



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 652 053 A5**

⑤① Int. Cl. 4: **B 22 C 1/02**
B 22 C 3/00
C 04 B 35/02

// C 04 B 35/14, 35/16, 35/42

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 6131/80

㉔ Anmeldungsdatum: 14.08.1980

㉓ Priorität(en): 20.08.1979 US 068193

㉒ Patent erteilt: 31.10.1985

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1985

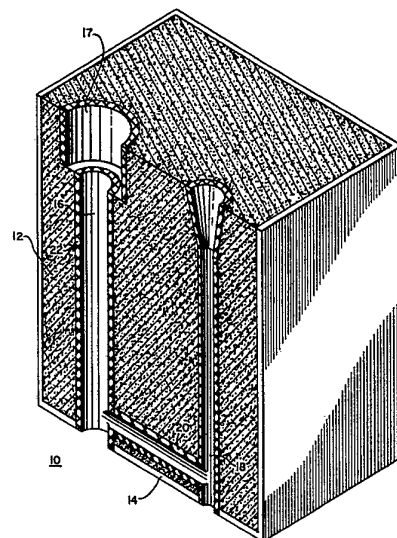
㉒ Inhaber:
General Electric Company, Schenectady/NY
(US)

㉒ Erfinder:
Wales, Wayne Fredrick, Clifton Park/NY (US)
Frawley, James Joseph, Loudonville/NY (US)

㉒ Vertreter:
Ritscher & Seifert, Zürich

⑤④ **Zubereitungen für die Herstellung oder Behandlung von Artikeln für die Giesserei.**

⑤⑦ Eine Zubereitung für die Herstellung oder Behandlung von Giessformen und ähnlichen Artikeln für die Giesserei enthält mindestens eine Silicatkomponente, die ein Hybridsilicat oder ein Silicymetaphosphat ist, gemischt mit mindestens einem feuerfesten Aggregat, als überwiegender Anteil; die Zubereitung kann Additive, wie Tenside, enthalten.



PATENTANSPRÜCHE

1. Zubereitung für die Herstellung oder Behandlung von Artikeln für die Giesserei, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Silicatkomponente, die ein Hybridsilicat oder/und Silicymetaphosphat ist, gemischt mit mindestens einem feuerfesten Aggregat enthält, welch letzteres den überwiegenden Teil der Zubereitung bildet.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Hybridsilicat vorhandene Silicatkomponente ein Gemenge aus einem acidischen kolloidalen Kieselsol, einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel und einem Alkylsilicat ist.

3. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Silicymetaphosphat vorhandene Silicatkomponente ein Reaktionsprodukt aus einer acidischen kolloidalen Kieselerde, einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel und Phosphorsäure ist.

4. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das feuerfeste Aggregat gewählt ist aus Zirkon, Siliciumdioxid, Aluminiumoxidsilicaten, Graphit, verschmolzenem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Chromit, faserigen Aluminiumoxidsilicaten und Mischungen hiervon.

5. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus: bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise aus 10–25 Gew.%, der genannten Silicatkomponente, 0–5 Gew.% eines ersten Zusatzmittels aus der Gruppe Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Ton, 0–5 Gew.% eines zweiten Zusatzmittels aus der Gruppe der Fettsäureseifen und synthetischen Tenside, und aus dem feuerfesten Aggregat als Rest besteht.

6. Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und/oder zweite Zusatzmittel jeweils in einem Anteil von bis 3 Gew.% vorhanden ist.

7. Verfahren zur Herstellung von Artikeln für die Giesserei, dadurch gekennzeichnet, dass man die Artikel aus einer Zubereitung nach Anspruch 1 formt.

8. Verfahren zur Behandlung von Artikeln für die Giesserei, dadurch gekennzeichnet, dass man Oberflächenteile der Artikel mit einer Zubereitung nach Anspruch 1 beschichtet.

Die Erfindung betrifft eine Zubereitung für die Herstellung oder Behandlung von Artikeln für die Giesserei, nachfolgend auch als Giessereiartikel bezeichnet, z. B. Giessformen, Pressgussformen, feuerfeste Teile von Öfen oder Giesspfannen, keramische Formkerne und dergleichen Artikel, die eine Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit und der Feuerfestigkeit solcher Artikel ermöglicht. Die erfindungsgemässe Zubereitung ist gekennzeichnet durch die in Anspruch 1 angegebenen Merkmale.

Zur Behandlung und Herstellung von Artikeln für die Giesserei, wie Giessformen, sind verschiedene Arten von silicathaltigen Zusammensetzungen bekannt, z. B. die in den US-PS 4 114 499, 4 111 705, 3 961 968, 3 957 715, 3 682 668, 3 576 652, 3 211 560 und 2 842 445 beschriebenen Zubereitungen. Bei einigen der in den obigen Patenten beschriebenen Methoden werden silicathaltige Zubereitungen dem Formsand oder anderem zerkleinertem feuerfestem Material, das zur Herstellung der Form verwendet wird, als Bindemittel einverleibt oder als Imprägnierung bzw. Beschichtung einer aus solchem Material hergestellten Form verwendet. Die beschriebenen silicathaltigen Zubereitungen enthalten verschiedene andere Komponenten bzw. prozentual definier-

te Zusammensetzungen und sind im allgemeinen für den beabsichtigten Zweck wirksam. Ferner kann mit einigen dieser beschriebenen Methoden die Notwendigkeit der Warmhärtung der Formen vermieden, d. h. mit anderen Worten, es können lufthärtbare bzw. nicht-gebrannte Formen erhalten werden. Mit einigen der bekannten Methoden werden jedoch lufthärtbare Formen erhalten, deren Formhaut bzw. behandelte Oberfläche eine unzureichende Beständigkeit gegen bestimmte, im Giessereibetrieb häufig anzutreffende Bedingungen besitzt. Beispielsweise wird mit einigen bekannten Zubereitungen keine Formhaut erhalten, welche der intensiven Hitze und der durch die Bewegung der heissen turbulenten Metallschmelze, welche in den Formhohlraum gegossen wird, verursachten Erosion standhält. Andere bekannte Zubereitungen führen zu mehrteiligen Hautstrukturen, die bei starker Erhitzung zur Rissbildung neigen. Andere bekannte Zubereitungen gestatten das unerwünschte Eindringen von Metall in den Formsand bzw. nachteilige chemische Reaktionen oder das Aufspalten bzw. Aufbrechen der Oberfläche des Formhohlraumes.

Das in der erfindungsgemässen Zubereitung enthaltene Silicat ist ein Hybridsilicat oder/und Silicymetaphosphat und das feuerfeste Aggregat ist vorzugsweise gewählt aus Zirkon, Siliciumdioxid, Aluminiumoxidsilicaten, Graphit, geschmolzenem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Chromit, faserigen Aluminiumoxidsilicaten und Mischungen hiervon. Ausserdem haben die feuerfesten Aggregate vorzugsweise eine Teilchendurchmesser-Grössenverteilung von zwischen etwa 10 und 3000 Mikrometer.

Ein zur Verwendung für erfindungsgemässe Zubereitungen besonders geeignetes Hybridsilicat ist in der US-PS 3 961 968 beschrieben und kann z. B. wie folgt hergestellt werden:

Komponente	Gew.% (Näherung)
Alkylsilicat (Ethylsilicat, Typ 40)	7–9
acidisches Kieselsol (kolloidale Kieselerde)	45–55
Wasser	0,5–1
Glycoläther	35–45
Schwefelsäure (37%ig)	0,25
Ethanol oder Isopropanol	5

Hierbei wurde ein Reaktionsgefäss verwendet, das eine Kühleinrichtung besitzt, um die Reaktionsmischung bei einer Temperatur zwischen 20 und 27 °C zu halten. Dieses Reaktionsgefäss wurde mit einer Vormischung von 0,25% konzentrierter Schwefelsäure (37%ig), 0,75% Wasser und 5% Isopropanol beschickt. Unter Rühren wurden 40% Ethylenglycolmonoethyläther und dann 8% Ethylsilicat, Typ 40 (erhältlich von der Firma Union Carbide Company) zu der obigen Mischung gegeben und weitere 30 min gemischt. Die entstandene Mischung wurde nun 48 Std. stehengelassen und dann mit 51% einer mit Säure stabilisierten Kieselerde-lösung versetzt, wobei die Mischung auf Temperaturen zwischen 20 und 27 °C gehalten wurde.

Das Silicymetaphosphat kann z. B. nach folgendem Verfahren hergestellt werden:

Komponente	Gew.% (Näherung)
Schwefelsäure (37%ig)	0,25
Wasser (destilliert, entionisiert)	0,99
kolloidales Kieselsol (acidisch)	49,05
Ethylenglycolmonoethyläther	30,01
Phosphorsäure (85%ig)	11,60
Ethylsilicat, Typ 40	8,10

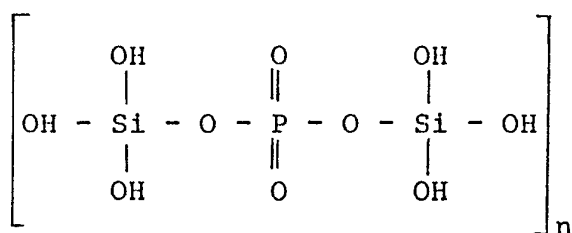
In einer wassergekühlten Reaktionskammer wurden 0,25% konzentrierte Schwefelsäure (37%ig) mit 0,99% destilliertem und entionisiertem Wasser vereinigt. Unter Rühren wurden 22,50% Glycoläther in die Reaktionskammer gegeben und dann unmittelbar nachfolgend 8,10% Ethylsilicat, Typ 40 (erhältlich von der Firma Union Carbide Company) zugegeben. Die Mischung wurde dann 30 min bei einer sorgfältig zwischen 20 und 27 °C gehaltenen Temperatur gerührt. Nach 30 min wurde diese Mischung 48 Std. bei 20–27 °C gehalten, worauf 49,05% acidisches kolloidales Kieselsol langsam in die Reaktionskammer eingeführt wurde. Die Mischung wurde dann weitere 2 Std. gerührt und die Temperatur der Reaktionsmischung dabei auf 20–27 °C gehalten. Wenn diese Umsetzung nahezu vollständig ist, wird eine Mischung aus 11,60% konzentrierter Phosphorsäure und 7,51% Glycoläther eingeführt und das Ganze 30 min umgesetzt. Das schliesslich erhaltene Produkt wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und bis zur Herstellung der Beschichtungszubereitung gelagert.

Ferner können zur Herstellung eines hier geeigneten Silicymetaphosphates folgende Komponenten umgesetzt werden:

Komponente	Gew. % (Näherung)
Salzsäure (37%ig)	0,15
Ethylsilicat, Typ 40	27,42
kolloidales Kieselsol	
(alkalisch oder acidisch)	10,63
Isopropanol (wasserfrei)	41,83
Phosphorsäure (85%ig)	19,94

Die Zubereitung wurde wie folgt aufgearbeitet: In einem mit Kühleinrichtung ausgerüsteten Reaktionsgefäss wurden 0,15% konzentrierte Salzsäure (37%ig) vorsichtig mit 10,63% alkalischer kolloidaler Kieselerde vermischt. Unter Rühren wurden 20,92% Isopropanol in das Reaktionsgefäss eingespeist und 10 min gerührt. Dann wurde eine Vormischung aus 20,92% Isopropanol und 19,94% Phosphorsäure in das Reaktionsgefäss eingeführt und der Inhalt 30 Min gerührt. Die entstandene Mischung wurde dann 24 Std. bei einer Temperatur zwischen 20 und 27 °C gehalten. Nach 24 Std. wurden 27,42% Ethylsilicat, Typ 40, langsam in das Reaktionsgefäss eingespeist, wobei die Temperatur zwischen 20 und 27 °C gehalten wurde. Der Inhalt des Reaktionsgefässes wurde dann 1 Std. gründlich durchmischt, 24 Std. zwischen 20 und 27 °C gehalten und dann zur Verwendung für die Herstellung der Beschichtungszubereitung gelagert.

Das Silicymetaphosphat hat die Formel



in der $n = 1, 2, 3$ oder 4 ist.

Zur Herstellung einer Beschichtungszubereitung gemäss einer Ausführungsform der Erfindung wird eine vorbestimmte Menge des Hybridsilicates und eines der oben genannten feuerfesten Aggregate bzw. eine Kombination solcher Aggregate zur Bildung einer Aufschlammung vermischt, die zum Auftragen auf die Oberfläche des Formhohlraumes einer Giessform oder auf den zu behandelnden Oberflächenteil eines ähnlichen Giessereiartikels geeignet ist.

Die Mischung kann ausserdem eine vorbestimmte Menge eines Zusatzmittels zur Erhöhung der Nassfestigkeit enthalten, z. B. Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Ton. Ferner kann die Mischung ein Tensid enthalten, um die Aggregate bei der Herstellung der Beschichtungszubereitung besser zu benetzen. Geeignete Tenside sind die üblichen Natriumseifen von Fettsäuren, Carboxymethylcellulose, Natriumsulfate, Natriumtripolyphosphate und syntetische Detergentien, wie «Victawet» der Firma Stauffer Chemical Company, «Wet-sit» der Firma Nopco Chemical Company, und «Lestoil» der Firma Noxell Corporation. Geeignete Fettsäure-tenside sind unter anderen «Wetanol» der Firma Clyco Chemicals, Inc., «Surfact» der Firma Casting Supply House, New York, und «Westasep» der Firma West Chemical Products, Inc. Bevorzugte synthetische Tenside sind solche mit gerader Kette und 10 oder mehr C-Atomen in der Kette.

Die eben beschriebene Beschichtungszubereitung kann die folgenden speziellen Komponenten enthalten und in der nachfolgend angegebenen Weise hergestellt werden:

Komponente	Gew. % (Näherung)
feuerfestes Aggregat	75–90
Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol	0,5
Hybridsilicat	10–25
Tensid	0,1

40,9% feuerfestes Aggregat wurden in einem Reaktorgefäss, das mit einer Kühleinrichtung versehen war, um die Reaktionsmischung zu jeder Zeit unter 30 °C zu halten, mit 18,5% Hybridsilicat während 15 min vermischt, worauf 0,5% Polyvinylacetat in das Reaktionsgefäss eingespeist wurden. Die entstandene Mischung wurde 5 min gerührt, worauf 0,1% Tensid zugegeben und weitere 5 min gemischt wurde. Zu dieser Zubereitung wurde das feuerfeste Aggregat als restlicher Anteil zugegeben und die Aggregatmischung 15 min durchgearbeitet. Nach gründlichem Vermischen wurde das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Die auf diese Weise hergestellte Beschichtungszubereitung liegt in Form einer Aufschlammung vor und kann in irgendeiner geeigneten Weise auf einen bestimmten Oberflächenteil der zu behandelnden Giessform, des Kernes oder ähnlichen Giessereiartikeln aufgetragen werden.

In der Zeichnung ist als Beispiel eines zu behandelnden Giessereiartikels eine Giessform 10 in Form eines Presslings aus Quarzsand 12 oder anderem zerkleinertem feuerfestem Material, wie es üblicherweise für die Giessereitechnik verwendet wird, in einer Formflasche 14 dargestellt. Wenn der zu behandelnde Giessereiartikel eine Form ist, wird mindestens die Oberfläche des zur Aufnahme der Metallschmelze bestimmten Formhohlraumes 16 und gegebenenfalls alle Teile der Form, welche den Formhohlraum umgeben, sowie der Formeinlauf bzw. Eingusskanal 18 und Hauptkanal 20 mit der beschriebenen Zubereitung, z. B. durch Ausstreichen, Anstreichen, Aufsprühen oder andere Applikationsmethoden, beschichtet. Die so beschichtete Form wird dann an der Luft etwa 20 min trocknen gelassen, wodurch eine Form entsteht, die eine Haut oder Beschichtung 22 mit einer Dicke von annähernd 0,4 bis 0,8 mm in den so behandelten Oberflächenteilen aufweist, und die mit dem Hybridsilicat bis zu einer Tiefe von etwa 5 cm zur Erhöhung der Bindefestigkeit der Form versehen ist. Derart behandelte Giessformen haben eine verbesserte Oberflächenqualität und zeigen eine erhebliche Beständigkeit gegen das Eindringen von turbulenter Metallschmelze in die Formoberfläche sowie gegen Abblättern und Erosion. Ferner zeigt die so behandelte Giessform eine erheblich höhere Feuerfestigkeit als die entsprechende nicht-behandelte Giessform.

Für eine Beschichtungszubereitung, die gemäss einer anderen als der im obigen Beispiel erläuterten Ausführungsform hergestellt ist, wird das Silicylmetaphosphat zusammen mit einem feuerfesten Aggregat oder einer Kombination von solchen Aggregaten zur Bildung der Beschichtungsaufschlammung verwendet. Die Mischung kann ferner eine vorbestimmte Menge bzw. Art eines Zusatzmittels zur Erhöhung der Nassfestigkeit enthalten, z. B. Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Ton. Die Mischung kann ferner ein Tensid zur besseren Benetzung der Aggregate während der Herstellung der Beschichtungszubereitung enthalten. Geeignete Tenside sind oben angegeben.

Die eben beschriebene Beschichtung unter Verwendung von Silicylmetaphosphat kann die folgenden speziellen Komponenten enthalten und wie weiter unten beschrieben hergestellt werden:

Komponente	Gew. % (Näherung)
feuerfestes Aggregat	75–90
Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol	0,5
Silicylmetaphosphat	10–25
Tensid	0,1

In einem Reaktorgefäss, das eine Kühleinrichtung enthält, um die Reaktionsmischung jederzeit unter 30 °C zu halten, wurden unter Rühren 40,9% feuerfestes Aggregat zu 18,5% Silicylmetaphosphat gegeben und das Ganze 15 Min gemischt. Dann wurde das Rühren unterbrochen und 0,5% Polyvinylacetat langsam in das Gefäss eingeführt. Die entstandene Mischung wurde 5 min gerührt und mit 0,1% Tensid versetzt, worauf die Mischung weitere 5 min gerührt wurde. Dann wurde der restliche Anteil an feuerfestem Aggregat zu der Zubereitung gegeben und die entstandene Mischung 15 min durchmischt. Nach gründlicher Durchmischung des Produktes wurde dieses auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Die in der eben beschriebenen Weise hergestellte und Silicylmetaphosphat enthaltende Beschichtungszubereitung liegt in Form einer Aufschlammung vor und kann in gleicher Weise auf die Oberfläche bzw. einem Teil der Oberfläche der Giessereiartikel nach den oben für die aus Hybridsilicat und feuerfestem Aggregat hergestellte Beschichtungszubereitung genannten Methoden aufgetragen werden. Wie bei der Beschichtungsmethode mit der Beschichtungszubereitung aus Hybridsilicat und feuerfestem Aggregat wird die Oberfläche

des Formhohlraumes und allfälliger weiterer umgebender Teile der Form mit der Zubereitung aus Silicylmetaphosphat und feuerfestem Aggregat entweder durch Ausstreichen, Einstreichen, Versprühen oder nach einer anderen Applikationsmethode beschichtet. Die so behandelte Form bzw. der Kern oder ein ähnlicher Giessereiartikel wird dann etwa 20 min an der Luft trocknen gelassen. Der so erhaltene Giesereiartikel zeigt dieselben vorteilhaften Eigenschaften wie der mit der Zubereitung auf Basis von Hybridsilicat und feuerfestem Aggregat behandelte Artikel einschliesslich einer erhöhten Beständigkeit gegen Schichttrennung, Aufbrechen, Erosion, nachteilige Hitzeeinwirkungen sowie eine Imprägnierung mit dem Silicylmetaphosphat bis zu einer Tiefe von etwa 5 cm, wodurch die Form bzw. der Artikel eine erhöhte Bindungsfestigkeit zeigt. Tatsächlich ist die Nass- bzw. Rohfestigkeit von derart behandelten Giessformen und ähnlichen Giessereiartikeln um das Dreifache höher. Wenn die so behandelten Formen erhitzt werden, steigt die Festigkeit der Form bis über das Zehnfache und erweist sich als beständig gegen Temperaturen von über 1650 °C ohne Verformungen aufgrund von Hochtemperaturerweichung.

Ein wichtiger Vorteil des Silicylmetaphosphates ist dessen inertes Verhalten gegen Stahlschmelzen. Es inhibiert allfällige nachteilige chemische Reaktionen zwischen den Teilen der Giessereiartikel, die diesen Stoff enthalten, und bestimmten Komponenten in der Metallschmelze, wie Titan und Aluminium in Stahlschmelzen, die in unerwünschter Weise oxidieren könnten. Das Silicylmetaphosphat verbessert auch die radiografischen Eigenschaften des Gussstückes durch Verminderung des abgeblätterten Formmaterialanteiles, der während des Giessens in das Gussstück eingebettet würde.

Man kann die Giessereiartikel auch vollständig aus erfindungsgemässer Zubereitung herstellen, indem man das Silicylmetaphosphat mit dem Formsand oder einem anderen zerkleinerten feuerfesten Aggregat vermischt und daraus den Artikel, z. B. eine Giessform, unter Verdichtung herstellt. Zweckmässig wird dabei das Silicylmetaphosphat in einer Menge verwendet, die zum Erzielen der gewünschten Konsistenz der zu verdichtenden Zubereitung geeignet ist. Eine so hergestellte Form zeigt eine verhältnismässig höhere Bindungsfestigkeit und Feuerfestigkeit sowie alle Eigenschaften von Giessereiartikeln, die gemäss obigen Angaben unter Verwendung von Zubereitungen mit Silicylmetaphosphat hergestellt oder behandelt worden sind, wie raschere Lufttrocknung, höhere Rohfestigkeit und Beständigkeit gegen Temperaturen von über 1650 °C.

