



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 09 853 T2** 2005.03.31

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 122 002 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 09 853.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 202 996.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.03.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B22C 1/18**

C04B 35/628, C04B 35/63

(30) Unionspriorität:

6303999	02.12.1999	AU
0006751	21.03.2000	GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

**Foseco International Ltd., Tamworth,
Staffordshire, GB**

(72) Erfinder:

**Connor, Gregory John, Figtree, New South Wales
2525, AU; Eldemallawy, Emad, Ingleburn, New
South Wales 2565, AU; Nail, Christopher Charles,
Illawong, New South Wales 2234, AU**

(74) Vertreter:

Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, 80333 München

(54) Bezeichnung: **Binderzusammensetzungen zum Binden von teilchenförmigem Material**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Bindemittelzusammensetzungen zum Binden von teilchenförmigen Materialien. Die Erfindung ist besonders nützlich in der Gießereiindustrie zum Herstellen von Gegenständen aus gebundenen Feststoffteilchen, z. B. von Gießformen und -kernen sowie anderen feuerfesten Gegenständen für den Einsatz bei einem heißen geschmolzenen Metall, z. B. für Auskleidungen und Speiserhülsen, beispielsweise für isolierende und exotherme Hülsen sowie Duplexhülsen (d. h. isolierende und exotherme Hülsen).

[0002] Die Herstellung von Gießformen und Kernen aus einem feuerfesten Material aus gebundenen Feststoffteilchen, z. B. Sand, ist sehr gut bekannt. Es ist auch sehr gut bekannt, andere feuerfeste Gegenstände herzustellen, z. B. Pfannenauskleidungen, Gießkopfauskleidungen, Speiserhülsen und dergleichen, aus Materialien, die aus gebundenen Teilchen bestehen. Eine Speiserhülse stellt ein Reservoir für geschmolzenes Metall dar und ermöglicht diesem, länger geschmolzen zu bleiben als ein Gießling, in dem sie benutzt wird. Die Speiserhülse ermöglicht es somit dem geschmolzenen Metall, den Gießling zu beschicken, wenn er sich verfestigt, und sorgt so für einen einwandfreien und festen Gießling. Feuerfeste Gegenstände, wie Auskleidungen und Speiserhülsen, werden folglich oft aus isolierenden Materialien hergestellt, um Hitzeverluste zu vermindern. Bei einigen Anwendungen (z. B. im Fall von Speiserhülsen) werden verbrauchbare Isolatoren eingesetzt, während andere Anwendungen Isolatoren verlangen, die dauerhaft sind und es ermöglichen, einen Zyklus durch einen Temperaturbereich wiederholt zu durchlaufen. Qualitativ hochwertige Isolatoren mit niedriger Dichte (normalerweise $0,5 \text{ g/cm}^3$) sind bekannt und basieren auf Keramikfasern. Produkte mit hoher Dichte auf der Basis von Siliciumdioxid weisen üblicherweise eine offenporige Struktur auf.

[0003] Speiserhülsen werden nach verschiedenen Methoden hergestellt, beispielsweise durch die Harzbindung von siliciumhaltigen Abfallmaterialien, wie den genannten "Flugascheschwimmern" (manchmal bekannt unter den Marken "Extendspheres" oder "Cenospheres"). Gießereiformen und -kerne werden oft durch das Harzbinden von Siliciumdioxid und/oder eines anderen Sands hergestellt. Das Harzbinden wird im allgemeinen angewandt, weil die Hülsen, Formen oder Kerne in einem Formkasten mit Gas gehärtet werden, wobei es das Harz ermöglicht, eine gute Festigkeit und Dimensionsgenauigkeit zu erreichen. Jedoch entwickeln in Gegenwart von geschmolzenem Metall die normalerweise eingesetzten Harze beträchtliche Mengen an Rauch und Gasen. Unter bestimmten Umständen werden der Rauch und das Gas von dem geschmolzenen Metall absorbiert und führen zu einer Verschlechterung seiner Qualität. Das Rauchproblem ist besonders schwerwiegend beim Gießen von Niedertemperaturlegierungen, z. B. von Aluminium, wo eine ausreichende Wärmemenge des geschmolzenen Metalls vorliegt, um die Harze zu verbrennen, aber genügend geschmolzenes Metall vorhanden ist, um die Komponenten als Qualm und Rauch zu verflüchtigen. Es wäre vorteilhaft, wenn feuerfeste Gegenstände aus gebundenen Teilchen, z. B. Formen, Kerne und Speiserhülsen, mit guter Dimensionsgenauigkeit, jedoch ohne das Problem der Rauch- und Qualmbildung, hergestellt werden könnten.

[0004] Gemäß einem ersten Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines gebundenen teilchenförmigen Materials mit folgenden Stufen zur Verfügung:

- Zusammenführen eines Alkalis mit einem teilchenförmigen Metalloxid, das in Anwesenheit des Alkalis ein Metallat bilden kann,
- Trocknen der Teilchen, nachdem ein Teil jedes Metalloxidteilchens das Metallat gebildet hat, in einer solchen Weise, daß nach dem Trocknen ein nichtumgesetzter Teilchenkern zurückbleibt.

[0005] Durch Aufrechterhalten eines Metalloxidkerns in jedem Metalloxidteilchen des erhaltenen gebundenen teilchenförmigen Materials kann allgemein eine feuerfeste und/oder isolierende Funktion zur Verfügung gestellt werden, und es ist normalerweise möglich, eine hohe Dimensionsstabilität und -genauigkeit zu erreichen. Auch kann im allgemeinen ein hoher Bindungsgrad zwischen benachbarten Metalloxidteilchen erreicht werden, weil sich die Außenoberfläche der Metalloxidteilchen normalerweise "auflöst". Dies ermöglicht die Bildung einer Bindung zwischen benachbarten Metalloxidteilchen, wobei sich diese Bindung nach dem Trocknen "verfestigt".

[0006] Bei der Benutzung des Ausdrucks "Metall" in der vorliegenden Beschreibung ist beabsichtigt, daß er Quasimetalle, wie Silicium, einschließt. Die Benutzung des Ausdrucks "Metalloxid" bezieht es sich auf ein festes Metalloxid, das normalerweise als feuerfestes Material, Isoliermaterial, Baumaterial oder ein anderes Material aus gebundenen Teilchen verwendet werden kann. Wenn der Ausdruck "teilchenförmiges Material" benutzt wird, beinhaltet er faserförmiges und/oder granulatförmiges und/oder pulverförmiges Material und/oder Feinstoffe usw. Der Ausdruck "Metallat" wird hier im Sinne von Oxoanionen (auch bekannt als "Oxyanionen") verwendet, die betrachtet werden können als Stoffe, welche durch die Koordination von Oxidionen O^{2-} mit Metallkationen (auch eines Quasimetalls, wie Silicium), um Metall- und Sauerstoff-Anionen zu bilden, möglicher-

weise einschließlich Hydroxylgruppen, insbesondere unter alkalische Bedingungen. Diese sind normale Stoffe in wässriger Lösung. Jedoch sind ihre genauen Strukturen oft komplex und stellen keine einfachen diskreten Verbindungen dar. Typische Beispiele hierfür sind Silicate, Titanate, Aluminate, Zinkate, Germanate, usw. Derartige Metall- und Sauerstoff-Anionen (Metallate) sind dann mit Alkalimetallkationen (wie Na^+ oder K^+) aus dem Alkali verbunden.

[0007] Meistens liegt das Alkali in Form einer wässrigen Lösung vor, und zwar derart, daß das "Trocknen" das Austreiben von Wasser aus dem Gemisch des Metalloxids und der Alkalilösung beinhaltet. Wenn jedoch die Reaktion in der Gas- oder Schmelzphase abliefe, würde das "Trocknen" ein Einstellen der Bedingungen bedeuten, bei denen die Reaktion zwischen dem Metalloxid und dem Alkali gestoppt wird.

[0008] Metalloxide, die vorzugsweise eingesetzt werden (und die normalerweise als Bindungsmaterial fungieren), sind z. B. pyrogenes Siliciumdioxid, feines Aluminiumoxid, feines Titanoxid, Zinkoxide usw. (Der Ausdruck "fein" bezieht sich auf eine Form von feinen Teilchen des Oxids). Diese Materialien bilden in Gegenwart einer Alkalilösung leicht ein Metallat.

[0009] Vorzugsweise fungieren diese Arten von Metalloxiden als "Bindemittel" in dem Isolator, der gemäß der Erfindung hergestellt wird.

[0010] Das Metalloxid kann auch ein siliciumhaltiges Abfallmaterial, wie Flugasche, Flugascheschwimmer (FAS) oder ein anderes oxidierbares Abfalloxid sein. Somit kann unter Einsatz eines Abfallmaterials ein wertvolles Produkt hergestellt werden (Flugascheschwimmer sind hohle Mikrokugeln aus Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid – sie enthalten normalerweise Aluminosilicat, möglicherweise mit anderen Bestandteilen). Es können verschiedene andere Metalloxide eingesetzt werden. Beispielsweise kann man Siliciumdioxidsand, Bauxit, Aluminiumoxid, Perlit usw. benutzen. Jedoch stellen die letztgenannten Stoffe (d.h. einschließlich FAS) eine "Füllstoff"-Komponente des gebundenen teilchenförmigen Materials dar und bilden den "Hauptteil" des gebundenen teilchenförmigen Materials. Sie stellen weniger die Hauptbildungsfunktion dar. Der Füllstoff oder eine Kombination aus Füllstoffen wird dann normalerweise in Verbindung mit einem Bindungsmaterial (wie oben angegeben) verwendet und damit gebunden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß entweder Metalloxidbindemittel oder Füllstoffe allein benutzt werden können, um das gebundene teilchenförmige Material zu bilden. Auch können einige in den vorliegenden gebundenen teilchenförmigen Materialien eingesetzte Füllstoffe nicht die Eigenschaft eines reaktionsfähigen Oxids aufweisen und deshalb nur eine relativ schwächere Bindung gegenüber einem Bindungsmaterial eingehen. Wenn nichtoxidische Füllstoffe eingesetzt werden, können sie vorzugsweise mit einem Metallat, z. B. einem Silicat, Aluminat, Titanat, Zinkat usw., eine Bindung eingehen.

[0011] Vorzugsweise ist das Alkali eine Lösung, die aus einem starken Alkali, z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid usw., hergestellt worden ist. Natriumhydroxid ist am meisten bevorzugt, weil es relativ reichlich zur Verfügung steht und geringe Kosten verursacht.

[0012] Bei einer bevorzugten Variation des Verfahrens wird das Bindemittelmateriale mit der Alkalilösung vorgemischt, bevor das Füllstoffmaterial damit gemischt wird. Wenn die Alkalilösung auf Natriumhydroxid basiert, kann der Einsatz einer Vormischung die erforderliche Menge an Alkalilösung minimieren. Da das Natrium in gebundenen teilchenförmigen Materialien als ein Flussmittel wirkt, ist es erwünscht, seine Anwesenheit in dem erhaltenen gebundenen teilchenförmigen Material möglichst gering zu erhalten. Es wurde festgestellt, daß die Bildung der Vormischung das Vermindern der Natriummenge, die in dem erhaltenen gebundenen teilchenförmigen Material vorliegt, unterstützt.

[0013] Vorzugsweise erfolgt die Trocknungsstufe in einem Mikrowellenofen oder einer Urne. Es wurde festgestellt, daß die Mikrowellenstrahlung ein schneller Weg zum Trocknen und Bilden einer Bindung ist, wobei so ein Metalloxidkern aufrechterhalten wird. Jedoch können übliche Konvektions- und Strahlungsöfen sowie Urnen eingesetzt und auch ein dielektrisches Erhitzen angewandt werden. Zusätzlich oder alternativ kann ein erhitzter Kernkasten angewandt und/oder das Trocknen mittels eines angelegten Vakuums durchgeführt werden. Deshalb erfolgt das Trocknen vorzugsweise durch Erhitzen, Konvektion und/oder Leitung und/oder Strahlung (Mikrowelle und/oder Infrarotstrahlung) und/oder mittels Verdampfung, vorzugsweise unter Anwendung von vermindertem Druck, d.h. mit der Anwendung eines Vakuums oder Teilvakuums.

[0014] Bei einigen bevorzugten Versionen der Erfindung findet vor der Trocknungsstufe eine Härtingsstufe statt, d. h. das Metallat kann vor dem Trocknen teilweise oder ganz gehärtet werden. Dies hat den Vorteil, daß die Festigkeit des aus Teilchen bestehenden Gegenstands erhöht wird und vermindert die Möglichkeit einer

Verformung oder Beschädigung des Gegenstands vor der Trocknungsstufe. Die Härtingsstufe kann beispielsweise durch Reaktion mit Kohlendioxid erfolgen. Vorteilhafterweise kann dem aus Teilchen bestehenden Gegenstand eine Atmosphäre aus Kohlendioxidgas zugeführt werden, z. B. in einem Kernkasten oder dergleichen, in dem der Gegenstand gebildet worden ist. Die Härtingsstufe wird im allgemeinen erleichtert, wenn das Vorgemisch (aus Bindemittelmaterial und Alkalilösung) gealtert worden ist (insbesondere dann, wenn zumindest eine gewisse Dehydratisierung stattgefunden hat), z. B. durch Stehenlassen während eines Zeitraums (vorzugsweise während mindestens 6 Stunden) im Anschluss an seine Herstellung und/oder durch Einwirkung einer Mikrowellenstrahlung auf das Vorgemisch.

[0015] Es wurde festgestellt, daß Formulierungen mit einem relativ höheren Bindemittelgehalt eine hohe Lagerfestigkeit (d.h. Festigkeit durch Härten), jedoch eine geringere Festigkeit durch Brennen (d. h. Thermochockfestigkeit) aufweist. Diese Formulierungen werden vorzugsweise z. B. für Speiserhülsen, Steigerhülsen und Auskleidungen benutzt.

[0016] Es wurde festgestellt, daß Formulierungen mit einem relativ niedrigeren Bindemittelgehalt, eine höhere Festigkeit durch Brennen und eine geringere Festigkeit durch Härten aufweisen. Solche Formulierungen werden vorzugsweise als feuerfeste Isolatoren, wie feuerfeste Ziegelsteine, benutzt.

[0017] Gebundene teilchenförmige Materialien können auch mit verschiedenen Dichten hergestellt werden. Materialien mit höherer Dichte sind im allgemeinen als Bauelemente geeignet und weisen eine geringere Isolierfunktion auf.

[0018] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein gebundenes teilchenförmiges Material zur Verfügung, das nach dem Verfahren gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung hergestellt worden ist.

[0019] Gemäß einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Bindemittel zum Binden eines teilchenförmigen Materials zur Verfügung, enthaltend

- (a) ein teilchenförmiges Metalloxid, das in Gegenwart eines Alkalis ein Metallat bilden kann,
- (b) ein Alkali und
- (c) Wasser,

dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali in einer Menge von 3 bis 50 Gew.%, das teilchenförmige Metalloxid in einer Menge von 10 bis 70 Gew.% und das Wasser in einer Menge von 30 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorliegen.

[0020] Das teilchenförmige Metalloxid enthält vorzugsweise Siliciumdioxid, insbesondere pyrogenes Siliciumdioxid. Das Alkali enthält vorzugsweise Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid.

[0021] Vorzugsweise liegt das Alkali in einer Menge von 3 bis 25 Gew.%, das teilchenförmige Metalloxid in einer Menge von 20 bis 55 Gew. % und das Wasser in einer Menge von 40 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vor.

[0022] Gemäß einem dritten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung zum Herstellen eines Gegenstands aus gebundenen Teilchen zur Verfügung, wobei die Zusammensetzung

- (a) ein Bindemittel gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung und
- (b) ein feuerfestes teilchenförmiges Material

enthält.

[0023] Bei einigen Ausführungsformen der Erfindung können das feuerfeste teilchenförmige Material und das teilchenförmige Metalloxid ein und dasselbe Material sein, d.h. der "Hauptteil" oder das "Füllstoff"-Material kann einen Teil der Bindemittelzusammensetzung enthalten, um sich selbst zu binden. Zusätzlich oder alternativ kann das teilchenförmige Metalloxid ein gegenüber dem feuerfesten teilchenförmigen Material unterschiedliches Material sein, das als gesonderte Komponente eingesetzt wird, die einen Teil einer Bindemittelzusammensetzung darstellt. Das feuerfeste teilchenförmige Material enthält vorzugsweise Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Aluminosilicat (z. B. in Form von hohlen Mikrokulen).

[0024] Ein vierter Aspekt der Erfindung stellt einen Gegenstand aus gebundenen Teilchen bereit, der aus einer Zusammensetzung gemäß dem dritten Aspekt der Erfindung hergestellt worden ist. Beispiele für Gegenstände aus gebundenen Teilchen gemäß der Erfindung sind Gießformen, Gießkerne, Speiserhülsen (isolieren-

de Hülse, exotherme Hülse und/oder Duplexhülse), Auskleidungen (z. B. Ofenauskleidungen, Pfannenauskleidungen, Zwischengefäßauskleidungen usw.), Strömungssteuervorrichtungen (für geschmolzenes Metall), Siebkerne, Siebhülsen, Zwischengefäß-Starterrohre und im wesentlichen alle feuerfesten Gegenstände für den Einsatz bei geschmolzenem Metall.

[0025] Ungeachtet aller anderen Formen, die in den Bereich der vorliegenden Erfindung fallen, werden nun bevorzugte Formen der Erfindung unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele, die nicht einschränkend sind, beschrieben.

Anfangsversuche

[0026] Durch Anfangsversuche sollte eine Steigerhülse (auch bekannt als Gießhülse) mit der gleichen Dimensionsgenauigkeit, aber ohne das Rauchproblem eines harzgebundenen Isolators, hergestellt werden. Der Versuch richtete sich auf den Einsatz von Natriumsilicat und eines Flugaschschwimmers (FAS).

Beispiel 1

[0027] Das folgende Verfahren wurde für den Versuch durchgeführt, FAS mit Natriumsilicat zu binden.

1. Flugaschschwimmer wurde mit Natriumsilicatlösung gemischt (es wurden verschiedene Verhältnisse versucht).
2. Ein Muster eines Testkörpers (ein "Hundeknochen"-Zugtestkörper) wurde dann von Hand gefüllt.
3. Zu einer vorgegebenen Zeit (bei dem letztgenannten Versuch bestimmt durch die Menge der Auflösung von Siliciumdioxid oder eines anderen Metalloxyds) wurde der Testkörper "grün" aus dem Muster entnommen und auf eine poröse keramische oder aus Kunststoff bestehende Fliese gegeben.
4. Der Testkörper wurde in einen Mikrowellenofen oder einen üblichen Ofen eingebracht und getrocknet. (Behandlung mit Mikrowellen bei 600 kW während 60 Sekunden oder Trocknung in einem Konvektionsofen bei 110 °C während 2 bis 3 Stunden.)

[0028] Es wurden verschiedene Verhältnisse von Flugaschschwimmer zu Natriumsilicat untersucht. Jedoch war es in keinem Fall möglich, zufriedenstellende gebundene teilchenförmige Materialien für den Handel herzustellen. Es wurde festgestellt, daß das Versagen durch Brechen oder Explodieren während der Stufe 4 eintrat, oder es war die Endfestigkeit der zu handhabenden Testkörper zu niedrig.

Beispiel 2

[0029] Es wurde pyrogenes Siliciumdioxid als Gelmittel (Bindemittel) in verschiedenen feuerfesten Gemischen vorgeschlagen. Wie im Beispiel 1 wurden Test durchgeführt, wobei die Stufe 1 wie folgt modifiziert wurde:

1. Die Flugaschschwimmer wurden mit einer 25%igen Lösung von Natriumhydroxid und Wasser gemischt. Anschließend wurde pyrogenes Siliciumdioxid hinzugefügt (es wurden verschiedene Verhältnisse untersucht).

[0030] Die verschiedenen Verhältnisse ergaben einen Festigkeitsbereich nach dem Härten. Einige zeigten unter feuchten Bedingungen geringe Lagerfestigkeiten, während andere nach dem Erhitzen auf 1000 °C in einem Muffelofen eine geringe Thermoschockfestigkeit aufwiesen. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Test Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Gewicht FAS	60	60	60	60	60	60	60
Gewicht Wasser	5	5	5	5	5	5	5
Gewicht 25% NaOH	10	10	10	10	10	10	10
Gewicht pyrogenes Siliciumdioxid	1	2	3	4	5	6	10

Test Nr.	1	2	3	4	5	6	7
*Festigkeit nach dem Härten (Lager- festigkeit)	296	308	440	633	747	747	1.159
+Festigkeit nach dem Brennen (Thermo- schock- festigkeit)	811	783	nicht gemessen	723	699	541	398
°Feuchtig- keit	unter dem Durch- schnitt	unter dem Durch- schnitt	unter dem Durch- schnitt	unter dem Durch- schnitt	unter dem Durch- schnitt	Durch- schnitt	gut
Dichte	0,422	0,426	0,437	0,448	0,451	0,457	0,485

* Behandelt mit Mikrowellen während 60 Sekunden.

+ Erhitzt während 1 Stunde in einem Muffelofen bei 1000 °C.

° "Anfühlen" des Testkörpers nach dem Härten, wenn in feuchter Luft gelagert wurde.

[0031] Die Formulierung Nr. 4 war für den Einsatz als isolierender "Ziegelstein" am besten geeignet. Es wurde beobachtet, daß die ursprüngliche Festigkeit nach dem Brennen aufrechterhalten oder erhöht wurde.

[0032] Es wurde festgestellt, daß die Formulierung Nr. 7 für den Einsatz als Steigerhülse, die verbraucht werden kann, am besten geeignet sowie feuchtigkeitsbeständig war und eine hohe Festigkeit nach dem Härten aufwies. Für die Formulierung 7 war die Festigkeit nach dem Brennen irrelevant.

Beispiel 3

[0033] Bei einem Versuch, den Natriumhydroxidgehalt auf einem Minimum zu halten, wurden Vorgemische aus pyrogenem Siliciumdioxid und Natriumhydroxid hergestellt (dies deshalb, weil das Natrium als ein Flussmittel wirkt und so festgestellt wurde, daß die Minimalmenge des Natriums die höchste Feuerfestigkeit ergibt).

[0034] Ein Vorgemisch FS2 wurde wie folgt hergestellt :

Pyrogenes Siliciumdioxid	100 Teile
25% NaOH	150 Teile
Wasser	300 Teile

[0035] Das Vorgemisch wurde dann mit einem Füllstoff (z. B. FAS) gemischt. Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Test	10	11
Gewicht FAS	60	60
Gewicht FS2	15	15
pyrogenes Siliciumdioxid	0	5
NaOH-Gehalt des nassen Gemisches [#]	1,36 %	1,28 %
NaOH-Gehalt des trockenen Gemisches ^{\$}	1,60 %	1,49 %
* Festigkeit nach dem Härten	470	889
+ Festigkeit nach dem Brennen	490	169
° Feuchtigkeit	gut	gut

[#] "nasses Gemisch" bedeutet das wasserhaltige Gemisch vor dem Härten und Trocknen.

^{\$} "trockenes Gemisch" bedeutet das Gemisch ausschließlich Wasser.

[0036] Wieder wurden die Formulierung 10 als ein Ziegelstein und die Formulierung 11 als eine Steigerhülse verwendet, beide mit etwa der Hälfte des NaOH-Gehalts der Formulierungen im Beispiel 2.

Beispiel 4

[0037] Es wurde ein Vorgemisch FS1 mit der folgenden Rezeptur verwendet.

Pyrogenes Siliciumdioxid	200 Teile
25% NaOH	150 Teile
Wasser	300 Teile

[0038] Das Vorgemisch wurde dann mit FAS gemischt, und es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Test Nr.	20	21	22	23	24
Gewicht FAS	60	60	60	60	60
Gewicht FS1	15	15	15	20	25
pyrogenes Siliciumdioxid	0	2	5	10	10
*Festigkeit nach dem Härten	823	791	745	563	419
Test Nr.	20	21	22	23	24
+Festigkeit nach dem Brennen	280	218	nicht gemessen	296	224
°Feuchtigkeit	gut	gut	gut	gut	gut
NaOH-Gehalt des nassen Gemisches#	1,15	1,12	1,08	1,28	1,52
NaOH-Gehalt des trockenen Gemisches\$	1,36	1,32	1,26	1,54	1,89

"nasses Gemisch" bedeutet das wasserhaltige Gemisch vor dem Härten und Trocknen.

\$ "trockenes Gemisch" bedeutet das Gemisch ausschließlich Wasser.

[0039] Es wurde festgestellt, daß diese Formulierungen für die Verwendung als Steigerhülse, nicht aber für den Einsatz als Ziegelstein, zufriedenstellend sind.

[0040] Wenn der Gehalt an pyrogenem Siliciumdioxid erhöht wurde, war auch festzustellen, daß die Festigkeit nach dem Brennen vermindert war. Dies ist höchstwahrscheinlich ein Ergebnis der unterschiedlichen Kontraktionsgeschwindigkeiten, die während des Abkühlzyklus eintreten, nachdem eine keramische Bindung (ein "Metallat") gebildet worden ist.

Beispiel 5

[0041] Um andere aktive (Metal-)Oxide und ihre Bindungswirkung zu überprüfen, wurde Aluminiumoxid wie folgt vorgemischt (A2)

Aluminiumoxid	200Teile
25% NaOH	240 Teile
Wasser	300 Teile

[0042] Dieses Vorgemisch wurde dann mit FAS gemischt, wie nachfolgend angegeben ist:

Test Nr.	30	31	32
Gewicht FAS	60	60	60
Gewicht A2	20	20	20
Gewicht Aluminiumoxid	0	2	5
*Festigkeit nach dem Härten	250	200	235
+Festigkeit nach dem Brennen	100	129	88
°Feuchtigkeit	unter dem Durchschnitt	Durch- schnitt	gut
Dichte	0,41	0,43	0,44

[0043] Diese Formulierungen waren nicht so gut wie das pyrogene Siliciumdioxid. Jedoch konnte die Formulierung 32 als eine Steigerhülse verwendet werden, mit dem zusätzlichen Vorteil der Siliciumfreiheit und der guten Feuchtigkeitsbeständigkeit.

Beispiel 6

[0044] Es wurden weitere Versuchsformulierungen, ähnlich wie oben angegeben, hergestellt. Sie zeigten, daß Materialien ähnlich dem pyrogenen Siliciumdioxid, dem Natriumhydroxid und den Flugascheschwimmern eingesetzt werden konnten. Diese Formulierungen enthielten:

Als Alkali:

NaOH, KOH, LiOH usw. (normalerweise alles starke Alkalien).

Als Füllstoffe:

FAS, Flugasche, Siliciumdioxidsand, Bauxit, Aluminiumoxid, Perlit usw. sowie alle anderen Füllstoffe oder Kombinationen von Füllstoffen, die in der Lage sind, eine Bindung mit einem "Silicat" oder einem anderen "Metallat" einzugehen.

Als Bindemittel:

Pyrogenes Siliciumdioxid, feines Aluminiumoxid, feines Titanoxid, feines Zinkoxid usw. sowie irgendwelche an-

deren Oxide, die ein Natriummetallat gebildet haben.

[0045] Obwohl typische Formulierungen sowohl ein "Bindemittel" als auch einen "Füllstoff" enthielten, wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen gebundene teilchenförmige Materialien hergestellt wurden, die nur aus Bindemittel oder nur aus Füllstoff bestanden.

[0046] Die Verwendung eines Bindemittels zusammen mit einem Füllstoff war bevorzugt, weil dies zu einem dauerhafteren Produkt aus gebundenen Teilchen führte. Auch ermöglichte dies das Einarbeiten (als Füllstoffe) von Materialien (z. B. siliciumhaltige Materialien, wie FAS), die sonst als Abfallstoffe weggeworfen werden müssten.

Beispiel 7

[0047] Das folgende Verfahren wurde durchgeführt, um Gegenstände aus gebundenem Sand ("Hundeknochen"-Testkörper) herzustellen, um die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung bei der Herstellung von Sandformen und -kernen zu bewerten.

1. Sand, eine 25%ige Lösung von Natriumhydroxid in Wasser und pyrogenes Siliciumdioxid in den nachfolgend in der Tabelle angegebenen Gewichtsverhältnissen wurden miteinander gemischt.
2. Aus dem Gemisch wurde ein Muster eines Testkörpers (ein sogenannter "Hundeknochen") hergestellt.
3. Zu einer vorgegebenen Zeit wurde der Testkörper "grün" aus der Form entnommen und auf eine poröse Fliese aus Keramik oder Kunststoff aufgebracht.
4. Der Testkörper wurde in einen Mikrowellenofen eingebracht und getrocknet. (Behandeln mit Mikrowellen bei 600 kW während 60 Sekunden, und/oder nachfolgende Behandlung bei 700 °C während 2 Minuten oder 15 Minuten oder 30 Minuten oder 60 Minuten.)

Test Nr.	40	41	42	43	44	45
Gewicht Sand	100	100	100	100	100	100
Gewicht 25% NaOH-Lösung	10	10	3	3	2	1
Gewicht pyrogenes Siliciumdioxid	-	2	1	0,6	0,6	0,6
Mikrowelle (1 min)	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein
Beobachtungen	von Hand hergestellte Hundeknochen, waren nach MW beim Be- rühren nicht gebunden	hielt zu- sammen, leicht zu handhaben	hielt zu- sammen, leicht zu handhaben	hielt zu- sammen, leichtes Mischen und Blasen des Kerns	leicht zu mischen, voll- ständiges Benetzen des Sands, gutes Blasen des Kerns	zerkrümelte im Haspel- ofen, formte sich nicht einmal nach 2 min

Test Nr.	40	41	42	43	44	45
700 °C	ohne	2 min	2 min	2, 15, 30 & 60 min	2, 15, 30 & 60 min	2, 15, 30 & 60 min
Wasserkontakt		zerkrümelte	zerkrümelte	zerkrümelte	zerkrümelte	zerkrümelte
Bemerkungen				Festig- keit bei 250 °C nach 40 s = 54 psi, nach 1 min = 118 psi	40 s im Haspel- ofen	funktio- nierte nicht

[0048] Es wurde festgestellt, daß die in den Test Nr. 41, 42, 43 und 44 verwendeten Zusammensetzungen für die Sandbindung zufriedenstellend waren, jedoch die optimale Zusammensetzung, welche eingesetzt wurde, jene im Test Nr. 44 war.

Mechanismus

[0049] Wenn Oberflächen aus Siliciumdioxid (oder Aluminiumoxid, usw.) in Kontakt mit einem "starken" Natriumhydroxid kam, begann eine Reaktion zur Bildung eines Sol-Gels aus teilweise löslichem Natriumsilicat. Der innere Teil der Siliciumdioxidteilchen blieb festes Siliciumdioxid, während die äußere Schicht zunehmende Mengen an Natrium enthielt. Wenn vorgemischt wurde, war diese Reaktion wirksamer.

[0050] Das aktivierte pyrogenes Siliciumdioxid bildete dann eine klebrige Bindung mit dem FAS (oder einem anderen Füllstoff). Das erhaltene Produkt wurde mit Mikrowellen in wenigen Minuten gehärtet (Testkörper dauerten eine Minute, Hausziegel dauerten 9 Minuten). Übliches Trocknen dauerte einige wenige Stunden (2 bis 3 Stunden für Testkörper). Es wurde auch festgestellt, daß RF-Erhitzen oder dielektrisches Erhitzen auch wirksam waren.

[0051] Das Behandeln mit Mikrowellen war bevorzugt, da es ein rasches Trocknen ermöglichte und so die Metalloxid-Alkali-Reaktion rasch beendete.

Vorteile/Nutzen

[0052] Die folgenden Vorteile und Nutzen wurden bei gebundenen teilchenförmigen Produkten festgestellt, die gemäß der Erfindung hergestellt worden waren.

Produkt**Vorteil/Nutzen**

Speiserhülse	Es wurde beim Kontakt mit geschmolzenem Metall kein Rauch gebildet. Dimensionsgenau, das Härten erfolgte in einem für Mikrowellen durchlässigen Kernkasten. Die Dichte war geringer als bei anderen nichtfaserigen Produkten. Faserfrei.
Sandform oder -kern	Beim Kontakt mit geschmolzenem Metall wurde kein Rauch gebildet. Zerbricht nach dem Giesen rasch im Wasser – besonders vorteilhaft für Nichteisengießlinge.
Ziegelstein	Halbe Dichte anderer üblicher Produkte, die bis 1500 °C bewertet werden, und somit ein wesentlich größeres Isoliervermögen.
Gießrinne	Ein Drittel der Dichte anderer üblicher Gießrinnen, die in der Aluminiumschmelzindustrie verwendet werden, ergibt ein geringeres Ausmaß an Wärmeverlust und ein bezüglich der Energie wirksameres Produkt.

[0053] Es wurden auch Anwendungen außerhalb der Metallschmelzindustrien gefunden, z. B. für Brandmauern, Brandschutztüren, Schallisolierung, feuerfeste Deckenpanels, Baumaterialien (wie Ziegelsteine, Pflastersteine und Fliesen) im Leichtbau. Die Formulierungsdichten wurden leicht variiert (z. B. durch Variieren der Füllstoff- und Bindemittelmengen und -qualitäten). Es wurde festgestellt, daß Produkte mit einer niedrigeren Dichte (leichtere Produkte) für den Einsatz bei diesen letztgenannten Anwendungen besser geeignet sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines gebundenen teilchenförmigen Materials mit folgenden Stufen:
 - Zusammenführen eines Alkalis mit einem teilchenförmigen Metalloxid, das in Anwesenheit des Alkalis ein Metallat bilden kann, und
 - Trocknen der Teilchen, nachdem ein Teil jedes Metalloxidteilchens das Metallat gebildet hat, in einer solchen Weise, daß nach dem Trocknen ein nicht umgesetzter Teilchenkern zurückbleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Metalloxid pyrogenes Siliciumdioxid, feines Aluminiumoxid, feines Titanoxid, Zinkoxide oder andere Metalloxide enthält, die in Gegenwart einer Alkalilösung ein Metallat bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Metalloxid ein Füllstoffmaterial, vorzugsweise Flugascheschwimmstoffe oder andere hohle Mikrokugeln, Flugasche, Siliciumdioxidsand, Perlit, Bauxit, Aluminiumoxid oder Gemische dieser Stoffe, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Füllstoff zusätzlich oder alternativ ein nicht oxidierbares Material enthält, das sich mit dem Metallat verbinden kann.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Metallat vor der Stufe des Trocknens der Teilchen teilweise oder vollständig gehärtet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Metallat durch Kohlendioxidgas gehärtet wird.

7. Bindemittel zum Binden eines teilchenförmigen Materials, enthaltend
(a) ein teilchenförmiges Metalloxid, das in Gegenwart eines Alkalis ein Metallat bilden kann,
(b) ein Alkali und
(c) Wasser,
dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali in einer Menge von 3 – 50 Gew %, das teilchenförmige Metalloxid in einer Menge von 10 – 70 Gew % und das Wasser in einer Menge von 30 – 70 Gew %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorliegen.

8. Bindemittel nach Anspruch 7, bei dem das teilchenförmige Metalloxid Siliciumdioxid, vorzugsweise pyrogenes Siliciumdioxid, enthält.

9. Bindemittel nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das Alkali Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid enthält.

10. Bindemittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem das Alkali in einer Menge von 3 – 25 Gew%, das teilchenförmige Metalloxid in einer Menge von 20 – 55 Gew% und das Wasser in einer Menge von 40 – 60 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorliegen.

11. Zusammensetzung zum Herstellen eines Gegenstandes aus gebundenen Teilchen, enthaltend
(a) ein Bindemittel gemäß einen der Ansprüche 7 bis 10 und
(b) ein feuerfestes teilchenförmiges Material.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, bei dem das feuerfeste teilchenförmige Material Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid und/oder ein Aluminosilicat, gegebenenfalls in Form von hohlen Mikrokugeln, enthält.

13. Gegenstand aus gebundenen Teilchen, hergestellt aus einer Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12.

14. Gegenstand aus gebundenen Teilchen nach Anspruch 13, der einen der folgenden Gegenstände beinhaltet: Eine Gießform, einen Gießkern, eine isolierende Speiserhülse, eine exotherme Speiserhülse, eine Duplexspeiserhülse, eine Auskleidung, einen Strömungsregler für geschmolzenes Metall, einen Siebkern, eine Siebhülse und ein Gießwanne-Angießrohr.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen