

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5590518号
(P5590518)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 2 C 1/00 (2006.01)	B 2 2 C 1/00 K
B 2 2 C 1/10 (2006.01)	B 2 2 C 1/10 A
B 2 2 C 9/02 (2006.01)	B 2 2 C 1/10 D
C O 8 L 101/00 (2006.01)	B 2 2 C 9/02 1 O 1
C O 8 K 3/40 (2006.01)	C O 8 L 101/00

請求項の数 16 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-528428 (P2008-528428)	(73) 特許権者	505211374
(86) (22) 出願日	平成18年9月1日(2006.9.1)		エイエスケイ ケミカルズ ゲゼルシャフ
(65) 公表番号	特表2009-507093 (P2009-507093A)		ト ミット ベシュレンクテル ハフツン
(43) 公表日	平成21年2月19日(2009.2.19)		グ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/008571		ドイツ連邦共和国、4 0 7 2 1 ヒルデン
(87) 国際公開番号	W02007/025769		、ライスホルツシュトラッセ 1 6 - 1 8
(87) 国際公開日	平成19年3月8日(2007.3.8)	(74) 代理人	100064012
審査請求日	平成21年8月27日(2009.8.27)		弁理士 浜田 治雄
(31) 優先権主張番号	102005041863.5	(72) 発明者	シュテツツェル, ラインハルト
(32) 優先日	平成17年9月2日(2005.9.2)		ドイツ連邦共和国、4 6 3 2 5 ボーケン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		、ノンネンフェットヴァイデ 2 0
前置審査		(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、ス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】 硼珪酸ガラスを含んだ成形材料混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋳造工業用の鋳型を製造するための成形材であり：

- － 耐火性の成形材料と；
- － 成形材を固化するための結合剤と；

－ 耐火性の成形材料に対して 0. 0 0 1 重量%以上 5 重量%未満の顆粒あるいは粉末の形態の硼珪酸ガラスであり、硼珪酸ガラスは B_2O_3 として計算して 3 重量%超の硼素を含有し、顆粒あるいは粉末の平均粒子直径 (D_{50}) が 5 ないし 5 0 0 μm の範囲であり、そして硼珪酸ガラスは微細空洞球体の形態で含んでなる硼珪酸ガラスを含んでなる成形材。

【請求項 2】

微細空洞球体は 2 0 0 μm 未満の直径を有することを特徴とする請求項 1 記載の成形材。

【請求項 3】

微細空洞球体はその外径の 5 ないし 3 0 % の壁厚を有することを特徴とする請求項 2 記載の成形材。

【請求項 4】

微細空洞球体は 1. 2 g / m l 未満のかさ密度を有することを特徴とする請求項 2 あるいは 3 のいずれかに記載の成形材。

【請求項 5】

硼珪酸ガラスが1500℃未満の融点を有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の成形材。

【請求項6】

結合剤はコールドボックス結合剤、ホットボックス結合剤、珪酸塩結合剤、水ガラスならびに自己硬化性結合剤の中から選択することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の成形材。

【請求項7】

コールドボックス結合剤はフェノールウレタン樹脂、エポキシアクリル樹脂、アルカリフェノール樹脂、水ガラス、および自己硬化性結合剤の一群の中から選択することを特徴とする請求項6記載の成形材。

10

【請求項8】

成形材は硼珪酸ガラスと並んで葉脈形成を削減するための少なくとも1つの別の添加剤を含む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。

【請求項9】

前記少なくとも1つの別の添加剤は有機質の可燃化合物、雲母、および酸化鉄から選択することを特徴とする請求項8記載の成形材。

【請求項10】

成形材は少なくとも1つの有機あるいは無機酸および／または酸源の添加を含んでい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。

【請求項11】

20

成形材は型を被覆するサイズとして形成され、サイズは固形成分に対して0.001重量%以上5重量%未満の硼珪酸ガラスを含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の成形材。

【請求項12】

— 少なくとも鋳造品の一部分に相当する模型を型枠内に形成し；
— 少なくとも1つの耐火性成形材料と結合剤を含んだ成形材料混合物を前記模型を形成した型枠内に注入し；
— 前記成形材料混合物を成形体に硬化させ；
— 前記成形体を前記模型から取り外す、
ことからなる鋳造工業用の成形体の製造方法であり；

30

少なくとも金属注入に際して液化金属と接触する成形体の部分が請求項1ないし11に記載の成形材から形成されるような方式で実施されることを特徴とする方法。

【請求項13】

モデル内に注入される成形材料混合物が請求項1ないし10のいずれかに記載の成形材によって形成されることを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項14】

成形体を模型から取り外した後少なくとも鋳造工程に際して液化金属と接触する成形体の面が請求項1ないし11のいずれかに記載の成形材によって被覆されることを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項15】

40

耐火性の成形材料から形成された鋳造工業用の成形体であり、耐火性の成形材料に対して0.001重量%以上5重量%未満の顆粒あるいは粉末の形態の硼珪酸ガラスであり、硼珪酸ガラスは B_2O_3 として計算して3重量%超の硼素を含有し、顆粒あるいは粉末の平均粒子直径(D_{50})が5ないし500 μm の範囲であり、そして硼珪酸ガラスは微細空洞球体の形態で含んでなる硼珪酸ガラスを含んでいることを特徴とする成形体。

【請求項16】

金属から鋳造品を鋳造するプロセスにおける請求項15記載の鋳造工業用の成形体の適用。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

50

【0001】

この発明は、鑄造工業用の成形体を製造するための成形材料、その種の鑄造工業用の成形体の製造方法、鑄造工業用の成形体、ならびに鑄造品を鑄造するプロセス中におけるその種の鑄造工業用の成形体の適用に関する。

【0002】

金属鑄造製品の製造に際してはまずその形状が実質的に製造される金属鑄造製品に相当している模型が形成される。その模型に給入要素とフィーダが取り付けられる。鑄型の製造のために前記の模型が成形材料混合物を含んだ型枠内に被包される。前記の成形材料混合物は実質的に例えば珪砂等の耐火性の成形材料と、硬化に際して成形材料の粒子を固形の成形体に結合する結合剤とからなる。その成形材料は凝縮されその後硬化する。硬化のために例えば成形体を加熱することができ、それによって結合剤の中に含まれている溶剤を蒸発させるか、あるいは結合剤内の交錯反応を開始させる。また触媒を添加することもでき、それは成形材料混合物の製造に際して既の実施するか、あるいは凝縮された成形体にガス状の触媒を誘導することによって実施することができる。硬化後に成形体が型枠あるいは模型から取り外される。

10

【0003】

鑄型は型とコアとから構成される。型によって鑄造品の外輪郭が定義される。鑄造品の内輪郭あるいは鑄造品内に形成された空洞部の境界はコアによって形成される。完成した鑄型内において型とコアの間に型キャビティが形成され、鑄造に際してそこに液化金属が充填される。

20

【0004】

コアと型と並んでさらに中空体と、補償リザーバとして作用するいわゆるフィーダが存在する。鑄造に際してそれらがまず液化金属を収容し、その際その金属が型キャビティ内に存在する金属よりも長く液体相に滞留するように適宜な処置が施される。型キャビティ内の金属が硬化すると、補償リザーバから液化金属が後流入することができ、それによって金属の硬化によって生じる容積収縮が補償される。

【0005】

鑄型は場合によって複数の成形体から組成された後、鑄型の型キャビティ内に液化金属が注入される。その際流入する液化金属が型キャビティ内に存在する空気を押しのける。その空気は鑄型に設けられた開口部を通じて放出されるか、あるいは鑄型の細孔質部分、例えばフィーダの壁部を介して放出される。金属鑄造品の硬化後にそれが鑄型から取り出される。そのため例えば鑄型を振動させることができ、それによってそれが再び粒子状に粉碎される。さらなる振動によって鑄造品が内部のコアから取り外される。

30

【0006】

金属鑄造品の表面はなお欠陥を有しており、従って所要の表面品質を達成するために機械的な後処理が必要となる。この欠陥の原因は熱であり、その熱は溶融金属の注入に際して鑄型に作用するものであり、それによって鑄型の材料内に張力が生じる。それによって型あるいはコアの表面上の亀裂がもたらされる。その亀裂から溶融金属が流入して一般的に葉脈と呼ばれるような鑄造品内に層構造を残す。この鑄造不良は特に成形材料として珪砂を使用した際に発生し、その理由は珪砂が液化金属の熱効果によって結晶構造の変化ならびに例えばそれに従った密度の変化を発生させるためである。加えて剥離、浸透、および焼着等の鑄造不良も生じる。

40

【0007】

鑄造不良を大幅に削減するために、珪砂の他に成形材料の容積変化を補償するための多様な添加剤が成形材料混合物に添加される。

【0008】

例えば珪砂に酸化鉄を約1ないし3重量%の分量で添加する。珪砂と酸化鉄から鉄橄欖石が形成され、それによって鑄型内に発生する張力が低減され従って葉脈形成の傾向が抑制される。しかしながら、酸化鉄の添加に際して観察される鑄型の低い機械的耐久性が問題である。加えて、鉄橄欖石の形成によって鑄型内への焼着の危険性の増大がもたらされ

50

、それによって鑄造品に不均一性が形成され、それも後処理しなければならない。さらに成形材料混合物の葉脈形成を低減するために木粉あるいは炭塵等の有機材料を約1ないし3重量%の分量で添加することができる。その有機材料は鑄造プロセス中に燃焼する。その際に鑄型の容積全体にわたって細孔が生じ、それによって珪砂の容積膨張が吸収され、従って外側に向かっては鑄型の寸法変化は発生しない。この添加剤の問題点は、燃焼に際して発生するガスの量である。鑄型からのガスの放出が不可能な場合、侵入したガスによって液化金属中に気泡が形成され、それによって硬化後の鑄造品に空洞部が形成される。さらに前記の有機添加剤によって鑄型の安定性が低下し、従って鑄造工程に際して発生した機械的負荷への耐久性が低下する。

【0009】

10

さらに、例えば米国特許第4735973号明細書に記載されているように、0.5ないし5重量%の酸化チタンを成形砂に添加することによって葉脈の形成を低減することができる。その酸化チタンによって成形材料の熱膨張が低減され、それによって葉脈の形成が大幅に抑制される。また、二酸化チタンは鑄型の機械的耐久性に影響は与えず、またその添加剤によって追加的なガスの生成は発生しない。しかしながら、酸化チタンを添加剤として含んでいる成形材料混合物によって、鑄型の壁部内への液化金属の浸透傾向の上昇が観察され、従って鑄込みの前に鑄型の表面をサイズあるいはその他の材料によって処理しなければならない。

【0010】

鑄造品の品質を向上する別の可能性として、例えばクロマイト、ジルコニウム、あるいはカンラン石砂等の、より低い熱膨張性を有する成形材料を使用することもできる。それらの成形材料からなる鑄型は極小さなレベルで葉脈の形成を発生させる。しかしながらこの成形材料は比較的高価である。

20

【0011】

さらに、砂をまず窯内で一種のペースト状に溶融させ硬化後に粉碎するような方式で処理することもできる。得られた砂を約50%の珪砂と混合する。そのようにして得られた成形材料は鑄造に際してそれ以上膨張せず、従って葉脈の形成は殆ど観察されない。この方法における問題点は、成形材料の製造に際しての手間とそれによって生じる高いコストである。

【0012】

30

欧州特許出願公開第0891954号A1明細書には、一定比率の珪酸アルミニウム空洞球体を含んでいる成形材料混合物が記載されている。この珪酸アルミニウム空洞球体の添加によって鑄型の表面上の亀裂の形成を顕著に低減することができる。成形材料の熱膨張は球体空洞空間によって補償される。この添加剤は鑄型の機械的負荷耐久性を低下させることなく、またガス生成を増大させることもない。しかしながら鑄造に際して最適な結果を得るためには、成形材料混合物全体に対する空洞球体の比率を約10ないし20%に選択しなければならない。それによっても鑄型の製造コストが増加する。

【0013】

独国特許第19609539号明細書には、氷晶石を添加剤として鑄造産業用の成形材料混合物に付加することが提案されている。砂に対して0.1ないし10重量%の氷晶石の添加によって葉脈の無い表面が達成される。その際氷晶石は唯一の添加剤として使用することも、木粉、雲母、酸化鉄等のその他の要素と結合して使用することも可能である。また氷晶石の使用によって、特に鑄造表面の極端な癭痕化によって認識することができる別の鑄造不良が発生する。

40

【0014】

鑄造産業において鑄造表面の改善のために使用される別の技術は、(高)耐火性の無機材料の懸濁液による鑄型の被覆である。一般的にサイズと呼ばれているその型被覆は、熔融金属による熱負荷から鑄型を保護するものであり、それによって鑄造表面の改善につながり、熔融金属と鑄型の容易な分離が可能となり、鑄造面不良が低減される。

【0015】

50

最も単純な場合サイズはキャリア液からなり、その中に微粒子状の耐火性材料が懸濁されている。サイズは、例えば塗布、噴霧、注入、あるいは浸漬によって、少なくとも液化金属と接触する鋳型の面上に塗付することができる。キャリア液中に含まれている結合剤が、乾燥後に無機質の基礎物質が鋳型の表面に固定されるように作用する。

【0016】

サイズ中に使用される典型的な無機質基礎物質は、コランダム、マグネサイト、ムライト、石英あるいはクロマイト等の鉱酸化物、珪酸ジルコニウム、カンラン石あるいはシャモット等の珪酸塩、ならびにコークスあるいはグラファイトである。キャリア液としては、水または例えばエタノールあるいはイソプロパノール等の有機溶剤を使用することができる。典型的な結合剤は、澱粉派生物、リグニン派生物、天然樹脂、合成樹脂あるいは合成物質である。サイズはしばしばさらにキャリア液内における固形成分の沈殿を防止する沈殿防止剤を含んでいる。沈殿防止剤としては、保水能力のある膨潤性の層状珪酸塩あるいはセルロース派生物が使用される。

10

【0017】

しばしば生じるサイズの問題点は型被覆材の極めて高密度な構造であり、そのため十分なガス透過性を達成することができない。しかしながらこのことは、鋳造プロセスに際して結合剤の熱分解によって生じるガスを制御して排出するために必要である。そうでなければ、コア内部のガス圧が金属静圧を超過し、金属が沸騰してその結果鋳造品内の気泡形成に通じる。さらに被覆材の部分的な破損ならびにそれに従った鋳造品内への破片の混入も観察されることがある。

20

【0018】

独国特許第4203904号C明細書においては、ガス透過性を上昇させるためにサイズ内に有機繊維を付加することが提案されている。しかしながらその繊維は玉を形成する傾向があり、従ってサイズの均等配分も平坦な塗布も保証することができない。

【0019】

国際公開第94/26440号パンフレットには、型被覆材を製造するための鋳造用サイズが記載されており、それが使用可能に完成したサイズに対して1ないし40重量%の分量で有機空洞球体を含んでいる。サイズはさらに、使用可能に完成したサイズに対して0.1ないし10重量%の分量で有機あるいは無機繊維を有することができる。空洞球体には不活性ガスを充填することが好適である。空洞球体は、酸化アルミニウム、石英、マグネサイト、ムライト、クロマイト、酸化ジルコニウムおよび／または酸化チタン等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン、硼化チタン、窒化硼素、および／または炭化硼素等の硼化物、炭化物および窒化物、炭素、ガラス、あるいは金属、またはそれらの材料の混合物から形成することができる。例によれば、アルミニウム性の空洞球体を使用され、その粒子大は80%が250ないし90 μm となる。その比率は水サイズにおいて5あるいは10重量%、アルコールサイズにおいては4あるいは10重量%となる。その他の材料からなる空洞球体は例中において使用されていない。ガラス製の空洞球体の特性および組成については詳細な説明が成されていない。

30

【0020】

以下において、成形材料混合物およびサイズを“成形材”という概念で統合する。“成形材料混合物”という概念からは、塑性および硬化によって鋳型あるいは成形体を製造するために使用される混合物が理解される。

40

【0021】

従って本発明の目的は、鋳造品上に平滑で殆ど鋳造不良がない表面を形成することができる、鋳造工業用の鋳型を製造するための成形材を提供することである。

【0022】

前記の課題は、請求項1に記載の特徴を有する鋳造工業用の鋳型を製造するための成形材によって解決される。従属請求項の対象は成形材の好適な追加実施形態である。

【0023】

本発明によれば、成形材が主要な構成成分として硼珪酸ガラスを含む。意外なことに、

50

硼珪酸ガラスの添加によって鑄造品の表面の顕著な改善を達成できることが確認され、すなわち鑄造不良の数および頻度を大幅に低下させることができる。成形材中の硼珪酸ガラスの比率によって葉脈の形成および浸透を殆ど阻止することができる。成形材への硼珪酸ガラスの添加の別の利点は、鑄造によって得られる鑄造品の極めて平滑な表面である。本発明に係る成形材から製造される成形体あるいは鑄型は極めて高い機械的耐久性を備えており、従って従来から知られている鑄型に比べて成形器具からの取出しに際しての成形体あるいは鑄型の破損、あるいは液化金属の充填に際しての鑄型の潰蝕を大幅に低下させることができる。

【0024】

本発明に係る成形材は、鑄型を製造するための成形材料混合物ならびにサイズのいずれとして形成することもできる。本発明に係る成形材は硼珪酸ガラスと並んで成形材料および結合剤を含んでおり、その結合剤によって成形材を固化させることができる。成形材料としては耐火性の成形材料を使用することが好適である。

10

【0025】

耐火性の成形材料としては例えば珪酸アルミニウムを使用することができ、また例えば繊維質の耐火性物質、または石英砂、酸化ジルコニウム砂、あるいはクロム酸砂を使用することができる。さらに、例えばムライト ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ 、ここで $x=2$ ないし 3 、 $y=1$ ないし 2 ；理想形態： Al_2SiO_5) 等の合成された耐火性成形材料を使用することもできる。再処理された鑄造用砂を成形材料として使用することも可能である。

20

【0026】

本発明に係る成形材のサイズとしての実施形態において、成形材料としてサイズに関して一般的な成形材料を使用することができる。成形材料としては、例えばコランダム、マグネサイト、ムライト、石英、あるいはクロマイト等の鉬酸化物、珪酸ジルコニウム、カンラン石、あるいはシャモット等の珪酸塩、ならびにコークスあるいはグラファイトが適している。

【0027】

成形材料の選択において制限はない。成形材料混合物あるいはサイズに関して一般的な全ての成形材料を使用することができる。

【0028】

本発明に係る成形材は別の構成成分として成形材を固化させるための結合剤を含む。ここでも鑄造工業の分野において一般的な結合剤を使用することができる。本発明に係る成形材を成形体あるいは鑄型の製造用の成形材料混合物として実施する場合、例えばコールドボックス、ホットボックスあるいはウォームボックス方法によって使用される結合剤を適用することができる。例えば水ガラス（珪酸ナトリウム）を結合剤として使用することもできる。有機結合剤を使用することが好適である。水ガラスを結合剤として使用する場合、一実施形態、特に成形体あるいは鑄型の製造用の成形材料混合物としての実施形態において本発明に係る成形材が粒子状の酸化金属を含まず、特に酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、および酸化亜鉛の一群から選択される粒子状の酸化金属を含まない。本発明に係る成形材がサイズとして形成される場合、結合剤として例えば澱粉派生物、リグニン派生物、天然樹脂、合成樹脂あるいは合成物質を使用することができる。

30

40

【0029】

成形材料あるいは結合剤の比率は通常範囲で選択することができる。成形体あるいは鑄型の製造用の成形材料混合物としての実施形態において、いずれも成形材の重量に対して通常成形材料が 50 ないし 99.7 重量%、特に 80 ないし 99.5 重量%の比率で含まれ、結合剤は 0.3 ないし 20 重量%、特に 0.5 ないし 10 重量%の比率で含まれる。本発明に係る成形材のサイズとしての実施形態において、いずれもサイズの固形分すなわち溶剤を除いた分に対して、成形材料が 50 ないし 98 重量%、特に 60 ないし 90 重量%の比率で含まれ、結合剤は 2 ないし 10 重量%、特に 3 ないし 5 重量%の比率で含まれる。

50

【0030】

前述した構成成分と並んで、本発明に係る成形材は例えば粘土鉱物、グラファイト、デキストリン、鉱油等の一般的な構成成分を含むことができる。

【0031】

本発明に係る成形材の好適な特性は既に極めて低い硼珪酸ガラスの比率において観察される。硼珪酸ガラスは、成形材料に対して（またはサイズの場合固形成分に対して）少なくとも0.001重量%、特に少なくとも0.005重量%、特に好適には少なくとも0.01重量%の比率で成形材中に含まれることが好適である。硼珪酸ガラスの比率は、いずれも成形材料に対して（またはサイズの場合固形成分に対して）、5重量%未満、特に2重量%未満、特に好適には0.01ないし1重量%の範囲で選択することが好適である。

10

【0032】

硼珪酸ガラスは顆粒あるいは粉末の形態で本発明に係る成形材中に含むことができる。その顆粒あるいは粉末の粒子直径は、平均直径 D_{50} が5ないし500 μm 、特に10ないし250 μm の範囲となるように選択することが好適である。平均直径 D_{50} は、例えば篩分析あるいはレーザ粒度分析等の一般的な方法で判定することができる。顆粒および粉末の微細性は、特にメッシュ幅350 μm の篩上の残留分が最大でも10重量%となり、メッシュ幅200 μm の篩上の残留分が最大でも20重量%となるように選択することが好適である。

【0033】

20

極めて好適な実施形態によれば、硼珪酸ガラスが微細空洞球体の形態で成形材中に含まれる。その際微細空洞球体としては5ないし500 μm 、特に10ないし250 μm の寸法レベルの直径を有し、その包皮が硼珪酸ガラスで形成された空洞球体が理解される。微細空洞球体には水素、空気、または例えば窒素あるいは窒素と二酸化炭素の混合物等の不活性ガスを充填することが好適である。

【0034】

微細空洞球体は200 μm 未満の直径を有することが好適である。微細球体の大きさは例えば篩分析によって測定することができる。

【0035】

微細空洞球体はその外径の5ないし30%、特に6ないし20%の壁厚を有することが好適である。

30

【0036】

微細空洞球体は1.2g/ml未満、特に0.5g/ml未満のかさ密度を有することが好適である。

【0037】

本発明に係る成形材中に含まれている微細空洞球体は一般的な硼珪酸ガラスから形成することができる。その硼珪酸ガラスは2ないし10重量%の酸化ナトリウムおよび酸化カリウムと、1ないし10重量%の酸化アルミニウムと、0ないし10重量%のアルカリ土類酸化金属と、60ないし90重量%の二酸化珪素を含むことが好適である。硼珪酸ガラスは一定比率の硼素を有し、 B_2O_3 として計算して3重量%超、特に5ないし15重量%の硼素を含有することが好適である。その他の構成成分は有機シランまたはシロキサン、例えばメチルトリメトキシシランあるいはジメチルポリシロキサンとすることができる。

40

【0038】

発明者等は、硼珪酸ガラスが特に微細空洞球体の形態で成形材中に含まれている場合液化金属の温度の作用によって熔融し、それによって空洞部が露出しその空洞部が温度上昇に従った成形材料の容積増加を補償すると推定している。

【0039】

硼珪酸ガラスの融点は1500 $^{\circ}\text{C}$ 未満、特に500ないし1000 $^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定することが好適である。

50

【0040】

前述したように本発明に係る成形材は、成形体あるいは鋳型、特に型およびコアを製造するための成形材料混合物として実施することができる。成形材を固化させるために、成形材の固化のために一般的な結合剤を含んでいる。その結合剤はコールドボックス結合剤、ホットボックス結合剤、自己硬化性結合剤、および水ガラス（珪酸塩結合剤）の中から選択することが好適である。

【0041】

葉脈形成の傾向はコールドボックス結合剤において特に強く現れる。従って特にコールドボックス結合剤を含んでいる成形材において硼珪酸ガラス微細空洞球体の使用が極めて好適である。

10

【0042】

コールドボックス結合剤は、アミンによって硬化させることができるフェノールウレタン樹脂、 SiO_2 によって硬化させることができるエポキシアクリル樹脂、 CO_2 または蟻酸メチルによって硬化させることができるアルカリフェノール樹脂の一群の中から選択することが好適である。その他に、特に CO_2 によって硬化させることができる水ガラスならびに自己硬化性の樹脂も結合剤として使用することができる。

【0043】

アミンによって硬化させることができるフェノールウレタン樹脂を結合剤として使用することが特に好適である。この結合剤は当業者において周知である。この種の結合剤システムは例えば米国特許第3409579号明細書または米国特許第4526219号明細書に記載されている。

20

【0044】

別の好適な実施形態によれば、水ガラスが結合剤として使用される。その際水ガラスとしては、従来から結合剤として鋳造工業用の成形材料混合物内に使用されている一般的な水ガラスを使用することもできる。その水ガラスは溶解されたナトリウムあるいはカリウム珪酸塩を含んでおり、ガラス状のカリウムおよび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、2.0ないし3.5の範囲の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モジュラスを有することが好適であり、そこでMはナトリウムおよび／またはカリウムを示している。水ガラスは20ないし50重量%の範囲で固形成分を有することが好適である。固形の水ガラスを本発明に係る成形材中に含有することもできる。成形材中における比率についてはいずれも水ガラスの固形成分のみが考慮される。水ガラスが結合剤として使用される場合、それは例えば脱水によって固化することもできる。

30

【0045】

本発明に係る特に硼珪酸ガラス微細空洞球体の形態における硼珪酸ガラスの成形材への添加の利点は、本発明に係る硼珪酸ガラスの添加によってその他の添加剤の特性に不要な影響が与えられないことである。従って、好適な実施形態によれば本発明に係る成形材は硼珪酸ガラスと並んで葉脈形成を削減するための少なくとも1つの別の添加剤を含むことができる。

【0046】

前記少なくとも1つの別の添加剤は有機質の可燃化合物、雲母、および酸化鉄から選択することが好適である。

40

【0047】

別の好適な実施形態によれば、本発明に係る成形材は少なくとも1つの有機および／または無機酸および／または酸源の添加を含んでいる。

【0048】

成形材の加工時間はしばしばそのpH値に依存する。従って例えば塩基が特にコールドボックス方式において成形材の硬化プロセスを加速する。成形材への微細空洞球体の添加はpH値を変化させるように作用し得るため、そのpH値変化ならびにその結果として伴われる成形材の加工時間の短縮化を少量の物質の添加によって阻止することが可能である。これは例えば有機あるいは無機酸の添加によって行うことができるが、一般に使用され

50

ている緩衝剤を添加することも可能である。それらの酸の例として、特に蟻酸、酢酸、マレイン酸、マロン酸、フマル酸、アジピン酸、安息香酸、油酸等の（div.）脂肪酸、ラウリン酸あるいはステアリン酸、乳酸、クエン酸、蔞酸、硼酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、サリチル酸、グリコール酸、グリオキシル酸、リン酸、硫酸、塩酸、フッ化水素酸、または例えばフォスフォロキシクロライド等の上記の酸の源として使用可能な物質が挙げられる。成形材の製造に際してそれらの酸を（独立した）物質として成形材に添加するか、または成形材料および／または結合剤との混合物あるいはその他の添加剤との混合物として添加することができる。

【0049】

別の好適な実施形態によれば、本発明に係る成形材はサイズとして形成される。そのサイズは水性サイズならびに例えばアルコールサイズのいずれとして形成することもできる。本発明に係るサイズは実質的に従来知られているサイズと同様であるが、追加的に硼珪酸ガラス微細空洞球体をサイズ中に含有している。水あるいはアルコールの比率は約20ないし80重量%、特に40ないし70重量%となる。本発明に係るサイズは、流動性を調節するためのベントナイト、繊維質、グラファイト、界面活性剤、あるいは保存料等の一般的な構成成分を含んでいる。本発明に係るサイズの適用によれば液化金属の影響による保護被覆の剥離が、仮に有ったとしても極めて稀にしか観察されない。

10

【0050】

本発明に係る成形材は硼珪酸ガラス微細空洞球体と並んで例えば珪酸アルミニウム等のその他の材料からなる微細空洞球体を含むことができる。しかしながら、本発明に係る成形材は硼珪酸ガラス微細空洞球体のみを含み、その他の材料からなる微細空洞球体は含まないことが好適である。

20

【0051】

本発明の別の対象は、

- 少なくとも鋳造品の一部に相当する模型を形成し；
- 前記モデル内に成形材料混合物を注入し；
- 前記成形材料混合物を成形体に硬化させ；
- 前記成形体を前記模型から取り外す、

ことからなる鋳造工業用の成形体の製造方法に関する。

【0052】

本発明に係る方法は、少なくとも金属注入に際して液化金属と接触する成形体の面が上述したような成形材から形成されることを特徴とする。

30

【0053】

鋳造工業用の成形体としては、一般的に金属鋳造に際して鋳造品を成形するために使用されるような成形体が理解される。その種の成形体は例えば型とコア、さらにフィードあるいは給入要素等の中空部材である。鋳型としては、金属鋳造のために直接使用される型が理解される。そのような鋳型は複数の成形体から構成されている。

【0054】

本発明に係る方法の重要な特徴は、少なくとも鋳造に際して液化金属と接触する面が一定比率の硼珪酸ガラス、特に硼珪酸ガラス微細空洞球体を含むような方式で成形体の製造が実施されることである。

40

【0055】

このことは多様な方式で達成することができる。本発明に係る方法の第1の実施形態によれば、成形体を製造するための成形材料混合物が完全に前述した成形材からなり、一定比率で硼珪酸ガラスを含んでいる。前述したように、硼珪酸ガラスは微細空洞球体の形態で成形材中に付加することが好適である。成形材の製造に際して硼珪酸ガラス微細空洞球体は（独立した）物質として成形材に添加するか、または成形材料および／または結合剤との混合物あるいはその他の添加剤との混合物として添加することができる。微細空洞球体の比較的低い機械的耐久性のため、成形材の製造に際して高い剪断力が成形材に作用すべきではなく、それによって微細空洞球体の早期の破壊が防止される。

50

【0056】

硼珪酸ガラスを含んでいる模型の部分のみに成形材が充填されるように成形材を模型に注入することができ、残りの容積には硼珪酸ガラスを含んでいない成形材料が充填される。しかしながら成形体全体が特に微細空洞球体の形態の硼珪酸ガラスを含んだ成形材から形成されることが好適である。この実施形態によれば、全容積にわたって例えば微細空洞球体の形態の硼珪酸ガラスが均等に配分された成形体を得られる。

【0057】

ここで成形体を製造するための模型は冒頭に述べたような模型に相当し、ここでその模型は場合によって型枠を含んでいる。

【0058】

本発明に係る方法の別の実施形態によれば、前述した成形材が型被覆材としてのサイズの形態で塗布される。ここで鋳造工業用の成形体は前述と同様に硼珪酸ガラス微細空洞球体を含んだ成形材料または硼珪酸ガラス微細空洞球体を含んでいない成形材料から製造することができる。ここでサイズは硬化したあるいは硬化していない成形体上に例えば噴霧、塗布、あるいはサイズ中への鋳型の浸漬等の一般的な方法で塗付することができる。

【0059】

本発明の別の対象は耐火性の成形材料から形成された鋳造工業用の成形体に係り、少なくとも鋳造工程に際して液化金属と接触する成形体の部分が硼珪酸ガラスを含んでいることを特徴とする。前述したように本発明に係る方法において、硼珪酸ガラスは例えばサイズから形成された成形材料被覆材の形態で鋳型あるいは成形体の外側部分にのみ含まれているか、または成形体全体あるいは鋳型全体に均等に分配されて存在することが可能である。

【0060】

前述したように、硼珪酸ガラスは硼珪酸ガラス微細空洞球体の形態で成形体中あるいはサイズから形成された型被覆材内に含まれる。微細空洞球体の詳細な特性については既に記述した。

【0061】

本発明の別の対象は、場合によって複数の成形体から形成することができる、前述したような鋳造工業用の鋳型の鋳造品の鋳造プロセスへの適用に関する。そのプロセスは一般的な方式で実施される。まず、少なくとも液化金属と接触する面が特に微細空洞球体の形態の硼珪酸ガラスを含んだ成形材から形成されている鋳型を製造する。この鋳型内に液化金属を注入する。金属としては金属鋳造において一般的な全ての金属を使用することができる。金属としては、比較的低い融点を有するアルミニウムあるいはマグネシウム等の軽金属、または鋳鉄あるいは鋼鉄等の高い沸点を有する金属を使用することができる。鋳型あるいはサイズ中への微細空洞球体の適用は特定の鋳造物種類に限定されることはなく、軽金属から鋼鉄鋳造物まで全ての鋳造物種類が含まれる。本発明に係る鋳型あるいは本発明に係る成形体は、軽金属鋳造よりも高い温度に到達する鉄鋳造用の鋳造工業のために適用することが極めて好適である。

【0062】

次に、本発明について例および添付図面を参照しながらより詳細に説明する。

【0063】

分析方法：

かさ密度の判定：

目盛付けされていて1000ml目盛上で切断されたガラスシリンダを空で計量する。続いて粉末漏斗を使用して測定する物質を一気に充填し、従ってメスシリンダの上端部の上に山が形成される。定規を使用してその山を切り落とし、シリンダの外部に付着した材料を除去する。シリンダを再び計量する。その重量差がかさ密度に相当する。

【0064】

平均粒子直径 (d_{50})：

平均粒子直径はドイツ国ヘレンスベルグ市のマルバーン・インストルメンツ社製のマ

10

20

30

40

50

スターサイザ S を使用したレーザ回折法によって製造者の指示に従って測定する。

【0065】

以下の実験のためオメガ・ミネラルス・ジャーマニー有限会社製の硼珪酸ガラス微細空洞球体 Q-セルタイプ 5020 FPS が使用された。微細球体は白色で 100 ないし 200 μm の範囲の粒子大と、0.14 ないし 0.70 g/cm^3 の実効密度と、 $9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の熱膨張係数と、3.5 ないし 4.0 の硬度（モース）を有している。微細空洞球体の平均粒子大は 40 μm である。耐圧強度は 40 MPa である。

【0066】

成形材を評価するためにいずれもドームコアを製造する。そのため 20 kg の石英砂 100 T H 25、ならびに結合剤としての 160 g のノバテン^(R) 155 および 160 g のノバテン^(R) 260（ドイツ国ヒルデン市の A S K 有限会社製）からなる成形材から蓋部コアと給入コアを有する円形の主コアを製造し、それが 310 mm の直径と 157 mm の高さを有するシリンダ形状の中空部を内包するものとなる。シリンダ形状の中空部の基底部上には、50 mm の高さで 50 mm の直径を有する 5 個の丸天井型のドームコアが接着剤によって固定される。ドームコアはいずれも検査される成形材によって形成される。まずドームコアを主コアの中空部の基底部上に接着し、中空部を蓋部コアによって閉鎖することによって型が構成される。蓋部コア内には 20 mm の直径の円形の開口部が設けられている。蓋部コア上に漏斗形状の給入コアが、蓋部コアの開口部に漏斗が通じるような方式で固定される。鑄造工程は重力鑄造によって実施される。鑄造温度は約 1410 ないし 1430 $^\circ\text{C}$ である。鑄造時間は約 10 秒であり、鑄造重量は約 15 kg である。

【0067】

例 1 ないし 3 および比較例 1：成形砂内における硼珪酸ガラス微細空洞球体の適用

一連の実験のために、石英タイプ H 32（フレヘン市のクヴァルトツヴェルケア有限会社製）にまず検査する添加剤を混合し、その後アシュラントーグジュートヒェミーケルンフェスト（A S K）有限会社製のコールドボックス結合剤（イソキュア^(R) 366（成分 I）とイソキュア^(R) 666（成分 I I）を混合した。成分毎の混合時間は 1 分間とした。添加剤の添加量は砂の総重量に対して 0 ないし 2.0 % に達した。結合剤システムは成分毎に 0.8 ないし 0.9 % の比率で添加した。硬化工程はアミンガス噴射によって実施した。そのため A S K 社製の触媒 700 を 2 バールの噴射圧でコア型枠を介して誘導した。

【0068】

比較例 1 のために添加剤を含まない混合物を製造した。例 1 ないし例 3 のために、いずれもドイツ国ヒルデン市の A S K 社より市販されている澱粉ベースの添加剤（例 1）、雲母ベースの添加剤（例 2）、ならびに堅木ベースの添加剤（例 3）を使用した。添加剤はそれぞれ純粋に（例（a））、ならびに 2.5 % の Q-セル^(R) によって改質して（例（b））検査した。

【0069】

鑄造金属として鉄（G G 25）を使用した。鑄造温度は 1420 ないし 1430 $^\circ\text{C}$ とした。鑄造時間は約 10 秒であった。

【0070】

実験データは表 1 に示されている。

【0071】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 : サイズが付加されていない成形体を用いた鑄造実験

実験	比較例	1 A	1 B	2 A	2 B	3 A	3 B
添加剤	--	澱粉	Q-セル/澱粉	雲母	Q-セル/ 雲母	堅木顆粒	Q-セル/ 堅木顆粒
分量	--	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	2%	1%
パート 1 :	0.8%	0.9%	0.9%	0.9%	0.9%	0.8%	0.8%
パート 2 :	0.8%	0.9%	0.9%	0.9%	0.9%	0.8%	0.8%
組成 [%]							
添加剤		100.0	97.5	100.0	97.5	100.0	97.5
Q-セル			2.5		2.5		2.0
製品特性							
かさ密度		0.58-0.68	0.58-0.64	0.36-0.42	0.39-0.4	0.25-0.30	0.25-0.30
鑄造評価							
鑄造金属	GG25	GG25	GG25	GG25	GG25	GG25	GG25
鑄造温度	1420°C	1420°C	1429°C	1420°C	1420°C	1429°C	1420°C
鑄造時間	10"	10"	10"	10"	10"	10"	10"
葉脈発生	極めて強	無	無	無	無	無	無
浸透	弱	中程度	無	無	無	強	無
潰蝕				強	無		
その他							

得られた試験体は図1に写真画像で示されている。図1にはそれぞれ2つの写真画像が示されており、それらは異なった光線角度が使用されたものである。

【0073】

比較例、すなわち添加剤を添加していないものにおいて、極小さな浸透が観察され、それは平滑な被検体の表面から確認可能である。しかしながら極めて強い葉脈形成が発生しており、それは写真画像上で被検体の表面上の顕著な筋部として確認可能である。

【0074】

純粋な澱粉が添加剤として使用された例1Aにおいて、葉脈形成は観察されなかった。写真画像において被検体の表面上に筋部は確認されない。表面は均一に湾曲している。しかしながら、鋳型内への中程度の鉄の浸透が発生する。このことは写真画像上で被検体の粗い表面から確認可能であり、それによって入射光が強度に散乱する。

10

【0075】

澱粉の2.5%の比率のQ-セル^(R)を添加剤として添加した例1Bにおいて、葉脈形成は観察されない。表面は均一に湾曲し、鋭敏な突起部は存在しない。被検体は綺麗な表面を示し、それは均一で幾らか鏡面状の光反射によって確認可能である。

【0076】

例2Aのように雲母を添加剤として使用すると葉脈形成は観察されない。しかしながらその被検体は強度の潰蝕を示し、それは不均一な被検体の形状から確認可能である。

【0077】

例2Bのように雲母と並んでQ-セル^(R)微細空洞球体を添加剤として添加した場合、葉脈形成は観察されない。綺麗な被検体の鋳造面が観察される。このことは写真画像上で僅かに反射性の被検体の表面によって確認可能である。

20

【0078】

例3Aにおいては堅木顆粒が添加剤として使用される。葉脈形成は観察されない。しかしながら、写真画像によって示されているように鋳型内への液化鉄の強度の浸透が発生する。被検体の表面は極めて粗く、入射光を強度に散乱させる。

【0079】

例3Bのように別の添加剤としてQ-セル微細空洞球体が堅木顆粒に添加されると、葉脈形成は観察されない。被検体の表面は平滑であり、それは入射光の反射によって確認可能である。

30

【0080】

全ての添加剤タイプにおいて極めて少量のQ-セル微細空洞球体によって鋳造面の顕著な改善が達成された。それどころか、薄壁状の鋳造品の場合サイズを省略するか、あるいは薄くサイズ塗付したコアが可能となる。

【0081】

例4および例5：サイズ中における微細空洞球体の適用

既に良好に葉脈の形成を防止するように作用するサイズにQ-セル^(R)微細空洞球体を添加した。そのため以下に記述するように、砂、添加剤、およびコールドボックス樹脂からドームコアを製造した。サイズとしてはアシュラントージュートヒェミーケルンフェスト有限会社から市販のケルントップ^(R)WV021010Bを使用した。例4においては純粋なサイズを使用し、他方例5においては0.3重量%のQ-セル^(R)微細空洞球体を添加した。そのサイズは、浸漬に際して等しい層厚が達成されるような粘度に調節した。実験条件および結果は表2に記載されている。

40

【0082】

【表 2】

表 2： サイズが付加された成形体を用いた鑄造実験

例	4	5
添加剤		
砂	H 3 2	H 3 2
成分 1 (I C 3 6 6)	0. 8 %	0. 9 %
成分 2 (I C 6 6 6)	0. 8 %	0. 9 %
組成 [%]		
ケルントップ WV 021010 B	1 0 0. 0	9 9. 7
Q-セル	—	0. 3
製品特性		
粘度、 ブルックフィールドスピ ンドル 4、 2 0 r p m	3 2 0 m P a s	3 2 0 m P a s
流動時間 DIN 4mm	1 2. 8 s	1 2. 8 s
湿式層厚 (艶消し)	2 5 0 μ m	2 5 0 μ m
鑄造金属	SiMo KKK 6586	SiMo KKK 6586
鑄造温度	1 4 7 8℃	1 4 7 8℃
鑄造時間	約 1 0 s	約 1 0 s
葉脈発生	極めて強	無
浸透	少	無
潰蝕	無	無

【0083】

得られた被検体は図 2 に写真画像によって示されている。例 4 においては僅かな葉脈形成傾向が観察される。被検体の表面は幾らか艶消しである。鑄型内への幾らかの液化鉄の浸透が発生する。少量の硼珪酸ガラス微細空洞球体の添加によって葉脈形成が全く観察されなくなる。鑄造面は平滑であり、それは被検体の表面の光反射によって確認可能である。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図 1-1】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完された添加剤を含んでいる成形体を使用されている。

【図 1-2】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完された添加剤を含んでいる成形体を使用されている。

【図 1-3】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完された添加剤を含んでいる成形体を使用されている。

【図 1-4】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完された添加剤を含んでいる成形体を使用されている。

【図 1-5】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完され

た添加剤を含んでいる成形体が使用されている。

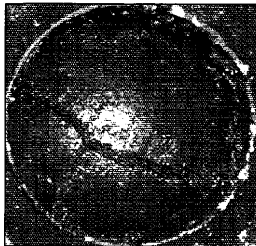
【図１－６】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完された添加剤を含んでいる成形体が使用されている。

【図１－７】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加されておらず部分的に硼珪酸ガラス微細空洞球体によって補完された添加剤を含んでいる成形体が使用されている。

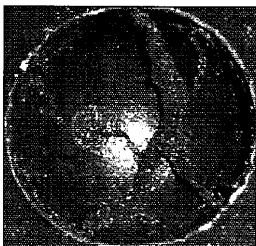
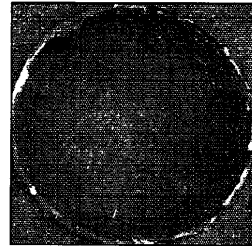
【図２】鉄の鑄造において得られた被検体（いわゆるドームコア）の表面の写真撮影であり、サイズが付加された成形体が使用されている。型被覆材は一方において硼珪酸ガラス微細空洞球体入りで実施され、他方では硼珪酸ガラス微細空洞球体無しで実施されている。

10

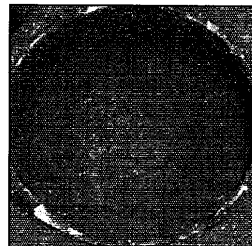
【図１－１】



【図１－２】

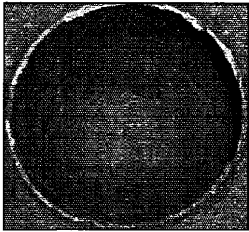
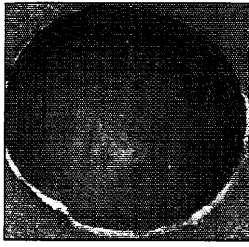


比較例



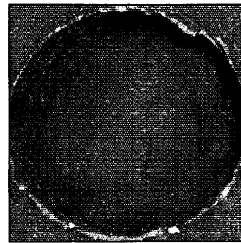
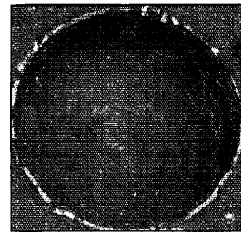
例1A

【図 1 - 3】



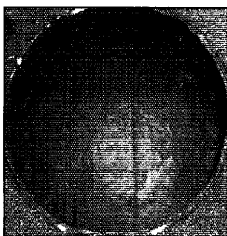
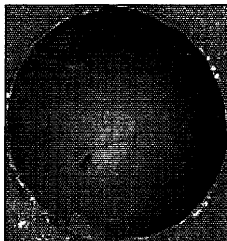
例1B

【図 1 - 4】



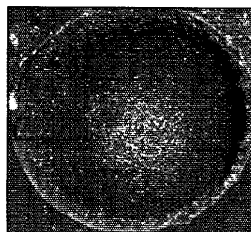
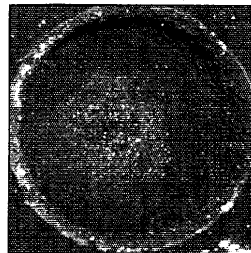
例2A

【図 1 - 5】



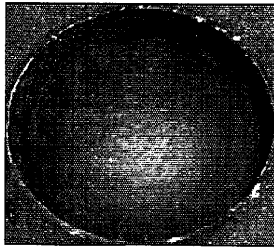
例2B

【図 1 - 6】



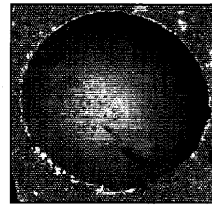
例3A

【図 1 - 7】

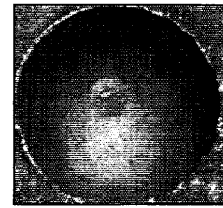


例3B

【図 2】



例4



例5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/00 (2006.01) C 0 8 K 3/40
C 0 8 K 3/00

(72)発明者 ジーニェック, アントニー
ドイツ連邦共和国、4 0 7 2 1 ヒルデン、ハインリヒ・ハイネーシュトラッセ 8 6
(72)発明者 ミュラー, イェンス
ドイツ連邦共和国、4 2 7 8 1 ハーン、ツェッペリンシュトラッセ 2 アー
(72)発明者 ヴァイカー, ギュンター
ドイツ連邦共和国、4 2 6 9 9 ゴーリンゲン、ヘルツォグシュトラッセ 7
(72)発明者 ヴェルナー, ハンス・ユルゲン
ドイツ連邦共和国、4 5 1 3 4 エッセン、シェルシュトラッセ 5 8

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特表2008-511447 (JP, A)
特開昭54-090015 (JP, A)
特開昭63-108950 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1/00-101/00
B 2 2 C 1/00
B 2 2 C 9/00