

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5624320号
(P5624320)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 2 C 1/08 (2006.01)	B 2 2 C 1/08 C
B 2 2 C 9/02 (2006.01)	B 2 2 C 9/02 1 O 3 D
B 2 2 C 9/08 (2006.01)	B 2 2 C 9/08 C
B 2 2 C 1/00 (2006.01)	B 2 2 C 1/00 B
B 2 2 C 1/18 (2006.01)	B 2 2 C 1/00 D
請求項の数 30 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-532736 (P2009-532736)	(73) 特許権者	505211374
(86) (22) 出願日	平成19年10月19日 (2007.10.19)		エイエスケイ ケミカルズ ゲゼルシャフ
(65) 公表番号	特表2010-506731 (P2010-506731A)		ト ミット ベシュレンクテル ハフツン
(43) 公表日	平成22年3月4日 (2010.3.4)		グ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/009110		ドイツ連邦共和国、4 0 7 2 1 ヒルデン
(87) 国際公開番号	W02008/046653		、ライスホルツシュトラッセ 1 6 - 1 8
(87) 国際公開日	平成20年4月24日 (2008.4.24)	(74) 代理人	100064012
審査請求日	平成22年7月7日 (2010.7.7)		弁理士 浜田 治雄
(31) 優先権主張番号	102006049379.6	(72) 発明者	ミュラー、イェンス
(32) 優先日	平成18年10月19日 (2006.10.19)		ドイツ連邦共和国、4 2 7 8 1 ハーン、
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ツェッペリンシュトラッセ 2アー
		(72) 発明者	コッホ、ディーター
			ドイツ連邦共和国、4 0 8 2 2 メットマ
			ン、シュティンテンベルガー シュトラッ
			セ 3 7
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属加工用の鋳型を製造するため燐含有成形材料混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 耐火性の成形基礎材料と；
 - 結合剤としての水ガラスと；
 - 粒子状酸化金属が、200 μmより小さい粒子大を有する合成非晶質二酸化珪素からなり、または、該合成非晶質二酸化珪素を含む、一定割合の粒子状酸化金属と、
 を少なくとも含んでなる金属加工用の鋳型を製造するための成形材料混合物であり、
 前記成形材料混合物に燐含有化合物を固形状で、耐火性の成形基礎材料に対して0.05ないし1.0重量%の比率で添加することを特徴とする成形材料混合物。

【請求項 2】

燐含有化合物が酸化数Ⅴにおいて存在することを特徴とする請求項1記載の成形材料混合物。

【請求項 3】

燐含有化合物は燐酸塩あるいは燐酸であることを特徴とする請求項1または2記載の成形材料混合物。

【請求項 4】

燐含有化合物が有機燐酸塩であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 5】

燐酸塩がアルカリ金属燐酸塩であることを特徴とする請求項3記載の成形材料混合物。

10

20

【請求項 6】

燐含有化合物がオルト燐酸塩、メタ燐酸塩、あるいはポリ燐酸塩である請求項 3 記載の成形材料混合物。

【請求項 7】

有機燐酸塩がアルキル燐酸塩、アリール燐酸塩、あるいは炭水化物含有燐酸塩から成る一群の中から誘導されることを特徴とする請求項 4 記載の成形材料混合物。

【請求項 8】

燐含有化合物は P_2O_5 として計算して 0.5 ないし 90 重量%の燐含有率を有することを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 9】

合成非晶質二酸化珪素は沈殿珪酸および発熱性珪酸からなる一群の中から選択することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の成形材料混合物。

10

【請求項 10】

水ガラスが 1.6 ないし 4.0 の範囲の SiO_2 / M_2O 比率 (M はナトリウムイオンおよび / またはカリウムイオンを示す) を有することを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 11】

水ガラスは 30 ないし 60 重量%の範囲の SiO_2 および M_2O の固形成分含有率を有することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 12】

結合剤が 20 重量%未満の比率で成形材料混合物中に含まれることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の成形材料混合物。

20

【請求項 13】

合成非晶質二酸化珪素は結合剤に対して 2 ないし 60 重量%の比率で含まれることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 14】

成形基礎材料が少なくとも一定比率の直径が 5 ないし 500 μm の微細中空球体を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 15】

直径が 5 ないし 500 μm の微細中空球体が珪酸アルミニウム微細中空球体および / またはガラス微細中空球体であることを特徴とする請求項 14 記載の成形材料混合物。

30

【請求項 16】

成形基礎材料が少なくとも一定比率のガラス顆粒、ガラスビーズ、および / または球状のセラミック成形体を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 17】

成形基礎材料が少なくとも一定比率のムライト、クロム酸砂、および / またはカンラン石を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 16 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 18】

成形材料混合物に酸化性の金属と酸化剤を添加することを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれかに記載の成形材料混合物。

40

【請求項 19】

成形材料混合物が一定比率のフレーク状の潤滑剤を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 20】

フレーク状の潤滑剤は黒鉛、硫化モリブデン、タルク、および / または葉蠟石から選択することを特徴とする請求項 19 記載の成形材料混合物。

【請求項 21】

成形材料混合物が室温において固形の少なくとも 1 種類の有機添加剤を一定比率で含むことを特徴とする請求項 1 ないし 20 のいずれかに記載の成形材料混合物。

50

【請求項 2 2】

成形材料混合物が少なくとも 1 種類のシランあるいはシロキサンを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 2 1 のいずれかに記載の成形材料混合物。

【請求項 2 3】

- 請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載の成形材料混合物を生成し；
 - 前記成形材料混合物を塑形し；
 - 前記塑形された成形材料混合物を加熱することによってその塑形された成形材料混合物を硬化させそれによって硬化した鋳型を形成する、
- 各ステップからなる金属加工用の鋳型の製造方法。

【請求項 2 4】

- 耐火性の成形基礎材料を用意し；
 - 前記耐火性の成形基礎材料に少なくとも合成非晶質二酸化珪素と燐含有化合物を含んでなる固形の成分を付加して各成分を乾燥混合によって混合し；
 - 前記の乾燥混合物に少なくとも水ガラスを含んでなる液体成分を添加する、
- ことによって成形材料混合物を製造することを特徴とする請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 5】

成形材料混合物を 1 0 0 ないし 3 0 0 の温度に加熱することを特徴とする請求項 2 3 または 2 4 記載の方法。

【請求項 2 6】

硬化のために塑形された成形材料混合物に熱風を吹き付けることを特徴とする請求項 2 3 ないし 2 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 7】

成形材料混合物の加熱をマイクロ波の作用によって促進することを特徴とする請求項 2 3 ないし 2 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 8】

鋳型がフィーダであることを特徴とする請求項 2 3 ないし 2 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 9】

請求項 2 3 ないし 2 8 のいずれかに記載の方法によって製造される鋳型。

【請求項 3 0】

金属鋳造における請求項 2 9 記載の鋳型の適用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

この発明は、流動性かつ耐火性の成形基礎材料と水ガラスペースの結合剤と二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、および酸化亜鉛の一群の中から選択される一定割合の粒子状酸化金属を少なくとも含んでなる、金属加工用の鋳型を製造するための成形材料混合物に関する。本発明はさらに、前記の成形材料混合物を使用した金属加工用の鋳型の製造方法、ならびにその方法によって製造される鋳型に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

金属部材を製造するための鋳型は主に 2 つの実施形態で製造される。第 1 のグループはいわゆる中子あるいは型部材を形成するものである。それらから鋳型が構成され、それは実質的に製造される鋳造品の雌型を形成する。第 2 のグループは中空部、いわゆるフィーダを形成するものであり、それらが補償リザーバとして機能する。それらは液体状の金属を収容するが、その際に適宜な措置によってその金属が雌型を形成する鋳型内に存在している金属よりも長らく液体相に留まるように処理される。雌型内で金属が硬化すると、金属の硬化の際に生じる容積収縮を補償するために補償リザーバから液体金属が追加流入する。

【0 0 0 3】

鋳型は例えば珪砂等の耐火性の材料からなり、その粒子は鋳型の十分な機械的強度を確保するために鋳型の塑形後に適宜な結合剤によって結合される。すなわち鋳型の製造のために耐火性の適宜な結合剤で処理した成形基礎材料を使用する。その耐火性の成形基礎材料は適宜な中空体内に充填してそこで圧縮し得るよう流動性の形態であれば好適である。結合剤によって成形基礎材料の粒子間に固定的な結合力が形成され、それによって鋳型が所要の機械的安定性を保持する。

【 0 0 0 4 】

鋳型は多様な要件を満たす必要がある。まず鋳造工程に際して金属溶湯を 1 つあるいは複数の鋳型（部材）から形成された中空部内に収容するために当然十分な安定性と耐熱性を有する必要がある。硬化工程が開始した後は中空部の壁に沿って形成される凝固金属層によって鋳型の機械的安定性が保持される。ここで金属から放出された熱の影響によって、機械的強度すなわち耐火性材料の個々の粒子間の結合力を喪失するような方式で鋳型の材料が分解される必要がある。このことは例えば熱作用によって結合剤が分解されることによって達成される。冷却後に硬化した鋳造品を振動させ、その際に理想的には鋳型の材料が再び金型の中空部から流出し得るような微細な砂に分解される。

【 0 0 0 5 】

鋳型を形成するために有機あるいは無機のいずれの結合剤を使用することもでき、その硬化はいずれも低温あるいは高温の方式で実施することができる。その際低温方式とは実質的に鋳型を加熱せずに室温で実施する方式を呼ぶ。その場合大抵硬化は化学反応によって実施され、例えば硬化する成形体を介してガスあるいは触媒を通流させることによって開始される。高温方式においては、例えば結合剤中に含有される溶媒を排出させるかあるいは結合剤を例えば架橋結合によって硬化させる化学反応を開始するために成形材料混合物を塑形した後に十分に高い温度に加熱する。

【 0 0 0 6 】

今日において鋳型を製造するために硬化反応がガス状の触媒によって加速されるかあるいはガス状の硬化剤による反応によって硬化される有機結合剤が頻繁に使用されている。この方法は“コールドボックス”法と呼ばれている。

【 0 0 0 7 】

有機結合剤を使用する鋳型の製造の一例がいわゆるアシュランドコールドボックス法である。これは二成分システムである。第 1 の成分はポリオール、大抵はフェノール樹脂の溶液からなる。第 2 の成分はポリイソシアネートの溶液からなる。米国特許第 3 4 0 9 5 7 9 号 A 明細書によれば、塑形の後に成形基礎材料と結合剤の混合物を介してガス状の第三アミンを通流させることによってポリウレタン結合剤の両方の成分を反応させる。ポリウレタン結合剤の硬化反応は重付加反応、すなわち水等の副生成物の分離を伴わない反応に係る。このコールドボックス法のその他の利点には良好な生産性、鋳型の寸法精度、さらに鋳型の強度、成形基礎材料と結合剤からなる混合物の処理時間等の技術的特性が良好であることが含まれる。

【 0 0 0 8 】

高温硬化性の有機方式には、フェノールおよびフラン樹脂に基づいたホットボックス法、フラン樹脂に基づいたウォームボックス法、フェノールノボラック樹脂に基づいたクローニング法が属する。ホットボックス法およびウォームボックス法においては液状の樹脂が高められた温度において初めて能動化する潜在性の硬化剤と共に成形材料混合物に加工される。クローニング法においては珪砂、クロム酸砂、ジルコニウム砂等の成形基礎材料を約 1 0 0 ないし 1 6 0 の温度で（その温度で液体状の）フェノールノボラック樹脂によって被覆する。後の硬化のための作用物質として、ヘキサメチレンテトラミンが添加される。上述の高温硬化方式においては塑形および硬化が 3 0 0 の温度まで加熱可能な器具内で実施される。

【 0 0 0 9 】

硬化メカニズムに関わらず全ての有機システムは金属溶湯を鋳型に充填する際に熱分解されその際に例えばベンゾール、トルエン、キシロール、フェノール、ホルムアルデヒド

10

20

30

40

50

、およびより高次元で一部は識別不能なクラック生成物を放出し得る点において共通である。多様な措置によってそれらの放出を最少化することは可能であるが、完全に防止することは有機結合剤において不可能である。また、例えばレゾール - CO₂ 法において使用される結合剤のように一定割合で有機化合物を含んでいる無機 - 有機ハイブリッドシステムにおいても、前記のような金属の注入に際して有害な放出物が発生する。

【 0 0 1 0 】

鑄造工程中の分解生成物の放出を防止するためには、無機材料に基づいているかあるいは最大でも極めて微量な有機化合物しか含んでいない結合剤を使用する必要がある。その種の結合剤システムは既に長く知られている。ガスの導入によって硬化することができる結合剤システムが開発されている。その種のシステムは例えば英国特許第 7 8 2 2 0 5 号明細書に記載されており、それによれば CO₂ の導入によって硬化させることができるアルカリ性水ガラスが結合剤として使用される。独国特許第 1 9 9 2 5 1 6 7 号明細書にはアルカリ珪酸塩を結合剤として含んでいる発熱性のフィード材料が記載されている。さらに、室温中で自己硬化する結合剤システムが開発されている。その種のシステムは燐酸および酸化金属に基づいており、例えば米国特許第 5 5 8 2 2 3 2 号明細書に記載されている。さらに、例えば加熱器具内において高温硬化する無機結合剤システムも知られている。その種の高温硬化性の結合剤システムは例えば米国特許第 5 4 7 4 6 0 6 号明細書によって知られており、それによればアルカリ性水ガラスと珪酸アルミニウムからなる結合剤システムが記載されている。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、無機結合剤は有機結合剤に対して難点も有している。例えば水ガラスを結合剤として製造した鑄型は比較的低い強度を有する。このことは特に鑄型を器具から取り出す際に鑄型が破損し易いため問題となる。この時点における良好な強度は複雑かつ薄壁状の成形部材の製造ならびにその取扱いのために極めて重要である。強度が低い理由は第 1 に鑄型が結合剤からの残留水分をなお含有しているためである。高温で閉鎖された器具内における長い滞留時間によっても水蒸気を十分に放出し得ないため限定的にしか改善されない。可能な限り完全な鑄型の乾燥を達成するために、国際公開第 9 8 / 0 6 5 2 2 号パンフレットにより、塑形後に安定形状でかつ移動可能な外殻部が形成されるまで成形材料混合物を温度調節された中子型内に滞留させることが提案されている。中子型を開放した後型部材を取り出してマイクロ波の作用によって完全に乾燥させる。しかしながらこの追加的な乾燥は手間を要し鑄型の製造時間を延長させるとともに、エネルギーコストを増加させるばかりでなく製造プロセス全体の費用を上昇させる。

【 0 0 1 2 】

既知の無機結合剤のさらに別の難点は、それによって製造された鑄型の高湿度に対しての低い耐久性である。従って有機結合剤の場合に一般的である成形部材の長期間の保管が必ずしも可能でなくなる。

【 0 0 1 3 】

欧州特許第 1 1 2 2 0 0 2 号明細書には金属鑄造用の鑄型の製造に適した方法が記載されている。結合剤を製造するためにアルカリ水酸化物、特に苛性ソーダをアルカリの存在下でメタレートを形成し得るような粒子状の酸化金属と混合する。粒子の縁部上にメタレートの層が形成された後その粒子を乾燥させる。粒子の核内には酸化金属が転化されていない部分が残留する。酸化金属としては分散性の二酸化珪素または微粒子状の酸化チタンあるいは酸化亜鉛を使用することが好適である。

【 0 0 1 4 】

国際公開第 9 4 / 1 4 5 5 5 号パンフレットには、耐火性の成形基礎材料の他に燐酸塩あるいは硼酸塩ガラスをからなる結合剤を含んでいて鑄型の製造に適した成形材料混合物が記載されており、この混合物はさらに微細粒子状の耐火性材料を含んでいる。耐火性の材料としては例えば二酸化珪素を使用することもできる。

【 0 0 1 5 】

欧州特許出願公開第 1 0 9 5 7 1 9 号 A 2 明細書には、中子を製造するための鑄物砂の

結合剤システムが記載されている。この結合剤システムは水ガラスに基づいていて水性のアルカリ珪酸塩溶液と例えば水酸化ナトリウム等の吸湿性の塩基から形成され、それが1：4ないし1：6の割合で添加される。この水ガラスは2．5ないし3．5の $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ 比率と20ないし40%の固形成分含有率を有する。複雑な中子形状でも充填可能な流動性の成形材料混合物を生成した吸湿特性を調節するために、この結合剤システムはさらにシリコン油等の250以上の沸点を有する界面活性物質を含んでいる。この結合剤システムを珪砂等の適宜な耐火性物質と混合し、その後コアシュータ装置によって中子型内に注入することができる。成形材料混合物の硬化は依然として含有されている水分の除去によって実施される。鋳型の乾燥あるいは硬化は、マイクロ波の作用によって実施することもできる。

10

【0016】

鋳型のより高い初期強度、空気湿度に対してのより高い耐久性、ならびに鋳造に際してより良好な鋳造品の表面品質を達成するために、国際公開第2006/024540号A2パンフレットにおいて耐火性の成形基礎材料と並んで水ガラスに基づいた結合剤を含んだ成形材料混合物が提案されている。その成形材料混合物に一定比率の粒子状の酸化金属が添加される。粒子状の酸化金属としては沈殿珪酸あるいは発熱性珪酸を使用することが好適である。

【0017】

欧州特許出願公開第0796681号A2明細書には、溶解した形態で珪酸塩および磷酸塩を含んだ鋳型製造用の無機結合剤が記載されている。磷酸塩としては $(\text{PO}_3)_n$ の一般式からなるポリ磷酸塩を使用することが好適であり、ここでnは平均鎖長を示し3ないし32の数値となり得る。この結合剤を耐火性の成形基礎材料と混合し、その後鋳型に成形する。鋳型の硬化は空気を貫流させながら型を約120の温度に加熱することによって実施される。この方式によって製造される試験型は型の取り出し後の高い高温強度とともに高い低温強度も示す。しかしながら、技術的に安定した量産を保証できる程の初期強度を示さないことが問題点である。また、特に高い温度負荷がかかる型部材における500を超える温度での使用のための温度耐久性も不十分である。

20

【0018】

前述した鋳造に際して発生する有害な放出物の問題のため複雑な形状を有する鋳型の製造に際しても有機結合剤を無機結合剤によって代替することが試みられている。しかしながら、極めて薄壁状の部分を含んだ鋳型を製造すると、鋳造工程にしばしばその薄壁状の部位の変形が観察される。そのことが、後処理によって修正することが不可能な程の鋳造品の寸法誤差の原因となり得る。従ってその鋳造品は利用不可能となる。鋳型の薄壁状の部位には鋳造に際して壁厚な部位と比べてより強度に温度負荷がかかり、従ってより迅速に変形する傾向がある。この問題は、約650ないし750で行う鉄あるいは鋼鉄鋳造に比べて比較的低い温度が一般的であるアルミニウム鋳造でさえも発生する。特に問題なことは、鋳型への注入に際して温度的に強度に負荷がかかった薄壁状の部位に金属溶湯が傾斜角をもって当接し金属静力学的な圧力によってその薄壁状の部位に高い機械的圧力が作用する場合である。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】米国特許第3409579号A明細書

【特許文献2】英国特許第782205号明細書

【特許文献3】独国特許第19925167号明細書

【特許文献4】米国特許第5582232号明細書

【特許文献5】米国特許第5474606号明細書

【特許文献6】国際公開第98/06522号パンフレット

【特許文献7】欧州特許第1122002号明細書

【特許文献8】国際公開第94/14555号パンフレット

50

【特許文献 9】欧州特許出願公開第 1 0 9 5 7 1 9 号 A 2 明細書

【特許文献 1 0】国際公開第 2 0 0 6 / 0 2 4 5 4 0 号 A 2 パンフレット

【特許文献 1 1】欧州特許出願公開第 0 7 9 6 6 8 1 号 A 2 明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 0 】

従って本発明の課題は、耐火性の成形基礎材料と水ガラスペースの結合剤システムを少なくとも含む成形材料混合物であって、さらにその成形材料混合物が二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、および酸化亜鉛の一群の中から選択される一定割合の粒子状酸化金属を含んでなり、薄壁状の部位を含んだ鋳型の製造を可能にするとともに金属鋳造に際して前記の薄壁状の部位に変形が生じない、金属加工用の鋳型を製造するための成形材料混合物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

前記の課題は本発明に従って請求項 1 の特徴を有する成形材料混合物によって解決される。本発明に係る成形材料混合物の好適な追加構成が従属請求項の対象である。

【 0 0 2 2 】

意外なことに、燐含有化合物の添加によって金属鋳造に際して変形が生じないような薄壁状の部位をも実現できる程に鋳型の強度を向上できることが判明した。このことは、鋳造に際して金属溶湯が角度をもって鋳型の薄壁状の部位の表面に当接しそのため高い機械的圧力が鋳型の薄壁状の部位に作用する場合でも有効である。従って無機結合剤を使用して極めて複雑な形状を有する鋳型を製造することができ、その結果この利用分野において有機結合剤の使用を放棄することもできる。

20

【 0 0 2 3 】

本発明に係る金属加工用の鋳型を製造するための成形材料混合物は少なくとも：

- 耐火性の成形基礎材料と；
- 水ガラスに基づいた結合剤システムと；
- 二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、および酸化亜鉛の一群の中から選択される一定割合の粒子状酸化金属、

を含む。

30

【 0 0 2 4 】

本発明によれば成形材料混合物が追加的な成分として燐含有化合物を含む。

【 0 0 2 5 】

耐火性の成形基礎材料としては鋳型の製造において一般的な材料を使用することができる。耐火性の成形基礎材料は金属鋳造に際して一般的な全温度において十分な形状安定性を有する必要がある。従って好適な耐火性の成形基礎材料は高い融点を有することを特徴とする。その耐火性の成形基礎材料の融点は 7 0 0 超、特に 8 0 0 超、さらに好適には 9 0 0 超、特に好適には 1 0 0 0 超となる。耐火性の成形基礎材料として例えば珪砂、あるいはジルコニウム砂が適している。さらに耐火粘土繊維等の繊維状の耐火性成形基礎材料も適している。その他の好適な耐火性の成形基礎材料は例えばカンラン石、クロム鉍砂、パーミキュライトである。

40

【 0 0 2 6 】

さらに、耐火性の成形基礎材料として例えば珪酸アルミニウム中空球体（いわゆる微小球）、ガラスビーズ、ガラス顆粒、または“セラビーズ（ T^M ）”あるいは“カルボアクキャスト（ T^M ）”の商品名で知られている球状のセラミック成形基礎材料等の人工の耐火性成形基礎材料を使用することもできる。これらの人工の耐火性成形基礎材料は合成によって製造されるかあるいは例えば工業プロセスの廃棄物として発生するものである。球状のセラミック成形基礎材料は、例えばムライト、コランダム、 β -クリストバライト等の鉍物を異なった割合で含有する。それらは主要な成分として酸化アルミニウムおよび二酸化珪素を含む。典型的な組成において例えば Al_2O_3 と SiO_2 が略同じ割合で含ま

50

れる。加えて TiO_2 、 Fe_2O_3 等のその他の成分を10%未満の割合で含むことができる。球状の耐火性成形基礎材料の直径は1000 μm 未満、特に600 μm 未満であれば好適である。例えばムライト($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ 、 $x=2$ ないし3、 $y=1$ ないし2；理想的な化学式は： Al_2SiO_5)等の合成によって製造された耐火性成形基礎材料も好適である。人工の成形基礎材料は天然の素材に基づくものではなく、例えば珪酸アルミニウム微細中空球体、ガラスビーズ、または球状のセラミック成形基礎材料を製造する際と同様に特殊な塑形処理を施すこともできる。珪酸アルミニウム微細中空球体は例えば化石燃料あるいはその他の可燃性材料の燃焼に際して発生し、燃焼に際して発生する灰から分離される。人工の耐火性成形基礎材料からなる微細中空球体は低い比重を特徴とする。これはその人工の耐火性成形基礎材料の気体が含まれた細孔を有する構造に起因するものである。その細孔は開孔あるいは閉鎖孔であり得る。閉鎖孔状の人工の耐火性成形基礎材料を使用することが好適である。開孔状の人工の耐火性成形基礎材料を使用する場合は水ガラスに基づいた結合剤の一部が細孔内に吸収され結合作用を発揮できなくなる。

10

【0027】

一実施形態によれば人工の成形基礎材料としてガラス材料が使用される。それは特にガラス球体あるいはガラス顆粒として使用される。ガラスとしては汎用のガラスを使用することができ、その際高い融点を有するガラスが好適である。例えばカレットから製造されるガラスビーズおよび/またはガラス顆粒が好適である。硼酸ガラスも適している。その種のガラスの組成の例を次の表に示す。

20

【0028】

【表1】

表：ガラスの組成

成分	カレット	硼酸ガラス
SiO_2	50－80%	50－80%
Al_2O_3	0－15%	0－15%
Fe_2O_3	<2%	<2%
$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	0－25%	0－25%
$\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$	5－25%	1－10%
B_2O_3		<15%
その他	<10%	<10%

30

M^{II} ：アルカリ土類金属、例えばMg, Ca, Ba

M^{I} ：アルカリ金属、例えばNa, K

【0029】

しかしながら、表に示されたガラスの他にも上記の化合物の含有率が上記以外の範囲にあるその他のガラスを使用することもできる。また、上記の酸化物と並んでその他の元素あるいはその酸化物を含んだ特殊ガラスを使用することもできる。

【0030】

ガラス球体の直径は1ないし1000 μm 、特に5ないし500 μm 、特に好適には10ないし400 μm である。

40

【0031】

耐火性の成形基礎材料の一部のみをガラス材料によって形成することが好適である。耐火性の成形基礎材料中のガラス材料の比率は35重量%未満、特に25重量%未満、特に好適には15重量%未満に選定する。

【0032】

アルミニウムの鑄造試験によって、特にガラスビーズ、ガラス顆粒あるいはガラス微小球等の人工の成形基礎材料を使用する場合純粋な珪砂を使用する場合に比べてより少ない鑄物砂が鑄造後に金属表面に付着して残留することが判明した。従ってその種のガラス材

50

料に基づいた人工の成形基礎材料の使用によって平滑な鑄造表面の形成が可能になり、その結果手間がかかる噴射仕上げによる後処理が不要になるか、少なくとも大幅に省略可能になる。

【 0 0 3 3 】

前述した平滑な鑄造表面を形成する効果を達成するために、耐火性の成形基礎材料中のガラス材料の比率を 0 . 5 重量 % 超、特に 1 重量 % 超、さらに好適には 1 . 5 重量 % 超、特に好適には 2 重量 % 超に選定する。

【 0 0 3 4 】

耐火性の成形基礎材料の全量を人工の耐火性成形基礎材料から形成することは不要である。耐火性の成形基礎材料の全量に対する人工の成形基礎材料の比率は少なくとも約 3 重量 %、特に少なくとも 5 重量 %、さらに好適には少なくとも 1 0 重量 %、さらに好適には少なくとも約 1 5 重量 %、特に好適には少なくとも約 2 0 重量 % である。耐火性の成形基礎材料は流動性の形態を有することが好適であり、それによって本発明に係る成形材料混合物を一般的なコアシュータ内で加工することができる。

【 0 0 3 5 】

コスト上の理由から人工の耐火性成形基礎材料の比率は低く抑制される。耐火性の成形基礎材料中の人工の耐火性成形基礎材料の比率は 8 0 重量 % 未満、特に 7 5 重量 % 未満、特に好適には 6 5 重量 % 未満である。

【 0 0 3 6 】

別の成分として本発明に係る成形材料混合物は水ガラスに基づいた結合剤を含む。水ガラスとしては従来から結合剤として成形材料混合物中に使用されている一般的な水ガラスを使用することができる。その水ガラスは溶解されたナトリウム珪酸あるいはカリウム珪酸塩を含み、ガラス状のカリウムあるいはナトリウム珪酸塩を水中に溶解することによって製造することができる。水ガラスは 1 . 6 ないし 4 . 0、特に 2 . 0 ないし 3 . 5 の範囲の $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ 比率を有することが好適であり、ここで M はナトリウムおよび / またはカリウムを示す。水ガラスは 3 0 ないし 6 0 重量 % の範囲の固形成分含有率を有することが好適である。その固形成分含有率は水ガラス中に含まれている SiO_2 および M_2O の分量に対するものである。

【 0 0 3 7 】

さらに、成形材料混合物は二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、および酸化亜鉛の一群の中から選択される一定割合の粒子状酸化金属を含む。その粒子状酸化金属の平均一次粒子大は 0 . 1 0 μm ないし 1 μm となる。しかしながら一次粒子の凝集のため酸化金属の粒子大は 3 0 0 μm 未満、特に 2 0 0 μm 未満、特に好適には 1 0 0 μm 未満となる。その粒子大は 5 ないし 9 0 μm 、特に 1 0 ないし 8 0 μm 、特に好適には 1 5 ないし 5 0 μm の範囲となる。粒子大は例えば篩分析によって判定することができる。6 3 μm のメッシュ幅の篩状の篩残留分が 1 0 重量 % 未満、特に 8 重量 % 未満であれば極めて好適である。

【 0 0 3 8 】

粒子状酸化金属として二酸化珪素を使用することが極めて好適であり、その際合成製造された非晶質の二酸化珪素が極めて好適である。

【 0 0 3 9 】

粒子状酸化金属として沈殿珪酸および / または発熱性珪酸を使用すれば好適である。沈殿珪酸は水性のアルカリ珪酸塩溶液と鉱酸との反応によって得られる。その際に発生する沈殿物を分離、乾燥、および破碎する。発熱性の珪酸としては高温においてガス相からの凝結によって得られる珪酸が理解される。発熱性の珪酸の製造は、例えば四塩化珪素の燃焼加水分解によって、またはアーク炉内において珪砂をコークスあるいは無煙炭によって一酸化珪素ガスに還元しその後二酸化珪素に酸化させることによって実施することができる。アーク炉法によって製造された発熱性の珪酸はさらに炭素を含むことが可能である。沈殿珪酸および発熱性の珪酸も本発明に係る成形材料混合物に対して好適である。それらの珪酸を以後 “ 合成非晶質二酸化珪素 ” と呼称する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

発明者等は、強アルカリの水ガラスが合成製造された非晶質の二酸化珪素の表面上に存在するシラノール基と反応することができ、水の蒸発に際して二酸化珪素と固形になった水ガラスとの間に強固な結合が形成されると想定している。

【 0 0 4 1 】

本発明に係る成形材料混合物は主要な成分として燐含有化合物を追加的に含んでいる。その際有機および無機のいずれの燐化合物を使用することも可能である。さらに金属鑄造に際して有害な副作用が発生しないように燐が特に酸化数Ⅴの燐含有化合物中に存在すれば好適である。

【 0 0 4 2 】

10

その際燐含有化合物は燐酸塩あるいは燐酸化物の形態で存在することが好適である。その際燐酸塩はアルカリあるいはアルカリ土類金属燐酸塩として存在することができ、中でもアルカリ金属燐酸塩、特にナトリウム塩が好適である。勿論、燐酸アンモニウムあるいはその他の金属イオンの燐酸塩を使用することもできる。しかしながら、前述の好適であるとされたアルカリ金属燐酸塩、ならびに場合によってアルカリ土類は容易に取得でき、任意の分量で低コストに入手可能である。多価、特に三価の金属イオンの燐酸塩は好ましくない。その種の多価、特に三価の金属イオンの燐酸塩を使用すると成形材料混合物の加工時間が短縮されることが観察された。

【 0 0 4 3 】

成形材料混合物の燐含有混合物が燐酸化物の形態で使用される場合、その燐酸化物が五酸化燐の形態で存在することが好適である。しかしながら、三酸化燐あるいは四酸化燐を使用することも可能である。

20

【 0 0 4 4 】

別の実施形態によれば、成形材料混合物に燐含有化合物をフルオロ燐酸の塩の形態で添加することができる。その際モノフルオロ燐酸の塩とすれば極めて好適である。ナトリウム塩が特に好適である。

【 0 0 4 5 】

好適な一実施形態によれば、成形材料混合物に燐含有化合物として有機燐酸塩が添加される。その際アルキル燐酸塩あるいはアリール燐酸塩が好適である。その際アルキル基は1ないし10個の炭素原子を含むことが好適であり、直鎖あるいは枝分れ鎖のいずれでもあり得る。アリール基は6ないし18個の炭素原子を含むことが好適であり、そのアリール基はアルキル基によって置換することもできる。グルコース、セルロース、あるいは澱粉等のモノマーあるいはポリマー炭水化物から誘導される燐酸塩化合物が特に好適である。添加剤としての燐含有有機成分の使用は2つの観点において好適である。第1に燐成分によって所要の鑄型の耐熱性を達成することができ、他方有機成分によって鑄造品の表面品質に良好な影響が与えられる。

30

【 0 0 4 6 】

燐酸塩としてはオルト燐酸塩ならびにポリ燐酸塩、ピロ燐酸塩あるいはメタ燐酸塩のいずれを使用することもできる。燐酸塩は例えば適宜な酸を例えばNaOH等のアルカリ金属塩基または場合によってアルカリ土類金属塩基等の適宜な塩基で中和することによって製造することができ、その際必ずしも燐酸塩の全ての負の電荷が金属イオンによって中和される必要はない。その際金属燐酸塩および燐酸水素金属ならびに二水素燐酸金属のいずれを使用することもでき、例えば Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、および NaH_2PO_4 を使用することができる。同様に無水の燐酸塩および水化燐酸塩のいずれを使用することもできる。燐酸塩は結晶質あるいは非晶質のいずれの形態で成形材料混合物に添加することができる。

40

【 0 0 4 7 】

ポリ燐酸塩としては特に2個以上の燐原子を含んだ直線状燐酸塩が理解され、その際燐原子はいずれも酸素架橋を介して結合されている。ポリ燐酸塩は脱水しながらオルト燐酸塩イオンを凝縮することによって生成され、従っていずれも角部で結合されている PO_4

50

四面体の直鎖が得られる。ポリリン酸塩は $(O(P O_3)_n)^{(n+2)-}$ の一般式を有し、その際 n は鎖長に相当する。ポリリン酸塩は数百個までの $P O_4$ 四面体を含むことができる。しかしながら、短い鎖長を有するポリリン酸塩を使用することが好適である。 n は 2 ないし 10、特に 5 ないし 50 の数値を有することが好適である。しかしながらより高レベルに凝縮されたポリリン酸塩を使用することもでき、すなわち $P O_4$ 四面体が 2 個より多い角部を介して互いに結合され従って二次元あるいは三次元の重合を示すポリリン酸塩を使用することができる。

【0048】

メタリン酸塩としてはいずれも角部で結合された $P O_4$ 四面体から形成された循環構造が理解される。メタリン酸塩は $((P O_3)_n)^{n-}$ の一般式を有し、その際 n は少なくとも 3 となる。 n は 3 ないし 10 の数値を有することが好適である。

10

【0049】

単一のリン酸塩ならびに異なったリン酸塩および/または酸化リンの組み合わせのいずれを使用することも可能である。

【0050】

耐火性の成形基礎材料に対するリン含有化合物の好適な比率は 0.05 ないし 1.0 重量% である。0.05 重量% 未満の比率の場合は鋳型の形状安定性に対する顕著な影響は確認されない。リン酸塩の含有率が 1.0 重量% を超えると鋳型の耐熱強度が低下する。リン含有化合物の比率は 0.10 ないし 0.5 重量% に選定することが好適である。リン含有化合物は $P_2 O_5$ として計算して 0.5 ないし 90 重量% のリンを含むことが好適である。無機リン化合物が使用される場合、それが $P_2 O_5$ として計算して 40 ないし 90 重量%、特に 50 ないし 80 重量% のリンを含むことが好適である。有機リン化合物を使用する場合、それが $P_2 O_5$ として計算して 0.5 ないし 30 重量%、特に 1 ないし 20 重量% のリンを含むことが好適である。

20

【0051】

リン含有化合物は勿論固形あるいは溶解された形態のいずれにおいて成形材料混合物に添加することも可能である。リン含有化合物は固形材料として成形材料混合物に添加することが好適である。リン含有化合物を溶解された形態で添加する場合、水を溶媒とすることが好適である。

【0052】

鋳型を製造するための成形材料混合物へのリン含有化合物の添加の別の利点として、型部材が金属鋳造後に極めて良好な破砕性を示すことが判明した。このことは、特にアルミニウム等の軽金属である低い鋳造温度を必要とする金属に該当する。しかしながら、鉄鋳造に際しても改善された鋳型の破砕が確認された。鉄鋳造に際しては 1200 超の高い温度が鋳型に作用し、従って鋳型のガラス化ならびに破砕性の劣化の危険性が高まる。

30

【0053】

発明者等によって実施された鋳型の安定性と破砕性の実験において、酸化鉄も可能な添加剤として考慮された。成形材料混合物への酸化鉄の添加に際しても金属鋳造に際しての鋳型の安定性の改善が確認される。従って酸化鉄の添加によって薄壁状の鋳型の部位の安定性の改善も可能である。しかしながら酸化鉄の添加は、リン含有化合物の添加に際して観察される金属鋳造、特に鉄鋳造後の鋳型の破砕性の改善には影響を及ぼさない。

40

【0054】

本発明に係る成形材料混合物は少なくとも上述の各成分の強力な混合からなる。その際耐火性の成形基礎材料の粒子が結合剤層によって被覆されることが好適である。結合剤中に含まれている水分(結合剤の重量に対して 40 ないし 70 重量%)の蒸発によって耐火性の成形基礎材料の粒子間に固定的な結合を形成することができる。

【0055】

結合剤、すなわち水ガラスと粒子状の酸化金属、特に合成非晶質二酸化珪素ならびに炭水化物が成形材料混合物内に 20 重量% 未満の比率で含まれていれば好適である。その結合剤の比率は結合剤の固形成分に関するものである。例えば珪砂等の中実の耐火性成形基

50

礎材料を使用する場合、結合剤が 10 重量 % 未満、特に 8 重量 % 未満、特に好適には 5 重量 % 未満の比率で含まれることが好適である。例えば前述した微細中空球体等の低い密度を有する耐火性の成形基礎材料を使用する場合、結合剤の比率が適宜に上昇する。

【 0 0 5 6 】

粒子状の酸化金属、特に合成非晶質二酸化珪素は、結合剤の総重量に対して2ないし80重量%、特に3ないし60重量%、特に好適には4ないし50重量%の比率で含まれる。

【 0 0 5 7 】

水ガラスと粒子状の酸化金属、特に合成非晶質二酸化珪素の比率は広範囲に変動することができる。そのことによって、非晶質二酸化珪素を含まない水ガラス結合剤に比べて、鑄型の最終強度、すなわち冷却後の鑄型の強度に著しい影響を与えることなく、鑄型の初期強度、すなわち高温の器具（成形型）から取り出した直後の強度と湿度耐久性を改善する利点が得られる。このことは特に軽金属鑄造に際して極めて有効である。一方において、鑄型を製造後に問題なく搬送した他の鑄型と重ね合わせることができるよう高い初期強度が望まれる。他方では、鑄造後の結合剤分解の難易性を防止するために硬化後の最終強度が過度に高いものであってはならず、すなわち鑄造後に成形材料混合物を問題なく鑄物の中空部から取り出し可能であることが好適である。

【 0 0 5 8 】

本発明の一実施形態によれば本発明に係る成形材料混合物内に含まれている成形基礎材料が少なくとも一定比率の微細中空球体を含む。微細中空球体の直径は通常5ないし500 μm の範囲、特に10ないし350 μm の範囲となり、外殻の厚みは通常微細中空球体の直径の5ないし15%の範囲となる。その微細中空球体は極めて低い比重を有し、従って微細中空球体を使用して製造された鋳型は低い重量を有する。特に微細中空球体の隔離作用が好適である。従って微細中空球体は、特に高い隔離作用を有する必要がある場合に鋳型の製造に使用される。その種の鋳型は例えば冒頭に述べた補償リザーバとして機能し金属溶湯を収容するフィーダであり、その際に金属は空洞部に充填された金属が硬化するまでの間液状に保持される必要がある。微細中空球体を含んだ鋳型の別の適用分野は、例えば完成した鋳物の特に薄壁状の部位に相当する鋳型の部位である。微細中空球体の隔離効果によって薄壁状の部位内において金属が拙速に硬化して鋳型内の流路を閉塞させることが無いことが保証される。

【 0 0 5 9 】

微細中空球体を使用する場合、その微細中空球体の低い密度のため結合剤を20重量%未満、特に10ないし18重量%の範囲の比率で使用することが好適である。その数値は結合剤の固形成分に関するものである。

【 0 0 6 0 】

微細中空球体は金属鑄造に際して拙速に軟化してその形状を喪失することが無いように、十分な温度耐久性を有することが好適である。微細中空球体は珪酸アルミニウムから形成することが好適である。その珪酸アルミニウム微細中空球体は20重量%超の酸化アルミニウム含有率を有することが好適であるが、さらに40重量%超の含有率を有することも可能である。その種の微細中空球体は例えば、独国ノーダーシュテット市のオメガ・ミネラルズ・ジャーマニー社から、約28ないし33%の酸化アルミニウム含有率を有するオメガスフェレス（登録商標）SG、約35ないし39%の酸化アルミニウム含有率を有するオメガスフェレス（登録商標）WSG、約43%の酸化アルミニウム含有率を有するEスフェレス（登録商標）の商品名で市販されている。類似の製品がPQコーポレーション（USA）から“エクステンドスフェレス（登録商標）”の商品名で入手可能である。

【 0 0 6 1 】

別の実施形態によれば、耐火性の成形基礎材料としてガラスから形成された微細中空球体を使用される。

【 0 0 6 2 】

好適な一実施形態によれば、微細中空球体は硼珪酸ガラスから形成される。その際硼珪

酸ガラスは B_2O_3 として計算して3重量%超の硼素含有率を有する。微細中空球体の比率は成形材料混合物に対して20重量%未満に選定することが好適である。硼珪酸ガラス微細中空球体を使用する場合より低い比率を選択することが好適である。その比率は、5重量%未満、特に3重量%未満、特に好適には0.01ないし2重量%の範囲であることが好適である。

【0063】

前述したように本発明に係る成形材料混合物は好適な実施形態において少なくとも一定割合でガラス顆粒および/またはガラスビーズを耐火性の成形基礎材料として含む。

【0064】

また、成形材料混合物を例えば発熱性のフィードとして好適な発熱性の成形材料混合物として形成することも可能である。そのため成形材料混合物が酸化性の金属と適宜な酸化剤を含む。成形材料混合物の全質量に対して酸化性の金属は15ないし35重量%の比率を成すことが好適である。酸化剤は成形材料混合物に対して20ないし30重量%の比率で添加することが好適である。好適な酸化性金属は例えばアルミニウムあるいはマグネシウムである。好適な酸化剤は例えば酸化鉄あるいは硝酸カリウムである。

【0065】

水を含んだ結合剤は有機溶媒に基づいた結合剤に比べて低い流動性を有する。成形材料混合物の流動性は粒子状の酸化金属の添加によってさらに低下し得る。すなわち、従って通路部および複数の方向転換部を有する成形工具への充填が困難になる。その結果として鑄型が十分に密度の低い部位を有し、それによっても鑄造に際して鑄造不良が発生する危険性がある。好適な実施形態によれば、本発明に係る成形材料混合物が一定割合で潤滑剤を含み、好適には黒鉛、 MoS_2 、タルク、および/またはパイロフィライト等のフレーク状の潤滑剤を含む。意外なことに、その種の潤滑剤、特に黒鉛の添加によって薄壁状の部位を有する複雑な型部材を形成することもでき、それによって鑄型が常に均等に高い密度および強度を備え、その結果鑄造に際して実質的に全く鑄造不良が観察されない。添加されるフレーク状の潤滑剤、特に黒鉛の分量は耐火性の成形基礎材料に対して0.05重量%ないし1.0重量%であることが好適である。

【0066】

本発明に係る成形材料混合物は前述した成分と並んでその他の添加剤を含むことができる。例えば成型からの鑄型の取り出しを容易にする内部分離剤を添加することができる。好適な内部分離剤は例えばステアリン酸カルシウム、脂肪酸エステル、ワックス、天然樹脂、あるいは特殊なアルキド樹脂である。さらに、シランを本発明に係る成形材料混合物に添加することもできる。

【0067】

従って好適な一実施形態において本発明に係る成形材料混合物は40ないし180、特に50ないし175の範囲の融点を有し従って室温においては固体である有機添加剤を含む。有機添加剤としてはその分子構造が主に炭素原子から形成されている化合物、例えば有機ポリマー等が理解される。有機添加剤の添加によって鑄造品の表面品質をさらに改善することができる。有機添加剤の作用メカニズムは解明されていない。しかしながら、その理論に限定されるものではないが、発明者等は少なくとも有機添加剤の一部が鑄造工程中に燃焼してその際に金属溶湯と鑄型の壁部を形成している成形基礎材料の間に薄いガスクッションが生じ、それによって金属溶湯と成形基礎材料との間の反応が防止されると想定している。さらに、発明者等は有機添加剤の一部が鑄造の際に一般的である還元環境下においていわゆる光沢カーボンの薄い層が形成され、それも同様に金属と成形基礎材料の間の反応を防止すると想定している。さらに別の好適な効果として、有機添加剤の添加によって硬化後の鑄型の強度の改善を達成することができる。

【0068】

有機添加剤は耐火性の成形材料に対して0.01ないし1.5重量%、特に0.05ないし1.3重量%、特に好適には0.1ないし1.0重量%の分量で添加される。金属鑄造中の強度の発煙を防止するために、有機添加剤の比率は大抵0.5重量%未満に選定さ

れる。

【 0 0 6 9 】

意外なことに、極めて多様な有機添加剤を使用して鑄造品の表面品質の改善を達成し得ることが判明した。好適な有機添加剤は、例えばノボラック等のフェノール - ホルムアルデヒド樹脂、例えばビスフェノール - A - エポキシ樹脂、ビスフェノール - F - エポキシ樹脂あるいはエポキシ化されたノボラック等のエポキシ樹脂、例えばポリエチレングリコールあるいはポリプロピレングリコール等のポリオール、例えばポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレンあるいはプロピレン等のオレフィンからのコポリマー、ビニルアセテート等のその他のモノマー、例えばポリアミド - 6、ポリアミド - 12あるいはポリアミド - 6, 6等のポリアミド、例えばバルサム樹脂等の天然樹脂、例えばステアリン酸等の脂肪酸、例えばパルミチン酸セチル等の脂肪酸エステル、例えばエチレンジアミンビスステアラミド等の脂肪酸アミド、グルコースあるいはセルロース等のモノマーあるいはポリマー炭水化物化合物ならびにメチル - 、エチル - あるいはカルボキシメチルセルロース等のその誘導体、例えば一価ないし三価の金属のステアリン酸エステルあるいはオレイン酸エステル等の金属石鹸である。有機添加剤は単一原料として含まれるか、あるいは異なった有機添加剤の組み合わせとして含まれることのいずれも可能である。

10

【 0 0 7 0 】

別の好適な実施形態によれば、本発明に係る成形材料混合物は少なくとも一種のシランを一定割合で含む。好適なシランは例えばアミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン、ヒドロキシシラン、メタクリルシラン、ウレイドシラン、およびポリシロキサンである。好適なシランの例は、 γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、およびN - β (アミノエチル) - γ - アミノプロピルトリメトキシシランである。

20

【 0 0 7 1 】

粒子状の酸化金属に対して通常約5ないし50重量%、特に約7ないし45重量%、特に好適には約10ないし40重量%のシランが使用される。

30

【 0 0 7 2 】

本発明に係る結合剤によって達成可能な高い強度にもかかわらず、本発明に係る成形材料混合物によって製造される鑄型、特に中子および型部材は鑄造後、特にアルミニウム鑄造後に非常に良好な破砕性を示す。前述したように、本発明に係る成形材料混合物によって鉄鑄造に際しても極めて良好な破砕性を示す鑄型を製造することができ、従って鑄造後に成形材料混合物を狭くかつ曲折した鑄型の部位からも容易に取り除くことが可能であることが判明した。従って本発明に係る成形材料混合物から製造された成形体の適用は軽金属鑄造に限定されることはない。鑄型は全般的に金属鑄造に適している。それらの金属は、例えば真鍮、ブロンズ等の非鉄金属、ならびに鉄金属である。

40

【 0 0 7 3 】

本発明はさらに本発明に係る成形材料混合物を使用した金属加工用の鑄型の製造方法に関する。本発明に係る方法は：

- 前述した成形材料混合物を生成し；
 - 成形材料混合物を塑形し；
 - 成形材料混合物を加熱することによって塑形された成形材料混合物を硬化させそれによって硬化した鑄型を形成する、
- 各ステップからなる。

【 0 0 7 4 】

本発明に係る成形材料混合物の製造に際して、一般的にまず耐火性の成形基礎材料を供給しその後攪拌しながら結合剤を添加する。その際に水ガラスおよび特に合成非晶質二酸

50

化珪素等の粒子状酸化金属、ならびに燐酸塩を任意の順序で添加することができる。好適な実施形態によれば、結合剤が二成分システムとして製造され、その際液体状の第1の成分が水ガラスを含み、固形の第2の成分は粒子状の酸化金属と、燐酸塩ならびに場合によって好適にはフレーク状である潤滑剤および/または有機物質を含む。成形材料混合物の製造に際して耐火性の成形基礎材料を混合器内に供給し、その後まず結合剤の固形成分を添加し耐火性の成形基礎材料と混練することが好適である。混練時間は、耐火性の成形基礎材料と固形の結合剤成分の間の完全な混合が達成されるように選択される。混練時間は製造される成形材料混合物の量と使用される混合装置に依存する。混練時間は1ないし5分に選定することが好適である。好適にはさらに混合物を動かしながら結合剤の液体成分を添加し、その後耐火性の成形基礎材料の粒子上に均一な結合剤層が形成されるまで混合物をさらに混練する。ここでも混練時間は製造される成形材料混合物の量と使用される混合装置に依存する。混合工程の継続時間は1ないし5分に選定することが好適である。

10

【0075】

しかしながら別の実施形態によれば、まず結合剤の液体状成分を耐火性の成形基礎材料に添加しその後固形成分を混合物に添加することができる。別の実施形態によれば、まず成形基礎材料の重量に対して0.05ないし0.3%の水を耐火性の成形基礎材料に添加し、その後結合剤の固形および液体状の成分を添加する。この実施形態によって成形材料混合物の加工時間に意外なほど良好な影響がもたらされる。発明者等は、この方式によって結合剤の固形成分の脱水作用が低減され、それによって硬化工程が遅延すると想定している。

20

【0076】

その後成形材料混合物を適宜な形状に塑形する。その際塑形のために一般的な方法を使用する。例えばコアシュータを使用し圧力空気の補助によって成形材料混合物を成型型内に充填することができる。その後加熱によって成形材料混合物を硬化させ、結合剤中に含まれている水分を蒸発させる。加熱によって成形材料混合物から水分が除去される。脱水によってシラノール基間の縮合反応が開始されることが予測され、それによって水ガラスの結合が発生する。従来技術として記載されている低温硬化方式においては、例えば二酸化炭素の導入あるいは多価の金属イオンによって非溶解性の化合物の沈降ならびに鑄型の固化を促進する。

【0077】

成形材料混合物の加熱は例えば成型型内で実施することができる。鑄型を既に成型型内で完全に硬化させることが可能である。しかしながら、鑄型の縁部領域のみを硬化させ従って成型型から取り出すために十分な強度を鑄型が備えるようにすることも可能である。その後さらに脱水することによって鑄型を完全に硬化させることができる。このことは例えば窯内で実施することができる。例えば減圧によって水を蒸発させて脱水を実施することもできる。

30

【0078】

鑄型の硬化は成型型内に熱風を吹き込むことによって加速させることができる。この実施形態によれば結合剤中に含まれている水分の迅速な除去が達成され、それによって産業上の用途に適した時間間隔で鑄型を固化させることができる。吹き込まれる空気の色度は100ないし180、特に120ないし150とすることが好適である。熱風の流速は、鑄型の硬化が産業上の用途において適した時間間隔内で達成されるように選定される。その時間間隔は製造される鑄型の大きさに依存する。5分未満、特に2分未満の時間間隔内で硬化を実施することが試みられる。しかしながら、極めて大きな鑄型の場合より長い時間間隔が必要ともなり得る。

40

【0079】

成形材料混合物からの水分の除去は、成形材料混合物の加熱をマイクロ波の照射によって促進する方式で実施することもできる。しかしながら、マイクロ波の照射は鑄型を成型型から取り出した後に実施することが好適である。しかしながらそのためには鑄型が既に十分な強度を有することが必要となる。このことは前述したように例えば少なくとも鑄型

50

の外殻を既に成形型内で硬化させることによって促進することができる。

【 0 0 8 0 】

脱水しながらの成形材料混合物の熱硬化によって金属鑄造中における鑄型の後硬化の問題を防止することができる。従来の技術において記載された成形材料混合物を介して二酸化炭素を通流させる低温硬化方式においては水ガラスから炭酸塩が沈降する。しかしながら、硬化した鑄型内には比較的多量の水分が結合されて残留し、それが金属鑄造に際して排出され極めて強力な鑄型の硬化がもたらされる。また、二酸化炭素の導入によって固化する鑄型は熱によって脱水して硬化させた鑄型の安定性には到達しない。炭酸塩の形成によって結合剤の結合が阻害され、そのため強度が低下する。従って水ガラスに基づいて低温硬化した鑄型によっては複雑な形状を有することもあり得る薄壁状の鑄型の部位は製造できない。従って低温で二酸化炭素の導入によって硬化した鑄型は、鑄型が必要な安定性に到達せずまた金属鑄造後に極めて多大な手間をかけないと鑄型を完全に鑄造品から除去することができないため、例えば内燃機関のオイル管等の極めて複雑な形状および多くの曲折部を伴った狭い通路を有する鑄造品の製造には適していない。熱硬化においては十分に鑄型から水分が除去され、金属鑄造時に観察される鑄型の後硬化が著しく減少する。二酸化炭素の導入によって硬化した鑄型に比べて金属鑄造後の鑄型の破碎性が大幅に改善される。熱硬化によって極めて複雑な形状および狭い通路を有する鑄造品を加工するための鑄型を製造することも可能になる。

10

【 0 0 8 1 】

前述したように、好適にはフレーク状の潤滑剤、特に黒鉛および / または MoS_2 および / またはタルクの添加によって本発明に係る成形材料混合物の流動性を改善することができる。また、例えば葉蠟石等のタルクに類似した鉱物によっても成形材料混合物の流動性を改善することができる。製造に際してフレーク状の潤滑剤、特に黒鉛および / またはタルクを両方の結合剤成分から分離して成形材料混合物に添加することができる。しかしながら、フレーク状の潤滑剤、特に黒鉛を粒子状の酸化金属、特に合成非晶質二酸化珪素と予め混合し、その後水ガラスおよび耐火性の成形基礎材料と混合することも同様に可能である。

20

【 0 0 8 2 】

成形材料混合物が有機添加剤を含む場合、その有機添加剤の添加は勿論成形材料混合物の製造のどの時点で実施することも可能である。その際その有機添加剤の添加は独立体としてあるいは溶解液の形態で実施することができる。

30

【 0 0 8 3 】

水溶性の有機添加剤は水性溶液の形態で使用するすることができる。有機添加剤が結合剤中で溶解性であってその中で分解されずに数ヶ月間安定貯蔵可能である場合は、結合剤中に溶解してそれと共に成形基礎材料に添加することができる。非水溶性の添加剤は分散体あるいはペーストの形態で使用するすることができる。その分散体あるいはペーストは分散媒として水を含むことが好適である。勿論有機溶媒中で有機添加剤の溶液あるいはペーストを生成することもできる。しかしながら、有機添加剤の添加のために溶媒を使用する場合は水を使用することが好適である。

【 0 0 8 4 】

有機添加剤の添加は粉末あるいは短繊維として実施することが好適であり、その際平均の粒子大あるいは繊維長は耐火性の成形基礎材料の大きさを超えないように選定することが好適である。有機添加剤は約 0 . 3 mm の目幅の篩によって極めて好適に篩分けることができる。耐火性の成形基礎材料に添加される成分の数を削減するために、粒子状の酸化金属および有機添加剤を別々に鑄物砂に添加せずに予め混合することが好適である。

40

【 0 0 8 5 】

成形材料混合物がシランあるいはシロキサンを含む場合、シランの添加は一般的な方法で実施され、すなわち予め結合剤に混合する。しかしながら、シランあるいはシロキサンを独立した成分として成形材料混合物に添加することもできる。しかしながら、粒子状の酸化金属をシラン化、すなわち酸化金属をシランあるいはシロキサンと混合し、それによ

50

って表面にシランあるいはシロキサンの薄い層を形成することが極めて好適である。そのように前処理された粒子状の酸化金属を使用する場合、未処理の酸化金属の場合に比べてより高い強度ならびに改善された湿度耐久性が達成される。前述したように成形材料混合物あるいは粒子状の酸化金属に有機添加剤を添加する場合はシラン化の前にそれを実施することが有効である。

【 0 0 8 6 】

本発明に係る方法は勿論金属鑄造において一般的な全ての鑄型の製造に適しており、すなわち例えば中子および型部材の製造に適している。その際極めて薄壁状の部位を有する鑄型を製造することもできる。特に隔離性の耐火性成形基礎材料あるいは発熱性の材料を本発明に係る成形材料混合物に添加する場合、本発明に係る方法はフィードの製造に適する。

10

【 0 0 8 7 】

本発明に係る成形材料混合物から、あるいは本発明に係る方法によって製造される鑄型は製造直後に極めて高い強度を有するが、その際鑄造品の鑄造後に鑄型の取り外しに問題が生じるほど硬化後の鑄型の強度が高くなることはない。この鑄型は特にアルミニウム等の軽金属鑄造ならびに鉄鑄造のいずれに際しても極めて良好な破碎性を示すことが判明した。さらに、この鑄型は空气中湿度が高い場合でも極めて高い安定性を有し、すなわちこの鑄型は意外なほど長期間にわたって問題なく貯蔵することができる。この鑄型は主要な利点として機械的負荷に対して極めて高い耐久性を示し、従って鑄造に際しての金属静力学的圧力によって鑄型が変形する危険性を伴わずに薄壁状の鑄型の部位を実現することができる。従って本発明の別の対象は、前述した本発明に係る方法によって製造された鑄型である。

20

【 0 0 8 8 】

本発明に係る鑄型は全般的に金属鑄造に適し、特に軽金属鑄造に適している。アルミニウム鑄造に際して特に好適な結果が達成される。

【 0 0 8 9 】

次に、本発明について例および添付図面を参照しながら以下詳細に説明する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 0 】

【 図 1 】 B C I R A 熱歪装置の構成を示した概略図である（ G . C . ファウンテン氏、 K . B . ホートン氏等による “ コールドボックス砂の熱変形 ”、 1 9 9 2 年発行の鑄造実務第 6 版第 8 5 - 9 3 頁）。

30

【 図 2 】 磷酸塩を含有した被検体と磷酸塩成分を含まない被検体の B C I R A 熱歪試験を示したグラフである（ A . D . モーガン氏、 E . W . ファスハム氏等による “ 化学接着された砂の品質検査のための B C I R A 熱歪テスト ”、 1 9 7 5 年、 A F S 会報第 8 3 版第 7 3 - 8 0 頁）。

【 図 3 】 磷酸塩を（ a ）添加しておよび（ b ）添加せずに製造した鑄型による鑄造品断面を示した概略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 9 1 】

40

例 1

成形基礎材料として珪砂を含んだ鑄型の強度に対しての合成製造された非晶質の二酸化珪素および種々の炭水化物の影響

1 . 成形材料混合物の製造および試験

成形材料混合物の検査のためにいわゆるゲオルグ・フィッシャー試験バー（試験片）を形成した。ゲオルグ・フィッシャー試験片としては 1 5 0 m m × 2 2 . 3 6 m m × 2 2 . 3 6 m m の立方体形状の試験片が理解される。

【 0 0 9 2 】

成形材料混合物の組成は表 1 に示されている。ゲオルグ・フィッシャー試験片を形成するために以下の工程を実施した：

50

表 1 に示されている成分を実験室用スクリーミキサ（独国ハーゲン市のフォーゲル & シェマン社製）内で混合した。そのためまず珪砂を用意し、攪拌しながら水ガラスを添加した。水ガラスとしてカリウム分を含んだナトリウム水ガラスを使用した。従って下記の表には、 SiO_2 : M_2O 比率が示されており、そこで M はナトリウムとカリウムの合計を示している。混合物を 1 分間攪拌した後、必要に応じて非晶質二酸化珪素および / または燐含有成分をさらに攪拌しながら添加した。その後混合物をさらに 1 分間攪拌し；

成形材料混合物を独国フィアゼン市のレパーヴェルク - ギースライマシーネン社製の H 2 , 5 ホットボックスコアシュータ装置内に注入し、その成形型を 200 ° に加熱し；

成形材料混合物を圧力空気（5 バール）によって成形型内に圧入し、その中に 35 秒間滞留させ；

10

混合物の硬化を加速するために最後の 20 秒間に成形型を介して熱風（器具内への進入時に 2 バール、120 °）を通流させ；

成形型を開放して試験片を取り出した。

【0093】

曲げ強度を判定するために、3 点曲げ装置（スイス国シャフハウゼン市の DISA インダストリー社製）を装備したゲオルグ・フィッシャー強度検査装置内に試験片を挿入し、試験片が破断する時の応力を測定する。

【0094】

曲げ強度は以下のスキームで測定した：

- 取り出しの 10 秒後（高温強度）
- 取り出しの 1 時間後（低温強度）
- 空調庫内において 25 ° および相対湿度 75 % で冷却された中子を 3 時間貯蔵した際。

20

【0095】

【表 2】

表 1
成形材料混合物の組成

	珪砂 H 3 2	アルカリ水 ガラス	非晶質二酸 化珪素	燐酸塩	
1. 1	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}			比較例 (本発明以外)
1. 2	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}		比較例 (本発明以外)
1. 3	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}		0. 3 ^{c)}	比較例 (本発明以外)
1. 4	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 3 ^{c)}	本発明
1. 5	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 1 ^{c)}	本発明
1. 6	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 5 ^{c)}	本発明
1. 7	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}		0. 3 ^{d)}	比較例 (本発明以外)
1. 8	1 0 0 G T	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 3 ^{d)}	本発明

a) 約 2. 3 の $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ 比率を有するアルカリ水ガラス

b) エルケム・マイクロシリカ 9 7 1 (発熱性珪酸塩；アーク炉内で製造)

c) ヘキサメタ燐酸ナトリウム (フルカ社製)、固形成分として添加

d) メタコリン (登録商標) TWP 1 5 (メタコリンヴァッサーヘミー社製のポリ燐酸溶液)

【 0 0 9 6 】

【表 3】

表 2
曲げ強度

	高温強度 [N/cm ²]	低温強度 [N/cm ²]	空調庫内での貯蔵後 [N/cm ²]	
1. 1	70	420	20	比較例 (本発明以外)
1. 2	170	500	400	比較例 (本発明以外)
1. 3	60	410	20	比較例 (本発明以外)
1. 4	160	490	390	本発明
1. 5	170	500	400	本発明
1. 6	150	460	350	本発明
1. 7	80	430	30	比較例 (本発明以外)
1. 8	160	450	380	本発明

【0097】

2. 結果

添加された非晶質の二酸化珪素と磷酸塩の量の影響

全ての成形材料混合物を均等な成形材料と水ガラスの量をもって製造した。例 1. 3 および 1. 7 は磷酸塩のみの添加によっては貯蔵性の高い中子が不可能であることを示している。例 1. 2、1. 4、1. 5、1. 6 および 1. 8 においては非晶質の二酸化珪素を含んだ成形材料混合物が製造された。高温強度および空調庫内に貯蔵した後の強度はその他の例に比べて著しく上昇する。例 1. 4、1. 5 および 1. 8 は、非晶質の二酸化珪素を構成成分として含んでいる成形材料混合物の高温および低温強度と空調庫内における貯蔵後の強度が磷酸塩を含有する成分の添加によって負の影響を被らないことを示している。このことは、本発明に係る成形材料混合物によって形成された試験片が長期の貯蔵の後もその強度を殆ど保持することを意味する。例 1. 6 は、成形材料混合物中の磷酸塩含有率が特定の値を超えると強度に対しての負の影響が予測されることを示している。

【0098】

例 2

1. 変形の測定

変形は熱負荷をかけながら B C I R A 熱歪試験によって測定した (A. D. モーガン氏、E. W. ファスハム氏等による “化学接着された砂の品質検査のための B C I R A 熱歪テスト”、1975 年、A F S 会報第 83 版第 73 - 80 頁)。

【0099】

図 1 に示されている B C I R A 熱変形試験において 25 × 6 × 114 mm の寸法を有する化学的に結合された被検体が片持ち梁状に締付固定され、長手平面が下から加熱される

(G . C . ファウンテン氏、 K . B . ホートン氏等による “ コールドボックス砂の熱変形 ”、 1 9 9 2 年発行の鑄造実務第 6 版第 8 5 - 9 3 頁)。この片側からの加熱によって、高温側の熱膨張のために上方の低温側に向かって被検体が湾曲する。この被検体の動作は “ 最大伸張 ” として曲線中に示されている。被検体が全体としてどれくらい加熱されたかに従って結合剤の分解が始まり熱可塑性状態に移行する。多様な結合剤システムの熱可塑性特性のため負荷アームの荷重によって被検体が再び下方に押圧される。この縦座標に沿っての 0 線から破断までの下方への動作は “ 高温変形 ” として示される。曲線上の最大伸張の開始と破断の間の時間は “ 破断までの時間 ” と呼称され、別の特性数値を成すものである。この実験システムにおいて発生する動作は、実際に型部材と中子において観察できるものである。

10

【 0 1 0 0 】

成形材料混合物の製造は、試験片が 2 5 m m × 6 m m × 1 1 4 m m の寸法を有する点を除いて例 1 に示された方式と同様に実施された。

【 0 1 0 1 】

【表 4】

表 3

成形材料混合物の組成

	珪砂 H 3 2	アルカリ水ガラス	非晶質二酸化珪素	燐酸塩	
2 . 1	1 0 0 G T	2 . 0 ^{a)}	0 . 5 ^{b)}		比較例 (本発明以外)
2 . 2	1 0 0 G T	2 . 0 ^{a)}	0 . 5 ^{b)}	0 . 3 ^{c)}	本発明

20

a) 約 2 . 3 の S i O₂ : M₂O 比率を有するアルカリ水ガラス

b) エルケム・ミクロシリカ 9 7 1 (発熱性珪酸塩；アーク炉内で製造)

c) ヘキサメタ燐酸ナトリウム (フルカ社製)、固形成分として添加

30

【 0 1 0 2 】

2 . 結果

熱負荷をかけながらの変形の測定値は図 2 に示されている。燐酸塩を添加しない場合 (成形材料混合物 2 . 1) 被検体は短時間の熱負荷で既に変形する。それに対して成形材料混合物 2 . 2 によって形成された被検体は著しく改善された耐熱安定性を示す。燐酸塩の添加によって “ 高温変形 ” までの時間、従って “ 破断までの時間 ” を遅延させることができる。

【 0 1 0 3 】

例 3

燐酸塩を含まない成形材料混合物と燐酸塩を含んだ成形材料混合物を使用した鑄型の製造

40

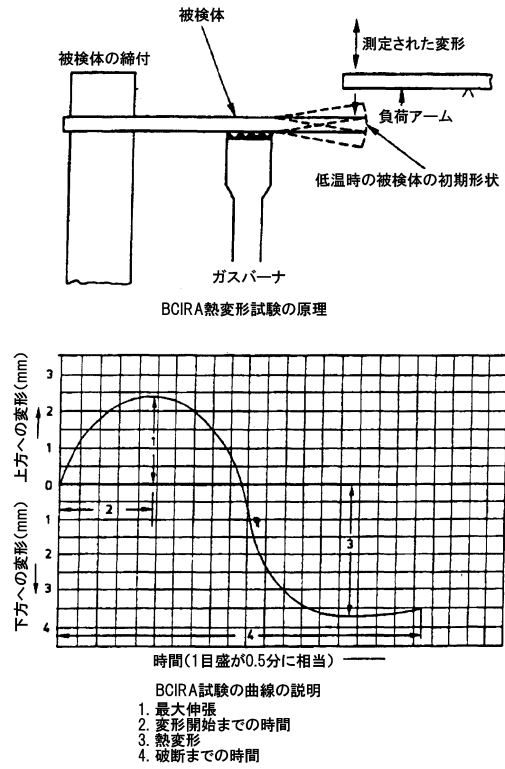
例 2 に示されている改善された成形材料混合物の熱耐久性を検査するために、成形材料混合物 2 . 1 および 2 . 2 によって中子を成形した。中子を鑄造プロセス (アルミニウム合金、約 7 3 5) においてその熱耐久性に関して検査した。その際、成形材料混合物 2 . 2 の場合 (図 3 b) にのみその鑄型内に真円状の型部材断面が適正に形成され得ることが示された。燐酸塩成分を添加しない場合、図 3 a に概略的に示されているように鑄型上に楕円状の変形が確認された。

【 0 1 0 4 】

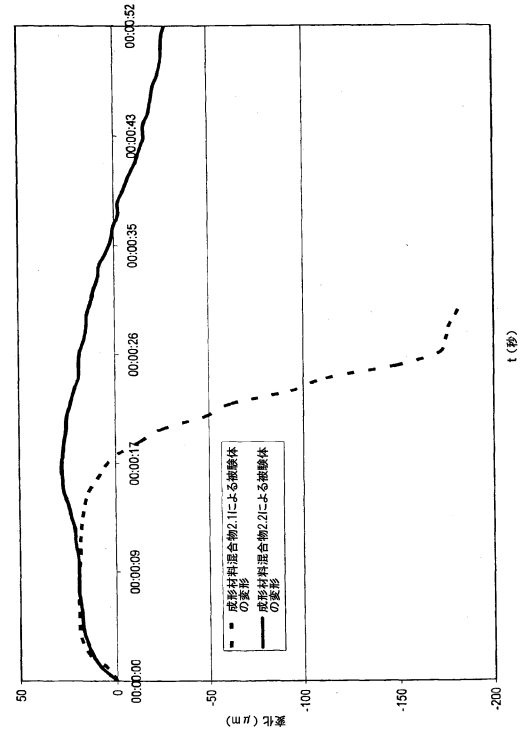
上記のことから、本発明に係る成形材料混合物の使用によって鑄造プロセス中の型部材の変形性向が抑制され、その鑄型による鑄造品質を改善し得ることが判明している。

50

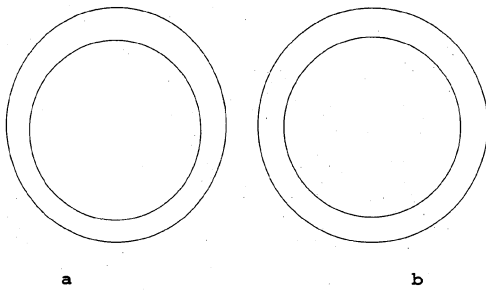
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 2 2 C	1/10	(2006.01)	B 2 2 C	1/00	G
B 2 2 C	9/12	(2006.01)	B 2 2 C	1/18	B
			B 2 2 C	1/10	D
			B 2 2 C	1/00	K
			B 2 2 C	9/12	J

(72)発明者 フローン, マルカス
ドイツ連邦共和国、4 1 5 4 2 ドルマゲン、ヒンデンブルクシュトラーセ 6 0

(72)発明者 ケルシュゲン, ヨルク
ドイツ連邦共和国、5 1 1 0 7 ケルン、レスラター シュトラーセ 7 2 5

審査官 川崎 良平

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 6 / 0 2 4 5 4 0 (W O , A 2)
特開平0 9 - 2 3 9 4 8 5 (J P , A)
特開2 0 0 5 - 0 2 1 9 6 2 (J P , A)
特開2 0 0 3 - 1 3 6 1 8 4 (J P , A)
特開2 0 0 1 - 1 7 4 1 6 3 (J P , A)
特表2 0 0 0 - 5 1 3 2 7 2 (J P , A)
特表平0 8 - 5 0 6 7 6 4 (J P , A)
特開昭5 2 - 1 3 8 4 3 4 (J P , A)
特開昭5 0 - 0 3 9 2 2 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 2 C 1 / 0 0