiO_2 zur Formstoffmischung lassen sich die Festigkeiten und/oder die Verdichtungen der Gießformen gezielt einstellen.

Im Falle eines anorganischen Bindemittels auf der Basis von Wasserglas kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung in einer weiteren Ausführungsform eine phosphorhaltige Verbindung umfassen. Ein solcher Zusatz ist bei sehr dünnwandigen Abschnitten einer Gießform und insbesondere bei Kernen bevorzugt, da auf diese Weise die thermische Stabilität der Kerne bzw. des dünnwandigen Abschnitts der Gießform gesteigert werden kann. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das flüssige Metall beim Guss auf eine schräge Fläche trifft und dort wegen des hohen metallostatistischen Drucks eine starke Erosionswirkung ausübt bzw. zu Verformungen insbesondere dünnwandiger Abschnitte der Gießform führen kann.

Geeignete Phosphorverbindungen beeinflussen dabei nicht oder nicht maßgeblich die Verarbeitungszeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischungen. Ein Beispiel hierfür ist Natriumhexametaphosphat. Weitere geeignete Vertreter sowie ihre Zugabemengen sind in der WO 2008/046653 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung der vorliegenden Schutzrechts gemacht.

Obwohl die erfindungsgemäßen Formstoffmischungen gegenüber dem Stand der Technik bereits eine verbesserte Fließfähigkeit aufweisen, kann wenn es gewünscht ist, diese noch weiter erhöht werden, durch den Zusatz plättchenförmiger Schmiermittel etwa um Formwerkzeuge mit besonders engen Passagen vollständig zu füllen. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung einen Anteil an plättchenförmigen Schmiermitteln, insbesondere Graphit oder MoS₂. Die Menge des zugesetzten plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Graphit, beträgt vorzugsweise 0,05 Gew.% bis 1 Gew.% bezogen auf den Formgrundstoff.

An Stelle des plättchenförmigen Schmiermittels können auch oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Tenside, eingesetzt werden, welche die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung ebenfalls noch weiter verbessern.

Geeignete Vertreter dieser Verbindungen sind z.B. in der WO 2009/056320 (=US 2010/0326620 A1) beschrieben. Genannt seien hier insbesondere Tenside mit Schwefelsäure- oder Sulfonsäuregruppen. Weitere geeignete Vertreter sowie die jeweiligen Zugabemengen sind in der WO 2009/056320 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung der vorliegenden Schutzrechts gemacht.

Neben den genannten Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung noch weitere Zusätze umfassen. Beispielsweise können Trennmittel zugesetzt werden, welche die Ablösung der Kerne aus dem Formwerkzeug erleichtern. Geeignete Trennmittel sind z.B. Calciumstearat, Fettsäureester, Wachse, Naturharze oder spezielle Alkydharze. Sofern diese Trennmittel im Binder löslich sind und aus diesem auch nach längerer Lagerung, vor allem bei niedrigen Temperaturen, nicht separieren, können sie bereits in der Binderkomponente enthalten sein, sie können aber auch ein Teil des Additivs darstellen oder als getrennte Komponente der Formstoffmischung zugegeben werden.

Zur Verbesserung der Gussoberfläche können organische Additive zugesetzt werden. Geeignete organische Additive sind beispielsweise Phenol-Formaldehydharze wie z.B. Novolake, Epoxidharze wie beispielsweise Bisphenol-A-Epoxidharze, Bisphenol F-Epoxidharze oder epoxidierte Novolake, Polyole wie beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykole, Glycerin oder Polyglycerin, Polyolefine wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen, Copolymere aus Olefinen wie Ethylen und/oder Propylen mit weiteren Comonomeren wie Vinylacetat oder Styrol und/oder Dienmonomeren wie Butadien, Polyamide wie beispielsweise Polyamid-6, Polyamid-12 oder Polyamid-6,6, natürliche Harze wie beispielsweise Balsamharz, Fettsäureester wie beispielsweise Cetylpalmitat, Fettsäureamide wie beispielsweise Ethylendiaminbisstearamid, Metallseifen wie beispielsweise Stearate oder Oleate zwei- oder dreiwertiger Metalle sowie Kohlenhydrate wie beispielsweise Dextrine. Kohlenhydrate, insbesondere Dextrine sind dabei besonders geeignet. Geeignete Kohlenhydrate sind in der WO 2008/046651 A1 beschrieben. Die organischen Additive können sowohl als reiner Stoff, als auch im Gemisch mit verschiedenen anderen organischen und/oder anorganischen Verbindungen eingesetzt werden.

Die organischen Additive werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 Gew.% bis 1,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 Gew.% bis 1,3 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,1 Gew.% bis 1 Gew.% zugegeben, jeweils bezogen auf den Formstoff.

Weiter können auch Silane zur erfindungsgemäßen Formstoffmischung gegeben werden, um die Beständigkeit der Kerne gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit und/oder gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis zu erhöhen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung deshalb einen Anteil zumindest eines Silans. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane. Beispiele für geeignete Silane sind γ -Aminopropyl-trimethoxysilan, γ -Hydroxypropyl-trimethoxysilan, 3-Ureidopropyl-trimethoxysilan, γ -Mercaptopropyl-trimethoxysilan, γ -glycidoxypropyl-trimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-trimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyl-trimethoxysilan sowie deren triethoxyanaloge Verbindungen. Die genannten Silane, insbesondere die Aminosilane, können dabei auch vorhydrolysiert sein. Bezogen auf das Bindemittel werden typischerweise ca. 0,1 Gew.% bis 2 Gew.% Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 0,1 Gew.% bis 1 Gew.%.

Weitere geeignete Additive sind Alkalimetallsilikonate, z.B. Kaliummethyilsilikonat, von denen ca. 0,5 Gew.% bis ca. 15 Gew.%, vorzugsweise ca. 1 Gew.% bis ca. 10 Gew.% und besonders bevorzugt ca. 1 Gew.% bis ca. 5 Gew.% bezogen auf das Bindemittel eingesetzt werden können.

5

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

10

Wasserlösliche organische Additive können in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt werden. Sofern die organischen Additive im Bindemittel löslich sind und darin unzersetzt über mehrere Monate lagerstabil sind, können sie auch im Bindemittel gelöst und so gemeinsam mit diesem dem Formstoff zugegeben werden.

15

Wasserunlösliche Additive können in Form einer Dispersion oder einer Paste verwendet werden. Die Dispersionen oder Pasten enthalten bevorzugt Wasser als flüssiges Medium.

20

Enthält die Formstoffmischung Silane und/oder Alkalimetylsilikonate, so erfolgt deren Zugabe üblicherweise in der Form, dass sie vorab in das Bindemittel eingearbeitet werden. Sie können dem Formstoff aber auch als getrennte Komponente zugegeben werden.

25

Auch anorganische Additive können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formstoffmischungen positiv beeinflussen. So steigern z.B. die in AFS Transactions, Vol. 88, pp 601 – 608 (1980) bzw. Vol 89, pp 47 – 54 (1981) erwähnten Carbonate die Feuchtigkeitsresistenz der Kerne beim Lagern, während die aus WO 2008/046653 (=CA 2666760 A1) bekannten Phosphorverbindungen die thermische Beständigkeit der Kerne erhöhen, sofern es sich um Bindemittel auf der Basis von Wasserglas handelt.

30

Alkaliborate als Bestandteile von Wasserglasbindern werden z.B. in EP 0111398 offenbart.

35

Geeignete anorganische Additive zur Verbesserung der Gussoberfläche auf der Basis von BaSO₄ sind in DE 102012104934.3 beschrieben und können der Formstoffmischung als vollständiger oder zumindest teilweiser Ersatz der weiter oben erwähnten organischen Additive zugegeben werden.

Weitere Details wie die jeweiligen Zugabemengen sind in der DE 102012104934.3 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung der vorliegenden Schutzrechts gemacht.

- 5 Trotz der mit den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die aus diesen Formstoffmischungen hergestellten Kerne nach dem Abguss einen guten Zerfall, insbesondere im Aluminiumguss. Die Verwendung der aus den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen hergestellten Kerne ist jedoch nicht nur auf den Leichtmetallguss beschränkt. Die Gießformen
10 eignen sich generell zum Gießen von Metallen. Solche Metalle sind beispielsweise auch Buntmetalle wie Messing oder Bronzen, sowie Eisenmetalle.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, ohne auf diese beschränkt zu sein.

15

Beispiele:

1. Heißhärtung

- 20 1.1. Festigkeiten und Kerngewichte in Abhängigkeit vom Typ des zugesetzten künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO_2

1.1.1. Herstellung der Formstoffmischungen

- 25 1.1.1.1 Ohne Zugabe von SiO_2

Quarzsand wurde in die Schüssel eines Mischers der Fa. Hobart (Modell HSM 10) eingefüllt. Unter Rühren wurde anschließend das Bindemittel zugegeben und jeweils 1 Minute intensiv mit dem Sand vermischt. Der verwendete Sand, die Art des Bindemittels und die jeweiligen Zugabemengen sind in Tab. 1 aufgeführt.

30

1.1.1.2. Mit Zugabe von SiO_2

Es wurde wie unter 1.1.1.1. verfahren mit dem Unterschied, dass nach der Bindemittelzugabe der Formstoffmischung noch künstlich hergestelltes partikuläres amorphes SiO_2 zugesetzt und dieses ebenfalls 1 Minute untergemischt wurde.

- 35 Der Typ des synthetischen amorphen SiO_2 und die Zugabemengen sind in Tab. 1 aufgeführt.

1.1.2. Herstellung der Prüfkörper

Für die Prüfung der Formstoffmischungen wurden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm hergestellt (sog. Georg-Fischer-Riegel). Ein Teil einer nach 1.1.1. hergestellten Formstoffmischung wurde in den Vorratsbunker einer H 2,5 Hot Box Kernschießmaschine der Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt, deren Formwerkzeug auf 180°C erwärmt war. Der Rest der jeweiligen Formstoffmischung wurde bis zum Wiederauffüllen der Kernschießmaschine zum Schutz vor dem Austrocknen und zur Vermeidung einer vorzeitigen Reaktion mit dem in der Luft vorhandenen CO₂ in einem sorgfältig verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Formstoffmischungen

	Quarzsand H 32 [GT]	Bindemittel [GT]	amorphes SiO ₂ [GT]	
1.1	100	2,0 ^{a)}		nicht erfindungsgemäß
1.2	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{d)}	nicht erfindungsgemäß
1.3	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{f)}	erfindungsgemäß
1.4	100	2,0 ^{b)}		nicht erfindungsgemäß
1.5	100	2,0 ^{b)}	0,5 ^{e)}	nicht erfindungsgemäß
1.6	100	2,0 ^{c)}		nicht erfindungsgemäß
1.7	100	2,0 ^{c)}	0,5 ^{e)}	nicht erfindungsgemäß

a) Alkaliwasserglas; molarer Modul ca. 2,1; Feststoff ca. 35 Gew.%

b) Natriumpolyphosphatlösung; 52 Gew.% (NaPO₃)_n mit n = ca. 25; 48 Gew.% Wasser

c) Gemisch aus 83 Gew.% a) und 17 Gew.% b)

d) Microsilica 971 U (Elkem AS; Herstellungsprozess: Produktion von Silicium/Ferrosilicium)

e) Microsilica weiß GHL DL 971 W (RW Silicium GmbH; Herstellungsprozess: siehe d)

f) Fused Silica FB-3SDC (Denki Kagaku K.K.; Herstellungsprozess: Thermische Behandlung von natürlichem kristallinen SiO₂)

Die Formstoffmischungen wurden mittels Druckluft (5 bar) aus dem Vorratsbunker in das Formwerkzeug eingebracht. Die Verweilzeit im heißen Werkzeug zur Aushärtung der Mischungen betrug 35 Sekunden. Um den Härtungsvorgang zu beschleunigen, wurde während der letzten 20 Sekunden Heißluft (2 bar, 100°C beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet.

Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen. Nach dieser Methode werden die Prüfkörper zur Bestimmung der Kerngewichte hergestellt.

1.1.3. Prüfung der Testkörper

1.1.3.1. Festigkeitsprüfung

Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer 3-Punkt-Biegevorrichtung eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte.

Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema bestimmt:

10 Sekunden nach der Entnahme (Heißfestigkeiten)

ca. 1 Std. nach der Entnahme (Kaltfestigkeiten)

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt

1.1.3.2. Bestimmung des Kerngewichts

Vor der Bestimmung der Kaltfestigkeiten wurden die Georg-Fischer-Riegel auf einer Laborwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 g gewogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Biegefestigkeiten und Kerngewichte

#	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten [N/cm ²]	Kerngewicht [g]	
1.1	90	380	123,2	nicht erfindungsgemäß
1.2	150	480	123,1	nicht erfindungsgemäß
1.3	160	520	128,2	erfindungsgemäß
1.4	10	145	119,7	nicht erfindungsgemäß
1.5	45	160	121,7	nicht erfindungsgemäß
1.6	95	405	122,7	nicht erfindungsgemäß
1.7	145	500	121,1	nicht erfindungsgemäß

Ergebnis:

Aus Tabelle 2 erkennt man, dass die Produktionsweise des künstlich hergestellten amorphen SiO₂ einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Kerne ausübt. Die Kerne, die mit einem anorganischen Bindemittel und dem erfindungsgemäßen SiO₂ hergestellt wurden, weisen höhere Festigkeiten und höhere Kerngewichte auf als die Kerne, die das nicht erfindungsgemäße SiO₂ enthalten.

Patentansprüche

1. Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen und Kernen für die Metallverarbeitung, umfassend mindestens
 - einen feuerfesten Formgrundstoff;
 - ein anorganisches Bindemittel und
 - partikuläres amorphes SiO_2 herstellbar durch Schmelzen von kristallinem Quarz und rasches Wiederabkühlen.
2. Formstoffmischung nach Anspruch 1, wobei das partikuläre amorphe SiO_2 eine BET von größer gleich $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und kleiner gleich $35 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt kleiner gleich $17 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt von kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
3. Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die mittlere durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Partikelgröße (Durchmesser) des partikulären amorphen SiO_2 in der Formstoffmischung zwischen $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ und $10 \text{ }\mu\text{m}$, insbesondere zwischen $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ und $5 \text{ }\mu\text{m}$ und besonders bevorzugt zwischen $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ und $2 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt.
4. Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung das partikuläre amorphe SiO_2 in Mengen von $0,1$ bis $2 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise $0,1$ bis $1,5 \text{ Gew.}\%$, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff enthält und unabhängig hiervon 2 bis $60 \text{ Gew.}\%$, besonders bevorzugt 4 bis $50 \text{ Gew.}\%$ bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, wobei der Feststoffanteil des Bindemittels 25 bis $65 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise von 30 bis $60 \text{ Gew.}\%$, beträgt.
5. Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das eingesetzte partikuläre amorphe SiO_2 einen Wassergehalt von kleiner $10 \text{ Gew.}\%$, insbesondere kleiner $5 \text{ Gew.}\%$ und besonders bevorzugt kleiner $2 \text{ Gew.}\%$ aufweist und unabhängig insbesondere als Pulver eingesetzt wird.
6. Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung maximal $1 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise maximal $0,2 \text{ Gew.}\%$, organische Verbindungen enthält.

7. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei das anorganische Bindemittel zumindest ein wasserlösliches Phosphatglas, ein wasserlösliches Borat und/oder Wasserglas ist und insbesondere ein Wasserglas mit einem molaren Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ von 1,6 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis kleiner 3,5, mit M gleich Lithium, Natrium und/oder Kalium.
8. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung 0,5 bis 5 Gew.% Wasserglas, vorzugsweise 1 bis 3,5 Gew.% Wasserglas enthält, bezogen auf den Formgrundstoff, wobei der Feststoffanteil des Wasserglases 25 bis 65 Gew.%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.%, beträgt.
9. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung weiterhin Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren Mitgliedern der Gruppe der anionischen Tenside, insbesondere solche mit einer Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe, oder insbesondere umfassend Oleylsulfat, Stearylsulfat, Palmitylsulfat, Myristylsulfat, Laurylsulfat, Decylsulfat, Octylsulfat, 2-Ethylhexylsulfat, 2-Ethyl-octylsulfat, 2-Ethyldecylsulfat, Palmitoleylsulfat, Linolylsulfat, Laurylsulfonat, 2-Ethyldecylsulfonat, Palmitylsulfonat, Stearylsulfonat, 2-Ethylstearylsulfonat, Linolylsulfonat, Hexylphosphat, 2-Ethylhexylphosphat, Caprylphosphat, Laurylphosphat, Myristylphosphat, Palmitylphosphat, Palmitoleylphosphat, Oleylphosphat, Stearylphosphat, Poly-(1,2-ethandiyl)-Phenolhydroxiphosphat, Poly-(1,2-ethandiyl)-Stearylphosphat, sowie Poly-(1,2-ethandiyl)-Oleylphosphat.
10. Formstoffmischung nach Anspruch 9, wobei das Tensid bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs in einem Anteil von 0,001 bis 1 Gew. %, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew. % in der Formstoffmischung enthalten ist.
11. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung weiterhin Graphit enthält, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs.
12. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung weiterhin zumindest eine phosphorhaltige Verbindung enthält, vorzugsweise von 0,05 und 1,0 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 und 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs.

13. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei das partikuläre amorphe SiO_2 als Pulver eingesetzt wird, vorzugsweise wasserfrei, abgesehen ggf. von einer etwaigen Feuchte verursacht durch Raumluft.

5

14. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Formstoffmischung ein Härter zugesetzt ist, insbesondere zumindest eine Ester- oder Phosphat-Verbindung.

10

15. Verfahren zur Herstellung von Gießformen oder Kernen umfassend:

- Bereitstellen der Formstoffmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14 oder Bereitstellen der Formstoffmischung durch Zusammenbringen der Komponenten der Ansprüche 1 bis 14,
- Einbringen der Formstoffmischung in eine Form, und
- Aushärten der Formstoffmischung.

15

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in die Form eingebracht wird und die Form ein Formwerkzeug ist und das Formwerkzeug mit einem oder mehreren Gasen durchströmt wird, insbesondere CO_2 .

20

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei die Formstoffmischung zum Aushärten einer Temperatur von zumindest 100°C für unter 5 min ausgesetzt wird.

25

18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die heißausgehärtete Formstoffmischung, insbesondere bei 180°C , in Form eines bei 5 bar geschossenen Georg-Fischer-Prüfriegels von 220 mm x 22,36 x 22,36 mm, der unter Verwendung des partikulären amorphen SiO_2 , ein um 1%, bevorzugt 1,5%, besonders bevorzugt 2,0%, insbesondere bevorzugt 2,5% und ganz besonders bevorzugt 3,0% vergrößertes Kerngewicht aufweist, relativ zu einem Georg-Fischer-Testriegel ebenfalls von 220 mm x 22,36 x 22,36 mm, hergestellt unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Formstoffmischung, aber unter Verwendung von Microsilica 971 U der Firma Elkem anstelle des partikulären amorphen SiO_2 nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

30

35

19.. Form oder Kern herstellbar nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 18.

20. Verwendung der Formstoffmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1
bis 14 für das Gießen von Aluminium, vorzugsweise enthaltend weiterhin Mikro-
5 hohlkugeln insbesondere Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/oder
Borsilikatmikrohohlkugeln.