



(11)

EP 2 908 968 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.11.2021 Patentblatt 2021/47

(21) Anmeldenummer: **13811773.4**

(22) Anmeldetag: **18.10.2013**

(51) Int Cl.:
B22C 1/18 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2013/000610

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/059967 (24.04.2014 Gazette 2014/17)

(54) **FORMSTOFFMISCHUNGEN AUF DER BASIS ANORGANISCHER BINDEMITELE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMEN UND KERNE FÜR DEN METALLGUSS**

MOULD MATERIAL MIXTURES ON THE BASIS OF INORGANIC BINDERS, AND METHOD FOR PRODUCING MOULDS AND CORES FOR METAL CASTING

MÉLANGES DE MATIÈRE À MOULER À BASE DE LIANT INORGANIQUE ET PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MOULES ET DE NOYAUX POUR LA COULÉE DE MÉTAUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **19.10.2012 DE 102012020509**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.2015 Patentblatt 2015/35

(60) Teilanmeldung:
21199894.3

(73) Patentinhaber: **ASK Chemicals GmbH**
40721 Hilden (DE)

(72) Erfinder:
• **BARTELS, Dennis**
D-46284 Dorsten (DE)
• **DETERS, Heinz**
D-40239 Düsseldorf (DE)

- **GIENIEC, Antoni**
D-40724 Hilden (DE)
- **KOCH, Diether**
D-40822 Mettmann (DE)
- **LINCKE, Hannes**
D-51063 Köln (DE)
- **OBERLEITER, Martin**
D-40229 Düsseldorf (DE)
- **SCHMIDT, Oliver**
D-40764 Langenfeld (DE)
- **WALLENHORST, Carolin**
D-40219 Düsseldorf (DE)

(74) Vertreter: **Müller Schupfner & Partner**
Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-B1- 1 802 409 US-A- 3 811 907

- **None**

EP 2 908 968 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Formstoffmischungen auf der Basis anorganischer Bindemittel zur Herstellung von Formen und Kernen für den Metallguss bestehend aus mindestens einem feuerfesten Formgrundstoff, einem anorganischen Bindemittel und partikulärem amorphem Siliciumdioxid als Additiv. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen unter Verwendung der Formstoffmischungen.

Stand der Technik

[0002] Gießformen setzen sich im Wesentlichen aus Formen oder Formen und Kernen zusammen, welche die Negativformen des herzustellenden Gussstücks darstellen. Diese Kerne und Formen bestehen dabei aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Quarzsand, und einem geeigneten Bindemittel, das der Gießform nach der Entnahme aus dem Formwerkzeug eine ausreichende mechanische Festigkeit verleiht. Der feuerfeste Formgrundstoff liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor, so dass er in eine geeignete Hohlform eingefüllt und dort verdichtet werden kann. Durch das Bindemittel wird ein fester Zusammenhalt zwischen den Partikeln des Formgrundstoffs erzeugt, so dass die Gießform die erforderliche mechanische Stabilität erhält.

[0003] Formen bilden beim Gießen die äußere Wandung für das Gussstück, Kerne werden zur Ausbildung von Hohlräumen innerhalb des Gussstücks eingesetzt. Dabei ist es nicht zwingend notwendig, dass Formen und Kerne aus demselben Material bestehen. So erfolgt z.B. beim Kokillenguss die äußere Formgebung der Gussstücke mit Hilfe metallischer Dauerformen. Auch ist eine Kombination von Formen und Kernen, die aus unterschiedlich zusammengesetzten Formstoffmischungen und nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, möglich. Wenn nachstehend vereinfachend nur von Formen gesprochen wird, gelten die Aussagen in gleichem Maße auch für Kerne, die auf einer gleichen Formstoffmischung basieren und nach demselben Verfahren hergestellt wurden.

[0004] Zur Herstellung von Formen können sowohl organische als auch anorganische Bindemittel eingesetzt werden, deren Aushärtung jeweils durch kalte oder heiße Verfahren erfolgen kann.

[0005] Als kalte Verfahren bezeichnet man dabei solche Verfahren, welche im Wesentlichen ohne Erhitzen des zur Kernherstellung verwendeten Formwerkzeugs durchgeführt werden, i.d.R. bei Raumtemperatur oder bei einer durch eine etwaige Reaktion verursachten Temperatur. Die Aushärtung erfolgt beispielsweise dadurch, dass ein Gas durch die zu härtende Formstoffmischung geleitet wird und dabei eine chemische Reaktion auslöst. Bei heißen Verfahren wird die Formstoffmischung nach der Formgebung z.B. durch das erwärmte Formwerkzeug auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt, um das im Bindemittel enthaltene Lösemittel auszutreiben und/oder um eine chemische Reaktion zu initiieren, durch welche das Bindemittel ausgehärtet wird.

[0006] Auf Grund ihrer technischen Eigenschaften haben organische Bindemittel in wirtschaftlicher Hinsicht z.Zt. die größere Bedeutung am Markt. Unabhängig von ihrer Zusammensetzung besitzen sie jedoch den Nachteil, dass sie sich beim Abguss zersetzen und dabei z.T. erhebliche Mengen an Schadstoffen wie z.B. Benzol, Toluol und Xylole emittieren. Außerdem führt der Abguss organischer Bindemittel in aller Regel zu Geruchs- und Qualmbelästigungen. Bei einigen Systemen treten unerwünschte Emissionen sogar schon bei der Kernherstellung und/oder der -lagerung auf. Auch wenn die Emissionen durch die Binderentwicklungen im Laufe der Jahre reduziert werden konnten, völlig vermeiden lassen sie sich bei organischen Bindemitteln nicht. Aus diesem Grund hat sich in den letzten Jahren die Forschungs- und Entwicklungstätigkeit wieder den anorganischen Binder zugewandt, um diese und die Produkteigenschaften der so hergestellten Formen und Kerne weiter zu verbessern.

[0007] Anorganische Bindemittel sind schon seit langem bekannt, insbesondere solche auf der Basis von Wassergläsern. Ihre weiteste Verbreitung fanden sie in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts, mit dem Aufkommen der modernen organischen Bindemittel verloren sie jedoch rasch an Bedeutung. Zur Aushärtung der Wassergläser stehen drei verschiedene Verfahren zur Verfügung:

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

[0008] Die CO₂-Härtung wird beispielsweise in GB 634817 beschrieben, die Härtung mittels heißer Luft ohne CO₂-Zusatz z.B. in H. Polzin, W. Tilch und T. Kooyers, Gießerei-Praxis 6/2006, S. 171. Eine Weiterentwicklung der CO₂-Härtung durch eine nachfolgende Spülung mit Luft wird in DE 102012103705.1 offenbart. Die Esterhärtung ist z.B. aus GB 1029057 bekannt (sog. No-Bake-Verfahren).

[0009] Mit der thermischen Aushärtung von Wasserglas befassen sich z.B. US 4226277 und EP 1802409, wobei im letzteren Fall der Formstoffmischung partikuläres synthetisches amorphes SiO₂ zur Steigerung der Festigkeiten zugesetzt wird.

[0010] Andere bekannte anorganische Bindemittel basieren auf Phosphaten und/oder einer Kombination von Silikaten

und Phosphaten, wobei die Härtung ebenfalls nach den o.g. Verfahren erfolgt. Zu nennen sind hier z.B. US 5,641,015 (Phosphat-Binder, thermische Härtung), US 6,139,619 (Silikat/Phosphat-Binder, thermische Härtung), US 2,895,838 (Silikat/Phosphat-Binder, CO₂-Härtung) und US 6,299,677 (Silikat/Phosphat-Binder, Esterhärtung).

5 **[0011]** In den zitierten Patenten bzw. Anmeldungen EP 1802409 und DE 102012103705.1 wird vorgeschlagen, den Formstoffmischungen jeweils amorphes Siliciumdioxid zuzusetzen. Dem SiO₂ kommt dabei die Aufgabe zu, den Zerfall der Kerne nach einer thermischen Belastung, z.B. nach dem Abguss, zu verbessern. In EP 1802409 B1 und DE 102012103705.1 wird ausführlich dargelegt, dass die Zugabe von synthetischem partikulären amorphem SiO₂ eine deutliche Festigkeitssteigerung bewirkt.

10 **[0012]** In EP 2014392 B1 wird vorgeschlagen, der Formstoffmischung, bestehend aus Formstoff, Natronlauge, Binder auf Alkalisilikatbasis und Zuschlägen, eine Suspension von amorphem, kugelförmigem SiO₂ zuzugeben, wobei das SiO₂ in zwei Korngrößenklassierungen vorliegen soll. Mit dieser Maßnahme sollte eine gute Fließfähigkeit, hohe Biegefestigkeiten und eine hohe Aushärtegeschwindigkeit erhalten werden.

15 *Aufgabenstellung*

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Eigenschaften anorganischer Bindemittel weiter zu verbessern, auch um diese noch universeller einsetzbar zu machen und zu einer noch besseren Alternative zu den momentan dominierenden organischen Bindemitteln werden zu lassen.

20 **[0014]** Es ist insbesondere erwünscht, Formstoffmischungen bereitzustellen, die es erlauben, auf Grund nochmals verbesserter Festigkeiten und/oder einer verbesserten Verdichtung Kerne mit komplexer Geometrie herzustellen bzw. bei einfacheren Kerngeometrien die Bindermenge zu reduzieren und/oder die Aushärtezeiten zu verkürzen.

Zusammenfassung der Erfindung

25 **[0015]** Diese Aufgabe wird durch Formstoffmischungen mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und werden nachstehend beschrieben.

30 **[0016]** Überraschend wurde gefunden, dass es unter den amorphen Siliciumdioxiden Typen gibt, die sich in ihrer Wirkung als Additiv des Bindemittels deutlich von den anderen unterscheiden. Setzt man partikuläres amorphes SiO₂ als Additiv ein, das durch thermische Zersetzung von ZrSiO₄ zu ZrO₂ und SiO₂ und im wesentlichen gänzliche oder teilweise Abtrennung des ZrO₂ hergestellt wurde, so stellt man fest, dass man bei identischer Zugabemenge und unter identischen Reaktionsbedingungen überraschend deutlich verbesserte Festigkeiten erhält und/oder dass das Kerngewicht höher ist als bei der Verwendung der in der EP 1802409 B1 genannten partikuläres amorphes SiO₂ aus anderen Produktionsprozessen. Mit der Erhöhung des Kerngewichts bei gleichen äußeren Dimensionen des Kernes geht eine Verringerung der Gasdurchlässigkeit einher, was auf eine dichtere Packung der Formstoffpartikel hinweist.

35 **[0017]** Das partikuläre amorphe SiO₂ hergestellt nach obiger Methode wird auch durch den Begriff "künstlich hergestelltes amorphes SiO₂" gekennzeichnet. Das partikuläre amorphe SiO₂ kann kumulativ oder alternativ zur Herstellung auch durch nachfolgende Parameter beschrieben werden.

[0018] Die erfindungsgemäße Formstoffmischung umfasst mindestens:

- 40
- einen feuerfesten Formgrundstoff,
 - ein anorganisches Bindemittel, vorzugsweise basierend auf Wasserglas, Phosphat oder einer Mischung von beiden,
 - partikuläres amorphes SiO₂ enthaltend weiterhin Zirkoniumverbindungen hergestellt durch thermische Zersetzung von ZrSiO₄ zu ZrO₂ und SiO₂, wobei der Gehalt des partikulären amorphen SiO₂ enthaltend weiterhin Zirkoniumverbindungen an Zirkonium, berechnet als ZrO₂, größer 0,01 Gew.% und unterhalb von 12 Gew.% beträgt.
- 45

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

50 **[0019]** Bei der Herstellung einer Formstoffmischung wird i.A. so vorgegangen, dass der feuerfeste Formgrundstoff vorgelegt und anschließend das Bindemittel und das Additiv gemeinsam oder nacheinander unter Rühren zugegeben werden. Selbstverständlich ist es auch möglich erst die Komponenten ganz oder teilweise zuzugeben und danach und/oder währenddessen zu rühren. Vorzugsweise wird das Bindemittel vor dem Additiv chargiert. Es wird solange gerührt, bis eine gleichmäßige Verteilung des Bindemittels und des Additivs im Formgrundstoff gewährleistet ist.

55 **[0020]** Die Formstoffmischung wird anschließend in die gewünschte Form gebracht. Dabei werden für die Formgebung übliche Verfahren angewendet. Beispielsweise kann die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in das Formwerkzeug geschossen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Formstoffmischung freifließend aus dem Mischer in das Formwerkzeug rieseln zu lassen und sie dort durch Rütteln, Stampfen oder Pressen zu verdichten.

[0021] Die Härtung der Formstoffmischung erfolgt nach einer Ausgestaltung der Erfindung nach dem Hot-Box-Prozess,

d.h. es wird mit Hilfe heißer Werkzeuge ausgehärtet. Die heißen Werkzeuge haben bevorzugt eine Temperatur von 100 bis 300°C, besonders bevorzugt von 120°C bis 250°C. Bevorzugt wird dabei ein Gas (z.B. , CO₂ oder CO₂ angereicherte Luft) durch die Formstoffmischung geleitet, wobei dieses Gas vorzugsweise eine Temperatur von 100 bis 180°C, besonders bevorzugt von 120 bis 150°C aufweist, wie in der EP 1802409 B1 beschrieben. Obiger Prozess (Hot-Box-Prozess) wird vorzugsweise in einer Kernschießmaschine durchgeführt.

[0022] Unabhängig hiervon kann die Härtung auch dadurch erfolgen, dass CO₂, ein CO₂/Gasgemisch (z.B. mit Luft) oder CO₂ und ein Gas/Gasgemisch (z.B. Luft) nacheinander (wie im Detail in der DE 102012103705 beschrieben) durch das kalte Formwerkzeug bzw. durch die darin enthaltene Formstoffmischung geleitet wird, wobei der Begriff "kalt" Temperaturen von unter 100°C, vorzugsweise bei unter 50°C und insbesondere bei Raumtemperatur (z.B. 23°C) bedeutet. Das durch das Formwerkzeug bzw. durch die Formstoffmischung geleitete Gas bzw. Gasgemisch kann vorzugsweise leicht erwärmt sein, d.h. bis zu einer Temperatur von 120°C, vorzugsweise bis 100°C, besonders bevorzugt bis 80°C.

[0023] Nicht zuletzt ist es alternativ zu dem beiden obigen Verfahren auch möglich, der Formstoffmischung vor der Formgebung einen flüssigen oder festen Härter beizumischen, der anschließend die Härtungsreaktion bewirkt.

[0024] Als feuerfester Formgrundstoff (nachfolgend kurz Formgrundstoff(e)) können für die Herstellung von Gießformen übliche Materialien verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Quarz-, Zirkon- oder Chromerzsand, Olivin, Vermiculit, Bauxit und Schamotte. Dabei ist es nicht notwendig, ausschließlich Neusande einzusetzen. Im Sinne einer Ressourcenschonung und zur Vermeidung von Deponiekosten ist es sogar vorteilhaft, einen möglichst hohen Anteil an regeneriertem Altsand zu verwenden.

[0025] Ein geeigneter Sand wird z.B. in der WO 2008/101668 (= US 2010/173767 A1) beschrieben. Gleichfalls geeignet sind Regenerate, die durch Waschen und anschließende Trocknung erhalten werden. Einsetzbar sind auch durch rein mechanische Behandlung gewonnene Regenerate. In der Regel können die Regenerate mindestens ca. 70 Gew.% des Formgrundstoffs ausmachen , bevorzugt mindestens ca. 80 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens ca. 90 Gew.%.

[0026] Der mittlere Durchmesser der Formgrundstoffe liegt in der Regel zwischen 100 µm und 600 µm, bevorzugt zwischen 120 µm und 550 µm und besonders bevorzugt zwischen 150 µm und 500 µm. Die Partikelgröße lässt sich z.B. durch Siebung nach DIN 66165 (Teil 2) bestimmen.

[0027] Weiter können als Formgrundstoffe auch künstliche Formstoffe verwendet werden, insbesondere als Zusatz zu obigen Formgrundstoffen aber auch als ausschließlicher Formgrundstoff, wie z.B. Glasperlen, Glasgranulat, die unter der Bezeichnung "Cerabeads" bzw. "Carboaccucast" bekannten kugelförmigen keramischen Formgrundstoffe oder Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln (sog. Microspheres). Solche Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln werden beispielsweise von der Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, unter der Bezeichnung "Omega-Spheres" in den Handel gebracht. Entsprechende Produkte sind auch bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung "Extendspheres" erhältlich.

[0028] In Gießversuchen mit Aluminium wurde gefunden, dass bei Verwendung künstlicher Formgrundstoffe, vor allem bei Glasperlen, Glasgranulat bzw. Microspheres, nach dem Gießen weniger Formsand an der Metalloberfläche haften bleibt als bei der Verwendung von reinem Quarzsand. Der Einsatz künstlicher Formgrundstoffe ermöglicht daher die Erzeugung glatterer Gussoberflächen, wobei eine aufwändige Nachbehandlung durch Strahlen nicht oder zumindest in erheblich geringerem Ausmaß erforderlich ist.

[0029] Es ist dabei nicht notwendig, den gesamten Formgrundstoff aus den künstlichen Formgrundstoffen zu bilden. Der bevorzugte Anteil der künstlichen Formgrundstoffe liegt bei mindestens etwa 3 Gew.%, besonders bevorzugt bei mindestens etwa 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt bei mindestens etwa 10 Gew.%, vorzugsweise bei mindestens etwa 15 Gew.% , besonders bevorzugt bei mindestens etwa 20 Gew.%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge des feuerfesten Formgrundstoffes.

[0030] Als weitere Komponente umfasst die erfindungsgemäße Formstoffmischung ein anorganisches Bindemittel, z.B. auf der Basis von Wasserglas. Als Wasserglas können dabei übliche Wassergläser verwendet werden, wie sie bisher als Bindemittel in Formstoffmischungen verwendet werden.

[0031] Diese Wassergläser enthalten gelöste Alkalisilikate und können durch Lösen von glasartigen Lithium-, Natrium- und Kaliumsilikaten in Wasser hergestellt werden.

[0032] Die Wassergläser weisen bevorzugt ein molares Modul SiO₂/M₂O im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis kleiner 3,5 auf, wobei M für Lithium, Natrium oder Kalium steht. Die Bindemittel können auch auf Wassergläsern basieren, die mehr als eins der genannten Alkaliionen enthalten wie z.B. die aus DE 2652421 A1 (= GB 1532847) bekannten lithiummodifizierten Wassergläser. Weiterhin können die Wassergläser auch mehrwertige Ionen enthalten wie z.B. Bor oder Aluminium (entsprechende sind z.B. in EP 2305603 A1 (= WO2011/042132 A1) beschrieben).

[0033] Die Wassergläser weisen einen Feststoffanteil im Bereich von 25 bis 65 Gew.% auf, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.%. Der Feststoffanteil bezieht sich auf die im Wasserglas enthaltene Menge an SiO₂ und M₂O.

[0034] Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden zwischen 0,5 Gew.% und 5 Gew.% des auf Wasserglas basierenden Bindemittels eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,75 Gew.% und 4 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.% und 3,5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff. Die Gew.-%-Angabe bezieht sich dabei auf Wassergläser mit einem Feststoffanteil wie oben angegeben, d.h. schließt das Verdünnungsmittel ein.

[0035] An Stelle von Wasserglasbindern können auch solche auf der Basis von wasserlöslichen Phosphatgläsern

und/oder Boraten verwendet werden, wie sie z.B. in US 5,641,015 beschrieben werden.

[0036] Die bevorzugten Phosphatgläser besitzen eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 200 g/L, vorzugsweise mindestens 800 g/L und enthalten zwischen 30 und 80 Mol% P_2O_5 , zwischen 20 und 70 Mol% Li_2O , Na_2O oder K_2O , zwischen 0 und 30 Mol% CaO , MgO oder ZnO und zwischen 0 und 15 Mol% Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder B_2O_3 . Die besonders bevorzugte Zusammensetzung beträgt 58 bis 72 Gew.% P_2O_5 , 28 bis 42 Gew.% Na_2O und 0 bis 16 Gew.% CaO . Die Phosphatanionen liegen in den Phosphatgläsern vorzugsweise als Ketten vor.

[0037] Die Phosphatgläser werden üblicherweise als ca. 15 bis 65 gew.%ige, vorzugsweise als ca. 25 bis 60 gew.%ige wässrige Lösungen eingesetzt. Es ist aber auch möglich, das Phosphatglas und das Wasser dem Formgrundstoff getrennt zuzugeben, wobei sich zumindest ein Teil des Phosphatglases während der Herstellung der Formstoffmischung im Wasser löst.

[0038] Typische Zugabemengen der Phosphatglaslösungen liegen bei 0,5 Gew.% bis 15 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,75 Gew.% und 12 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.% und 10 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff. Die Angabe bezieht sich dabei auf Phosphatglaslösungen mit einem Feststoffanteil wie oben angegeben, d.h. schließt das Verdünnungsmittel ein.

[0039] Im Falle der Aushärtung nach dem sog. No-Bake-Verfahren enthalten die Formstoffmischungen vorzugsweise weiterhin Härter, welche die Verfestigung der Mischungen bewirken, ohne dass eine Wärmezufuhr stattfindet oder ein Gas durch die Mischung geleitet werden muss. Diese Härter können flüssig oder fest, organischer oder anorganischer Natur sein.

[0040] Geeignete organische Härter sind z.B. Ester der Kohlensäure wie beispielsweise Propylencarbonat, Ester von Monocarbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen mit mono-, di- oder trifunktionellen Alkoholen wie beispielsweise Ethylenglykoldiacetat, Glycerinmono-, di- und -triessigsäureester, sowie cyclische Ester von Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise γ -Butyrolacton. Die Ester können auch miteinander gemischt eingesetzt werden.

[0041] Geeignete anorganische Härter für Bindemittel auf Wasserglasbasis sind z.B. Phosphate wie beispielsweise Lithopix P26 (ein Aluminiumphosphat der Fa. Zschimmer und Schwarz GmbH & Co KG Chemische Fabriken) oder Fabutip 748 (ein Aluminiumphosphat der Fa. Chemische Fabrik Budenheim KG).

[0042] Das Verhältnis von Härter zu Bindemittel kann je nach gewünschter Eigenschaft, z.B. Verarbeitungszeit und/oder Ausschaltzeit der Formstoffmischungen, variieren. Vorteilhaft liegt der Härteranteil (Gewichtsverhältnis von Härter zu Bindemittel und im Falle von Wasserglas die Gesamtmasse der Silikatlösung oder anderen in Lösungsmittel aufgenommenen Bindern) bei größer gleich 5 Gew.%, vorzugsweise bei größer gleich 8 Gew.%, insbesondere bevorzugt bei größer gleich 10 Gew.%, jeweils bezogen auf das Bindemittel. Die oberen Grenzen liegen bei kleiner gleich 25 Gew.% bezogen auf das Bindemittel, vorzugsweise bei kleiner gleich 20 Gew.%, besonders bevorzugt bei kleiner gleich 15 Gew.%.

[0043] Die Formstoffmischungen enthalten einen Anteil eines künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO_2 , wobei dieses aus dem Prozess der thermischen Zersetzung von $ZrSiO_4$ zu ZrO_2 und SiO_2 stammt.

[0044] Entsprechende Produkte werden beispielsweise von den Firmen Possehl Erzkontor GmbH, Doral Fused Materials Pty. Ltd., Cofermin Rohstoffe GmbH & Co.KG und TAM Ceramics LLC ($ZrSiO_4$ -Prozess) auf den Markt gebracht.

[0045] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass nach diesem Verfahren künstlich hergestelltes partikuläres amorphes SiO_2 bei identischen Zugabemengen und Reaktionsbedingungen den Kernen höhere Festigkeiten und/oder ein höheres Kerngewicht verleiht als amorphes SiO_2 aus anderen Herstellungsprozessen, z.B. der Silicium- bzw. Ferrosiliciumproduktion, der Flammhydrolyse von $SiCl_4$ oder einer Fällungsreaktion. Die erfindungsgemäßen Formstoffmischungen besitzen somit eine verbesserte Fließfähigkeit und lassen sich deshalb bei gleichem Druck stärker verdichten.

[0046] Beides wirkt sich positiv auf die Gebrauchseigenschaften der Formstoffmischungen aus, da auf diese Weise Kerne mit komplexeren Geometrien und/oder dünneren Wandstärken hergestellt werden können als bisher. Bei einfachen Kernen ohne große Ansprüche an die Festigkeiten ist es umgekehrt möglich, den Bindergehalt abzusenken und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen. Die verbesserte Verdichtung der Formstoffmischung bringt noch einen weiteren Vorteil dadurch mit sich, dass die Partikel der Formstoffmischung in einem engeren Verbund vorliegen als beim Stand der Technik, so dass die Kernoberfläche porenfreier ist, was zu einer verringerten Rautiefe beim Gussstück führt.

[0047] Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass die verbesserte Fließfähigkeit darauf beruht, dass das erfindungsgemäß eingesetzte partikuläre amorphe SiO_2 weniger zur Agglomeration neigt als das amorphe SiO_2 aus den anderen Herstellungsprozessen und deshalb bereits ohne Einwirkung von starken Scherkräften mehr Primärpartikel vorliegen. In Fig. 1 sieht man, dass beim erfindungsgemäßen SiO_2 mehr vereinzelt Partikel vorliegen als beim Vergleich (Fig. 2). Man erkennt in Fig. 2 außerdem eine stärkere Verwachsung einzelner Kugeln zu größeren Verbänden, die sich nicht mehr in die Primärpartikel aufbrechen lassen. Darüber hinaus weisen die beiden Figuren darauf hin, dass die Primärpartikel des erfindungsgemäßen SiO_2 eine breitere Korngrößenverteilung besitzen als beim Stand der Technik, was ebenfalls zur verbesserten Fließfähigkeit beitragen kann.

[0048] Die Partikelgröße wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung an einem Horiba LA 950 bestimmt, die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen mit Hilfe eines ultrahochoflösenden Rasterelektronenmikroskops Nova NanoSem

230 der Fa. FEI, das mit einem Through The Lens Detektor (TLD) ausgestattet war Für die REM-Messungen wurden die Proben in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf einem mit Kupferband beklebtem Aluminiumhalter aufgebracht, bevor das Wasser verdampft wurde. Auf diese Weise konnten Details der Primärpartikelform bis in die Größenordnung von 0,01 μm sichtbar gemacht werden.

5 **[0049]** Auf Grund seiner Herstellung kann das aus dem ZrSiO_4 -Prozess stammende amorphe SiO_2 noch Zirkoniumverbindungen enthalten, vor allem ZrO_2 . Der Gehalt an Zirkonium, berechnet als ZrO_2 liegt dabei üblicherweise unterhalb von ca. 12 Gew.%, vorzugsweise unterhalb von ca. 10 Gew.%, besonders bevorzugt unterhalb von ca. 8 Gew.% und insbesondere bevorzugt unterhalb von ca. 5 Gew.% und andererseits größer 0,01 Gew.%, größer 0,1 Gew.%, oder sogar größer 0,2 Gew.%.

10 **[0050]** Weiterhin können beispielsweise Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , HfO_2 , TiO_2 , CaO , Na_2O und K_2O mit einem Gesamtgehalt von weniger als ca. 8 Gew.%, vorzugsweise weniger als ca. 5 Gew.% und besonders bevorzugt weniger als ca. 3 Gew.% sein.

15 **[0051]** Der Wassergehalt des erfindungsgemäß eingesetzten partikulären amorphen SiO_2 liegt bei kleiner 10 Gew.%, vorzugsweise bei kleiner 5 Gew.% und besonders bevorzugt bei kleiner 2 Gew.%. Insbesondere wird das amorphe SiO_2 als schüttfähiges trockenes Pulver eingesetzt. Das Pulver ist riesel- und schüttfähig unter dem eigenen Gewicht.

[0052] Die mittlere Partikelgröße des partikulären amorphen SiO_2 bewegt sich vorzugsweise zwischen 0,05 μm und 10 μm , insbesondere zwischen 0,1 μm und 5 μm und besonders bevorzugt zwischen 0,1 μm und 2 μm , wobei mittels REM Primärpartikel mit Durchmessern zwischen ca. 0,01 μm und ca. 5 μm gefunden wurden. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung an einem Horiba LA 950.

20 **[0053]** Das teilchenförmige amorphe Siliziumdioxid hat eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise weniger als 300 μm , bevorzugt weniger als 200 μm , insbesondere bevorzugt weniger als 100 μm . Die Teilchengröße lässt sich durch Siebanalyse bestimmen. Der Siebrückstand des partikulären amorphen SiO_2 bei einem Durchgang durch ein Sieb mit 125 μm Maschenweite (120 mesh) beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.%.

25 **[0054]** Die Bestimmung des Siebrückstands erfolgt dabei nach dem in der DIN 66165 (Teil 2) beschriebenen Maschiensiebverfahren, wobei zusätzlich ein Kettenring als Siebhilfe verwendet wird.

[0055] Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn der Rückstand an erfindungsgemäß eingesetztem partikulären amorphen SiO_2 bei einem Durchgang durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 45 μm (325 mesh) nicht mehr als ca. 10 Gew.%, besonders bevorzugt nicht mehr als ca. 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als ca. 2 Gew.% beträgt (Siebung nach DIN ISO 3310).

30 **[0056]** Mittels Rasterelektronenmikroskopaufnahmen kann das Verhältnis von Primärpartikeln (nicht agglomerierte, nicht verwachsene und nicht verschmolzene Partikel) zu den Sekundärpartikeln (agglomerierte, verwachsene und/oder verschmolzene Partikel einschließlich der Partikel welche (eindeutig) keine sphärische Form haben) des partikulären amorphen SiO_2 bestimmt werden. Diese Aufnahmen wurden mit Hilfe eines ultrahochoauflösenden Rasterelektronenmikroskops Nova NanoSem 230 der Fa. FEI, das mit einem Through The Lens Detektor (TLD) ausgestattet war, gemacht.

35 **[0057]** Die Proben wurden dazu in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf einem mit Kupferband beklebten Aluminiumhalter aufgebracht, bevor das Wasser verdampft wurde. Auf diese Weise konnten Details der Primärpartikelform bis zu 0,01 μm sichtbar gemacht werden.

40 **[0058]** Das Verhältnis der Primärpartikel zu den Sekundärpartikeln des partikulären amorphen SiO_2 ist wie folgt vorteilhaft und unabhängig voneinander gekennzeichnet:

a) Die Partikel liegen zu mehr als 20%, bevorzugt zu mehr als 40% insbesondere bevorzugt zu mehr als 60% und ganz besonders bevorzugt zu mehr als 80%, bezogen auf die Gesamtanzahl der Partikel, in Form im Wesentlichen sphärischer Primärpartikel, jeweils insbesondere mit obigen Grenzwerten in Form von sphärischen Primärpartikeln mit Durchmessern kleiner 4 μm , und besonders bevorzugt kleiner 2 μm .

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

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

2 μm .

[0059] Die prozentuale Erfassung erfolgt auf Basis einer statistischen Auswertungen von einer Vielzahl von REM-Aufnahmen, wie sie beispielsweise in Fig.1 und Fig.2 dargestellt sind, wobei Agglomeration / Verwachsung / Verschmelzung nur dann als solche einzustufen ist/sind, wenn die jeweiligen Konturen einzelner benachbarter sphärischer (ineinander verlaufender) Primärpartikel nicht mehr zu erkennen sind. Im Falle aufeinanderliegender Partikel, bei denen die jeweiligen Konturen der sphärischen Geometrien (ansonsten) zu erkennen sind, erfolgt die Einteilung als Primärpartikel, auch wenn die Sicht aufgrund der Zweidimensionalität der Aufnahmen eine tatsächliche Einteilung nicht zulässt. Bei der Flächenbestimmung werden nur die sichtbaren Partikel-Flächen ausgewertet und tragen zur Summe bei.

[0060] Des Weiteren wurde die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäß eingesetzten partikulären amorphen SiO_2 mit Hilfe von Gasadsorptionsmessungen (BET-Verfahren, Stickstoff) nach DIN 66131 bestimmt. Es wurde festgestellt, dass es einen Zusammenhang zwischen BET und Verdichtbarkeit zu geben scheint. Geeignetes erfindungsgemäß eingesetztes partikuläres amorphes SiO_2 besitzt eine BET von kleiner gleich $35 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt kleiner gleich $20 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt kleiner gleich $17 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere bevorzugt kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Die unteren Grenzen liegen bei größer gleich $1 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt bei größer gleich $2 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt bei größer gleich $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere bevorzugt bei größer gleich $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0061] Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden zwischen 0,1 Gew.% und 2 Gew.% des partikulären amorphen SiO_2 eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.% und 1,8 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.% und 1,5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff.

[0062] Das Verhältnis von anorganischem Binder zu erfindungsgemäß, eingesetztem partikulären amorphen SiO_2 kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Dies bietet die Möglichkeit, die Anfangsfestigkeiten der Kerne, d.h. die Festigkeit unmittelbar nach der Entnahme aus dem Formwerkzeug, stark zu variieren, ohne die Endfestigkeiten wesentlich zu beeinflussen. Dies ist vor allem im Leichtmetallguss von großem Interesse. Auf der einen Seite sind hier hohe Anfangsfestigkeiten erwünscht, um die Kerne nach ihrer Herstellung problemlos transportieren oder zu ganzen Kernpaketen zusammensetzen zu können, auf der anderen Seite sollten die Endfestigkeiten nicht zu hoch sein, um Schwierigkeiten beim Kernzerfall nach dem Abguss zu vermeiden.

[0063] Bezogen auf das Gewicht des Bindemittels (einschließlich etwaiger Verdünnungs- oder Lösungsmittel) ist das partikulären amorphe SiO_2 vorzugsweise in einem Anteil von 2 Gew.% bis 60 Gew.% enthalten, besonders bevorzugt von 3 Gew.% bis 55 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 4 Gew.% bis 50 Gew.%. Das künstlich hergestellte (partikuläre) amorphe SiO_2 entspricht dem partikulären amorphen SiO_2 gemäß Terminologie u.a. der Ansprüche und wird insbesondere als Pulver eingesetzt, insbesondere mit einem Wassergehalt von kleiner 5 Gew.%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.%, insbesondere kleiner 2 Gew.%, (Wassergehalt nach Karl Fischer bestimmt). Unabhängig hiervon beträgt der Glühverlust (bei 400°C) vorzugsweise kleiner 6, kleiner 5 oder sogar kleiner 4 Gew.%.

[0064] Die Zugabe des erfindungsgemäß eingesetzten partikulären amorphen SiO_2 kann sowohl vor als auch nach oder vermischt zusammen mit der Binderzugabe direkt zum Feuerfeststoff erfolgen. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäß eingesetzte partikuläre amorphe SiO_2 dem Feuerfeststoff in trocken und in Pulverform nach der Binderzugabe direkt zugegeben.

[0065] Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird zuerst eine Vormischung des SiO_2 mit einer wässrigen Alkali-Lauge, wie Natronlauge, und ggf. dem Binder oder einem Teil des Binders hergestellt und diese dann dem feuerfesten Formgrundstoff zugemischt. Der ggfs. noch vorhandene, nicht für die Vormischung verwendete Binder bzw. Binderanteil kann dem Formgrundstoff vor oder nach der Zugabe der Vormischung oder zusammen mit dieser zugegeben werden.

[0066] Nach einer weiteren Ausführungsform kann neben dem partikulären amorphen SiO_2 ein nicht-erfindungsgemäßes synthetisches partikuläres amorphes SiO_2 gemäß EP 1802409 B1 z.B. im Verhältnis von 1 zu kleiner als 1 eingesetzt werden.

[0067] Mischungen aus erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen SiO_2 können dann vorteilhaft sein, wenn die Wirkung des partikulären amorphen SiO_2 "abgeschwächt" werden soll. Durch die Zusätze von erfindungsgemäßigem und nichterfindungsgemäßigem amorphen SiO_2 zur Formstoffmischung lassen sich die Festigkeiten und/oder die Verdichtungen der Gießformen gezielt einstellen.

[0068] Im Falle eines anorganischen Bindemittels auf der Basis von Wasserglas kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung in einer weiteren Ausführungsform eine phosphorhaltige Verbindung umfassen. Ein solcher Zusatz ist bei sehr dünnwandigen Abschnitten einer Gießform und insbesondere bei Kernen bevorzugt, da auf diese Weise die thermische Stabilität der Kerne bzw. des dünnwandigen Abschnitts der Gießform gesteigert werden kann. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das flüssige Metall beim Guss auf eine schräge Fläche trifft und dort wegen des hohen metallostatistischen Drucks eine starke Erosionswirkung ausübt bzw. zu Verformungen insbesondere dünnwandiger Abschnitte der Gießform führen kann.

[0069] Geeignete Phosphorverbindungen beeinflussen dabei nicht oder nicht maßgeblich die Verarbeitungszeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischungen. Ein Beispiel hierfür ist Natriumhexametaphosphat. Weitere geeignete Ver-

treter sowie ihre Zugabemengen sind in der WO 2008/046653 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung der vorliegenden Schutzrechts gemacht.

[0070] Obwohl die erfindungsgemäßen Formstoffmischungen gegenüber dem Stand der Technik bereits eine verbesserte Fließfähigkeit aufweisen, kann wenn es gewünscht ist, diese noch weiter erhöht werden, durch den Zusatz plättchenförmiger Schmiermittel etwa um Formwerkzeuge mit besonders engen Passagen vollständig zu füllen. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung einen Anteil an plättchenförmigen Schmiermitteln, insbesondere Graphit oder MoS₂. Die Menge des zugesetzten plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Graphit, beträgt vorzugsweise 0,05 Gew.% bis 1 Gew.% bezogen auf den Formgrundstoff.

[0071] An Stelle des plättchenförmigen Schmiermittels können auch oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Tenside, eingesetzt werden, welche die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung ebenfalls noch weiter verbessern.

[0072] Geeignete Vertreter dieser Verbindungen sind z.B. in der WO 2009/056320 (=US 2010/0326620 A1) beschrieben. Genannt seien hier insbesondere Tenside mit Schwefelsäure- oder Sulfonsäuregruppen. Weitere geeignete Vertreter sowie die jeweiligen Zugabemengen sind in der WO 2009/056320 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung der vorliegenden Schutzrechts gemacht.

[0073] Neben den genannten Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung noch weitere Zusätze umfassen. Beispielsweise können Trennmittel zugesetzt werden, welche die Ablösung der Kerne aus dem Formwerkzeug erleichtern. Geeignete Trennmittel sind z.B. Calciumstearat, Fettsäureester, Wachse, Naturharze oder spezielle Alkydharze. Sofern diese Trennmittel im Binder löslich sind und aus diesem auch nach längerer Lagerung, vor allem bei niedrigen Temperaturen, nicht separieren, können sie bereits in der Binderkomponente enthalten sein, sie können aber auch ein Teil des Additivs darstellen oder als getrennte Komponente der Formstoffmischung zugegeben werden.

[0074] Zur Verbesserung der Gussoberfläche können organische Additive zugesetzt werden. Geeignete organische Additive sind beispielsweise Phenol-Formaldehydharze wie z.B. Novolake, Epoxidharze wie beispielsweise Bisphenol-A-Epoxidharze, Bisphenol F-Epoxidharze oder epoxidierte Novolake, Polyole wie beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylen glykole, Glycerin oder Polyglycerin, Polyolefine wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen, Copolymere aus Olefinen wie Ethylen und/oder Propylen mit weiteren Comonomeren wie Vinylacetat oder Styrol und/oder Dienmonomeren wie Butadien, Polyamide wie beispielsweise Polyamid-6, Polyamid-12 oder Polyamid-6,6, natürliche Harze wie beispielsweise Balsamharz, Fettsäureester wie beispielsweise Cetylpalmitat, Fettsäureamide wie beispielsweise Ethylendiaminbisstearamid, Metallseifen wie beispielsweise Stearate oder Oleate zwei- oder dreiwertiger Metalle sowie Kohlenhydrate wie beispielsweise Dextrine. Kohlenhydrate, insbesondere Dextrine sind dabei besonders geeignet. Geeignete Kohlenhydrate sind in der WO 2008/046651 A1 beschrieben. Die organischen Additive können sowohl als reiner Stoff, als auch im Gemisch mit verschiedenen anderen organischen und/oder anorganischen Verbindungen eingesetzt werden.

[0075] Die organischen Additive werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 Gew.% bis 1,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 Gew.% bis 1,3 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,1 Gew.% bis 1 Gew.% zugegeben, jeweils bezogen auf den Formstoff.

[0076] Weiter können auch Silane zur erfindungsgemäßen Formstoffmischung gegeben werden, um die Beständigkeit der Kerne gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit und/oder gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis zu erhöhen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung deshalb einen Anteil zumindest eines Silans. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane. Beispiele für geeignete Silane sind γ -Aminopropyl-trimethoxysilan, γ -Hydroxypropyl-trimethoxysilan, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyl-trimethoxysilan, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-trimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyl-trimethoxysilan sowie deren triethoxyanalogue Verbindungen. Die genannten Silane, insbesondere die Aminosilane, können dabei auch vorhydrolysiert sein. Bezogen auf das Bindemittel werden typischerweise ca. 0,1 Gew.% bis 2 Gew.% Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 0,1 Gew.% bis 1 Gew.%. Weitere geeignete Additive sind Alkalimetallsilikonate, z.B. Kaliummethylsilikonat, von denen ca. 0,5 Gew.% bis ca. 15 Gew.%, vorzugsweise ca. 1 Gew.% bis ca. 10 Gew.% und besonders bevorzugt ca. 1 Gew.% bis ca. 5 Gew.% bezogen auf das Bindemittel eingesetzt werden können.

[0077] Umfasst die Formstoffmischung ein organisches Additiv, so kann dessen Zugabe an sich zu jedem Zeitpunkt der Herstellung der Formstoffmischung erfolgen. Die Zugabe kann dabei in Substanz oder auch in Form einer Lösung erfolgen

[0078] Wasserlösliche organische Additive können in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt werden. Sofern die organischen Additive im Bindemittel löslich sind und darin unzersetzt über mehrere Monate lagerstabil sind, können sie auch im Bindemittel gelöst und so gemeinsam mit diesem dem Formstoff zugegeben werden. Wasserunlösliche Additive können in Form einer Dispersion oder einer Paste verwendet werden. Die Dispersionen oder Pasten enthalten bevorzugt Wasser als flüssiges Medium.

[0079] Enthält die Formstoffmischung Silane und/oder Alkalimethylsilikonate, so erfolgt deren Zugabe üblicherweise in der Form, dass sie vorab in das Bindemittel eingearbeitet werden. Sie können dem Formstoff aber auch als getrennte

Komponente zugegeben werden.

[0080] Auch anorganische Additive können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formstoffmischungen positiv beeinflussen. So steigern z.B. die in AFS Transactions, Vol. 88, pp 601 - 608 (1980) bzw. Vol 89, pp 47 - 54 (1981) erwähnten Carbonate die Feuchtigkeitsresistenz der Kerne beim Lagern, während die aus WO 2008/046653 (=CA 2666760 A1) bekannten Phosphorverbindungen die thermische Beständigkeit der Kerne erhöhen, sofern es sich um Bindemittel auf der Basis von Wasserglas handelt.

[0081] Alkaliborate als Bestandteile von Wasserglasbindern werden z.B. in EP 0111398 offenbart.

[0082] Geeignete anorganische Additive zur Verbesserung der Gussoberfläche auf der Basis von BaSO₄ sind in DE 102012104934.3 beschrieben und können der Formstoffmischung als vollständiger oder zumindest teilweiser Ersatz der weiter oben erwähnten organischen Additive zugegeben werden.

[0083] Weitere Details wie die jeweiligen Zugabemengen sind in der DE 102012104934.3 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung der vorliegenden Schutzrechts gemacht.

[0084] Trotz der mit den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die aus diesen Formstoffmischungen hergestellten Kerne nach dem Abguss einen guten Zerfall, insbesondere im Aluminiumguss. Die Verwendung der aus den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen hergestellten Kerne ist jedoch nicht nur auf den Leichtmetallguss beschränkt. Die Gießformen eignen sich generell zum Gießen von Metallen. Solche Metalle sind beispielsweise auch Buntmetalle wie Messing oder Bronzen, sowie Eisenmetalle.

Die Figuren zeigen

[0085]

Fig. 1 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des erfindungsgemäß eingesetztem partikulären amorphen SiO₂.

Fig. 2 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines amorphen nicht-erfindungsgemäßes amorphen SiO₂ hergestellt bei der Produktion von Silicium/Ferrosilicium

Fig. 3 einen Prüfkörper in Form eines Einlasskanalkerns

[0086] Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele:

1. Heißhärtung

1.1. Versuch 1: Festigkeiten und Kerngewichte in Abhängigkeit vom Typ des zugesetzten partikulären amorphen SiO₂

1.1.1. Herstellung der Formstoffmischungen

1.1.1.1 Ohne Zugabe von SiO₂

[0087] Quarzsand wurde in die Schüssel eines Mischers der Fa. Hobart (Modell HSM 10) eingefüllt. Unter Rühren wurde anschließend das Bindemittel zugegeben und jeweils 1 Minute intensiv mit dem Sand vermischt. Der verwendete Sand, die Art des Bindemittels und die jeweiligen Zugabemengen sind in Tab. 1 aufgeführt.

1.1.1.2. Mit Zugabe von SiO₂

[0088] Es wurde wie unter 1.1.1.1. verfahren mit dem Unterschied, dass nach der Bindemittelzugabe der Formstoffmischung noch partikuläres amorphes SiO₂ zugesetzt und dieses ebenfalls 1 Minute untergemischt wurde. Der Typ des partikulären amorphen SiO₂ und die Zugabemengen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1 (Versuch 1) Zusammensetzung der Formstoffmischungen

	Quarzsand H 32 [GT]	Bindemittel [GT]	Amorphes SiO ₂ [GT]	separatzugesetzt ZrO ₂ [GT]	
1.1	100	2,0 ^{a)}			nicht erfindungsgemäß
1.2	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{d)}		nicht erfindungsgemäß

(fortgesetzt)

	Quarzsand H 32 [GT]	Bindemittel [GT]	Amorphes SiO ₂ [GT]	separatzugesetzt ZrO ₂ [GT]	
5	1.3	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{e)}	nicht erfindungsgemäß
	1.4	100	2,0 ^{a)}	0,475 ^{e)}	0,025 ⁿ⁾ nicht erfindungsgemäß
	1.5	100	2,0 ^{a)}	0,475 ^{e)}	0,025 ^{o)} nicht erfindungsgemäß
	1.6	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{f)}	erfindungsgemäß
10	1.7	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{g)}	erfindungsgemäß
	1.8	100	2,0 ^{a)}	0,5 ^{h)}	erfindungsgemäß
	1.9	100	2,0 ^{a)}	0,5 ⁱ⁾	erfindungsgemäß
	1.10	100	2,0 ^{b)}		nicht erfindungsgemäß
	1.11	100	2,0 ^{b)}	0,5 ^{e)}	nicht erfindungsgemäß
15	1.12	100	2,0 ^{b)}	0,5 ^{f)}	erfindungsgemäß
	1.13	100	2,0 ^{c)}		nicht erfindungsgemäß
	1.14	100	2,0 ^{c)}	0,5 ^{e)}	nicht erfindungsgemäß
	1.15	100	2,0 ^{c)}	0,5 ^{f)}	erfindungsgemäß
20	a) Alkaliwasserglas; molarer Modul ca. 2,1; Feststoff ca. 35 Gew.%				
	b) Natriumpolyphosphatlösung; 52 Gew.% (NaPO ₃) _n mit n = ca. 25; 48 Gew.% Wasser				
	c) Gemisch aus 83 Gew.% a) und 17 Gew.% b)				
	d) Microsilica 971 U (Elkem AS; Herstellungsprozess: Produktion von Silicium/Ferrosilicium)				
	e) Microsilica weiß GHDL 971 W (RW Silicium GmbH; Herstellungsprozess: siehe d)				
25	f) Microsilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH; Herstellungsprozess: Produktion von ZrO ₂ und SiO ₂ aus ZrSiO ₄)				
	g) Silica Fume (Doral Fused Materials Pty.,Ltd.; Herstellungsprozess: siehe f)				
	h) Silica Fume SIF-B weiß (Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG; Herstellungsprozess: siehe f)				
30	i) Fume Silica 605 MID (TAM Ceramics LLC.; Herstellungsprozess: Produktion von Ca-stabilisiertem ZrO ₂ und SiO ₂ aus ZrSiO ₄)				
	n) Fused Monoclinic Zirconia - 45 µm (Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG)				
	o) Calcia Stabilized Fused Zirconia - 45 µm (Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG)				

1.1.1.2. Mit Zugabe von SiO₂

1.1.2. Herstellung der Prüfkörper

[0089] Für die Prüfung der Formstoffmischungen wurden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm hergestellt (sog. Georg-Fischer-Riegel). Ein Teil einer nach 1.1.1. hergestellten Formstoffmischung wurde in den Vorratsbunker einer H 2,5 Hot Box Kernschießmaschine der Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt, deren Formwerkzeug auf 180°C erwärmt war. Der Rest der jeweiligen Formstoffmischung wurde bis zum Wiederauffüllen der Kernschießmaschine zum Schutz vor dem Austrocknen und zur Vermeidung einer vorzeitigen Reaktion mit dem in der Luft vorhandenen CO₂ in einem sorgfältig verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

[0090] Die Formstoffmischungen wurden mittels Druckluft (5 bar) aus dem Vorratsbunker in das Formwerkzeug eingebracht. Die Verweilzeit im heißen Werkzeug zur Aushärtung der Mischungen betrug 35 Sekunden. Um den Härtungsvorgang zu beschleunigen, wurde während der letzten 20 Sekunden Heißluft (2 bar, 100°C beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet. Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen. Nach dieser Methode werden die Prüfkörper zur Bestimmung der Kerngewichte hergestellt.

1.1.3. Prüfung der Testkörper

1.1.3.1. Festigkeitprüfung

[0091] Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer 3-Punkt-Biegevorrückung eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte.

[0092] Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema bestimmt: 10 Sekunden nach der Entnahme (Heißfestigkeiten) ca. 1 Std. nach der Entnahme (Kaltfestigkeiten)

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt

1.1.3.2. Bestimmung des Kerngewichts

5 **[0093]** Vor der Bestimmung der Kaltfestigkeiten wurden die Georg-Fischer-Riegel auf einer Laborwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 g gewogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2 (Versuch 1) Biegefestigkeiten und Kerngewichte

#	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten [N/cm ²]	Kerngewicht [g]	
1.1	90	380	123,2	nicht erfindungsgemäß
1.2	150	480	123,1	nicht erfindungsgemäß
1.3	155	500	123,6	nicht erfindungsgemäß
1.4	150	485	123,7	nicht erfindungsgemäß
1.5	150	485	123,5	nicht erfindungsgemäß
1.6	180	575	127,2	erfindungsgemäß
1.7	185	600	127,1	erfindungsgemäß
1.8	180	580	128,2	erfindungsgemäß
1.9	155	530	126,2	erfindungsgemäß
1.10	10	145	119,7	nicht erfindungsgemäß
1.11	45	160	121,7	nicht erfindungsgemäß
1.12	50	175	125,9	erfindungsgemäß
1.13	95	405	122,7	nicht erfindungsgemäß
1.14	145	500	121,1	nicht erfindungsgemäß
1.15	160	550	125,3	erfindungsgemäß

Ergebnis:

30 **[0094]** Aus Tabelle 2 erkennt man, dass die Produktionsweise des künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO₂ einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Kerne ausübt. Die Kerne, die mit einem anorganischen Bindemittel und dem erfindungsgemäßen SiO₂ hergestellt wurden, weisen höhere Festigkeiten und höhere Kerngewichte auf als die Kerne, die das nicht erfindungsgemäße SiO₂ enthalten.

35 **[0095]** Die Beispiele 1.5 und 1.6 zeigen, dass die positiven Effekte nicht auf der Anwesenheit von ZrO₂ im erfindungsgemäßen, aus dem ZrSO₄-Prozess stammenden amorphen SiO₂ beruhen.

[0096] 1.2. Versuch 2: Fließfähigkeit der Formstoffmischungen in Abhängigkeit vom Typ des künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO₂, des Sandes und des Schießdrucks.

40 1.2.1. Herstellung der Formstoffmischungen

[0097] Die Formstoffmischungen wurden analog 1.1.1. hergestellt. Ihre Zusammensetzungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3 (Versuch 2) Zusammensetzung der Formstoffmischungen

#	Formgrundstoff [GT]	Bindemittel [GT]	amorphes SiO ₂ [GT]	Tensid [GT]	
2.1	100 a)	2,0 d)	0,5 f)		nicht erfindungsgemäß
2.2	100 a)	2,0 e)	1,0 g)		nicht erfindungsgemäß
2.3	100 a)	2,0 d)	0,5 h)		erfindungsgemäß
2.4	100 b)	2,0 d)	0,5 f)		nicht erfindungsgemäß
2.5	100 b)	2,0 d)	0,5 h)		erfindungsgemäß
2.6	100 c)	2,0 d)	0,5 f)		nicht erfindungsgemäß
2.7	100 c)	2,0 d)	0,5 h)		erfindungsgemäß
2.8	100 a)	2,0 d)	0,5 f)	0,04 i)	nicht erfindungsgemäß

EP 2 908 968 B1

(fortgesetzt)

#	Formgrundstoff [GT]	Bindemittel [GT]	amorphes SiO ₂ [GT]	Tensid [GT]	
2.9	100 ^{a)}	2,0 ^{d)}	0,5 ^{h)}	0,04 ⁱ⁾	erfindungsgemäß
a) Halterner Quarzsand H 32 (Quarzwerte Frechen) b) Frechener Quarzsand F 32 (Quarzwerte Frechen) c) Quarzsand Sajdikove Humence SH 32 (Quarzwerte Frechen) d) Alkaliwasserglas; molarer Modul ca. 2,1; Feststoff ca. 40 Gew. % e) 1,8 GT Alkaliwasserglas d) + 0,2 GT NaOH (33 Gew.%) entsprechend EP 2014392 f) Mikrosilica weiß GH DL 971 W (RW Silicium GmbH; Herstellungsprozess: Produktion von Silicium/Ferrosilicium g) Suspension aus 25 % NanoSiO ₂ , 25 % Mikro SiO ₂ und 50 % Wasser entsprechend EP 2014392 h) Microsilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH; Herstellungsprozess: Produktion von ZrO ₂ und SiO ₂ aus ZrSiO ₄) i) Texapon EHS (Cognis)					

1.2.2. Herstellung der Prüfkörper

[0098] Um den Einfluss des künstlich hergestellten partikulären amorphen SiO₂ auf die Fließfähigkeit der Formstoffmischungen noch genauer zu untersuchen, wurden Kerne aus der Gießereipraxis, sog. Einlasskanalkerne, hergestellt, die größer sind und eine komplexere Geometrie aufweisen als die Georg-Fischer-Riegel (Fig. 3).

[0099] Vorversuche hatten auch ergeben, dass die Aussagekraft dieses Versuchs bei Verwendung eines komplex gebauten Praxiskerns als Prüfkörper größer ist als bei Verwendung des Georg-Fischer-Fließfähigkeitstests mit seiner einfachen Geometrie (S.Hasse, Gießerei-Lexikon, Fachverlag Schiele und Schön). Als Formgrundstoffe wurden drei verschiedene Sande mit unterschiedlichen Kornformen eingesetzt.

[0100] Die Formstoffmischungen wurden in den Vorratsbunker einer Kernschießmaschine L 6,5 der Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt, deren Formwerkzeug auf 180°C erwärmt war, und von dort mittels Druckluft in das Formwerkzeug eingebracht. Die dabei verwendeten Drücke sind in Tab. 4 aufgeführt.

[0101] Die Verweilzeit im heißen Werkzeug zur Aushärtung der Mischungen betrug 35 Sekunden. Um den Härtungsvorgang zu beschleunigen, wurde während der letzten 20 Sekunden Heißluft (2 bar, 150°C beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet.

[0102] Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen.

1.2.3. Bestimmung der Kerngewichte

[0103] Nach dem Erkalten wurden die Kerne auf einer Laborwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 g gewogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tabelle 4 (Versuch 2) Kerngewichte unterschiedlicher Formstoffmischungen bei Variation des Schießdrucks

#	Kerngewicht [g]			
	5 bar	3 bar	2 bar	
2.1	1297,7	1280,7	1238,0	nicht erfindungsgemäß
2.2	1290,1	1270,4	1225,7	nicht erfindungsgemäß
2.3	1357,0	1350,7	1314,0	erfindungsgemäß
2.4	1244,3	1232,3	1205,0	nicht erfindungsgemäß
2.5	1295,3	1274,0	1248,3	erfindungsgemäß
2.6	1354,8	1335,9	1290,0	nicht erfindungsgemäß
2.7	1393,7	1388,5	1356,0	erfindungsgemäß
2.8	1323,0	1319,3	1298,0	nicht erfindungsgemäß
2.9	1373,7	1367,7	1335,3	erfindungsgemäß

Ergebnis:

[0104] Tab.4 bestätigt anhand eines Kerns aus der Gießereipraxis die verbesserte Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischungen gegenüber dem Stand der Technik. Der positive Effekt ist dabei unabhängig vom Sandtyp

und vom Schießdruck.

[0105] Eine Tensidzugabe zusätzlich zum erfindungsgemäßen SiO₂ bewirkt noch eine weitere, wenn auch nicht so ausgeprägte Verbesserung der Fließfähigkeit wie bei der Verwendung von amorphem SiO₂ aus anderen Herstellungsprozessen.

2. Aushärtung mittels eines Gases in nicht beheizten Werkzeugen.

[0106] 2.1. Versuch 3: Festigkeiten und Kerngewichte in Abhängigkeit vom Typ des zugesetzten partikulären amorphen SiO₂.

2.1.1. Herstellung der Formstoffmischungen

[0107] Die Herstellung der Formstoffmischungen erfolgte analog 1.1.1. Ihre Zusammensetzungen sind in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 5 (Versuch 3) Zusammensetzung der Formstoffmischungen

#	Quarzsand H 32 ^{a)} [GT]	Bindemittel ^{b)} [GT]	amorphes SiO ₂ [GT]	separat zugesetztes ZrO ₂ [GT]	
3.1	100	2,0			nicht erfindungsgemäß
3.2	100	2,0	0,5 ^{c)}		nicht erfindungsgemäß
3.3	100	2,0	0,475 ^{c)}	0,025 ^{g)}	nicht erfindungsgemäß
3.4	100	2,0	0,475 ^{c)}	0,025 ^{h)}	nicht erfindungsgemäß
3.5	100	2,0	0,5 ^{d)}		erfindungsgemäß
3.6	100	2,0	0,5 ^{e)}		erfindungsgemäß
3.7	100	2,0	0,5 ^{f)}		erfindungsgemäß

a) Quarzwerke Frechen GmbH

b) Alkaliwasserglas; molarer Modul ca. 2,33; Feststoffgehalt ca. 40 Gew. %

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

d) Microsilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH; Herstellungsprozess: Produktion von ZrO₂ und SiO₂ aus ZrSiO₄)

e) Silica Fume (Doral Fused Materials Pty.,Ltd.; Herstellungsprozess: siehe d)

f) Fume Silica 605 MID (TAM Ceramics, LLC.; Herstellungsprozess: Produktion von Ca-stabilisiertem ZrO₂ und SiO₂ aus ZrSiO₄)

g) Fused Monoclinic Zirconia - 45 µm (Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG)

h) Calcia Stabilized Fused Zirconia - 45 µm (Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG)

2.1.2. Herstellung der Prüfkörper

[0108] Ein Teil einer nach 2.1.1. hergestellten Formstoffmischung wurde in die Vorratskammer einer Kernschießmaschine H1 der Firma Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt. Der Rest der Formstoffmischung wurde bis zum Wiederauffüllen der Kernschießmaschine zum Schutz vor dem Austrocknen und zur Vermeidung einer vorzeitigen Reaktion mit dem in der Luft vorhandenen CO₂ in einem sorgfältig verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

[0109] Aus der Vorratskammer wurden die Formstoffmischungen mittels Druckluft (4 bar) in ein mit zwei Gravuren für Rundkerne mit einem Durchmesser von 50 mm und 50 mm Höhe versehenes nicht temperiertes Formwerkzeug geschossen.

2.1.2.1. Aushärtung mit einer Kombination aus CO₂ und Luft

[0110] Zur Aushärtung wurde zuerst 6 Sekunden lang CO₂ bei einem CO₂-Fluss von 2 L/Min. und anschließend 45 Sekunden lang Druckluft bei einem Druck von 4 bar durch das mit der Formstoffmischung gefüllte Formwerkzeug geleitet. Die Temperaturen beider Gase lagen beim Eintritt in das Formwerkzeug bei ca. 23°C.

EP 2 908 968 B1

2.1.2.2. Aushärtung mit CO₂

[0111] Zur Aushärtung wurde CO₂ bei einem CO₂-Fluss von 4 L/Min. durch das mit der Formstoffmischung gefüllte Formwerkzeug geleitet. Die Temperatur des CO₂ lag beim Eintritt in das Formwerkzeug bei ca. 23°.

[0112] In Tab. 7 sind die Begasungszeiten mit CO₂ aufgeführt.

Tabelle 6 (Versuch 3) Druckfestigkeiten und Kerngewichte bei Aushärtung mit einer Kombination aus CO₂ und Luft

#	Sofortfestigkeiten [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. [N/cm ²]	Kerngewicht [g]	
3.1	56	238	141,1	nicht erfindungsgemäß
3.2	173	289	143,3	nicht erfindungsgemäß
3.3	193	280	143,1	nicht erfindungsgemäß
3.4	189	300	143,4	nicht erfindungsgemäß
3.5	214	383	151,1	erfindungsgemäß
3.6	197	371	149,3	erfindungsgemäß
3.7	195	333	148,4	erfindungsgemäß

Tabelle 7 (Versuch 3) Druckfestigkeiten nach Lagerung bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit, Aushärtung mit einer Kombination aus CO₂ und Luft

#	Sofortfestigkeiten [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. ^{a)} [N/cm ²]	Festigkeiten nach 4 Tagen ^{b)} [N/cm ²]	Festigkeiten nach 6 Tagen ^{b)} [N/cm ²]	
3.1	63	248	215	188	nicht erfindungsgemäß
3.2	166	298	256	221	nicht erfindungsgemäß
3.5	205	396	384	373	erfindungsgemäß

a) Lagerung bei 23°C/50% rel. Luftfeuchtigkeit
b) Lagerung 24 Std. bei 23°C/50% rel. Luftfeuchtigkeit, danach bei 30°C/80% rel. Luftfeuchtigkeit 2.1.2.3. Aushärtung mit Luft

[0113] Zur Aushärtung wurde Luft mit einem Druck von 2 bar durch das mit der Formstoffmischung gefüllte Formwerkzeug geleitet. Die Temperatur der Luft lag beim Eintritt in das Formwerkzeug zwischen ca. 22 und ca. 25°C.

[0114] In Tab. 8 sind die Begasungszeiten mit Luft aufgeführt.

Tabelle 8 (Versuch 3) Druckfestigkeiten bei Aushärtung durch CO₂

#	Begasungszeit [sec]	Sofort - festigkeiten [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. [N/cm ²]	
3.1	10	12	64	nicht erfindungsgemäß
	15	20	57	
	20	24	51	
	30	35	44	
	45	40	46	
	60	42	45	
	90	43	38	
3.2	10	33	67	nicht erfindungsgemäß
	15	42	65	
	20	46	66	
	30	49	57	
	45	51	54	

EP 2 908 968 B1

(fortgesetzt)

#	Begasungszeit [sec]	Sofort - festigkeiten [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. [N/cm ²]	
5	60	56	52	
	90	57	48	
10	10	40	93	erfindungsgemäß
	15	48	94	
	20	48	95	
	30	54	88	
	45	60	83	
	60	63	78	
	90	67	67	

2.1.3. Prüfung der Testkörper

[0115] Nach der Aushärtung wurden die Testkörper aus dem Formwerkzeug genommen und ihre Druckfestigkeiten mit einer Zwick Universalprüfmaschine (Modell Z 010) unmittelbar, d.h. maximal 15 Sekunden, nach der Entnahme bestimmt. Außerdem wurden die Druckfestigkeiten der Testkörper nach 24 Stunden, in einigen Fällen auch nach 3 und 6 Tagen Lagerung in einem Klimaschrank getestet. Mit Hilfe eines Klimaschranks (Firma Rubarth Apparate GmbH) konnten gleichbleibende Lagerbedingungen gewährleistet werden.

[0116] Sofern nicht anders angegeben, wurde eine Temperatur von 23°C und eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% eingestellt. Bei den in den Tabellen angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils 8 Kernen. Um die Verdichtung der Formstoffmischungen bei der Kernherstellung zu überprüfen, wurden zudem im Falle der Kombinationshärtung durch CO₂ und Luft die Kerngewichte 24 Std. nach der Entnahme aus dem Kernkasten bestimmt. Die Wägung erfolgte auf einer Laborwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 g.

[0117] Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen und die Kerngewichte sind, soweit die letzteren durchgeführt wurden, in Tabelle 6 und 7 (Aushärtung mit CO₂ und Luft), Tabelle 8 (Aushärtung mit CO₂) und Tabelle 9 (Aushärtung mit Luft) aufgeführt.

Tabelle 9 (Versuch 3) Druckfestigkeiten bei Aushärtung durch Luft

#	Begasungszeit [sec]	Sofortfestigkeiten [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. [N/cm ²]	
35	30	27	75	nicht erfindungsgemäß
	45	71	93	
	60	101	104	
40	30	41	143	nicht erfindungsgemäß
	45	88	222	
	60	123	273	
45	30	32	282	erfindungsgemäß
	45	108	307	
	60	131	335	

Ergebnis:

[0118] Aus den Tabellen 6 - 9 erkennt man, dass die positiven Eigenschaften des eingesetzten partikulären amorphen SiO₂ gegenüber dem Stand der Technik nicht auf die Heißhärtung (Tab. 2) beschränkt ist, sondern auch bei der Aushärtung der Formstoffmischungen mittels einer Kombination aus CO₂ und Luft, mittels CO₂ und mittels Luft zu beobachten sind.

3. Kalthärtung

3.1. Versuch 4: Festigkeiten und Kerngewichte in Abhängigkeit vom Typ des zugesetzten partikulären amorphen SiO₂

5 3.1.1. Herstellung der Formstoffmischungen

3.1.1.1. Ohne Zugabe von SiO₂

10 **[0119]** Quarzsand der Fa. Quarzwerke Frechen GmbH wurde in die Schüssel eines Mischers der Fa. Hobart (Modell HSM 10) eingefüllt. Unter Rühren wurden anschließend zuerst der Härter und dann das Bindemittel zugegeben und jeweils 1 Minute intensiv mit dem Sand vermischt.

[0120] Die jeweiligen Zugabemengen sowie die Art des Härters und des Bindemittels sind bei den einzelnen Versuchen aufgeführt.

15 3.1.1.2. Mit Zugabe von SiO₂

[0121] Es wurde wie unter 3.1.1.1. verfahren mit dem Unterschied, dass nach der Bindemittelzugabe der Formstoffmischung noch das partikuläre amorphe SiO₂ zugesetzt wurde und dieses ebenfalls 1 Minute untergemischt wurde. Die Zugabemenge und der Typ des partikulären amorphen SiO₂ sind bei den einzelnen Versuchen aufgeführt.

20

3.1.2. Herstellung der Prüfkörper

[0122] Die Zusammensetzung der zur Herstellung der Prüfkörper verwendeten Formstoffmischungen ist in Tab. 10 in Gewichtsteilen (GT) aufgeführt.

25 **[0123]** Für die Prüfung der Formstoffmischungen wurden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm hergestellt (sog. Georg-Fischer- Riegel).

[0124] Ein Teil einer nach 3.1.1. hergestellten Formstoffmischung wurde von Hand in ein Formwerkzeug mit 8 Gravuren eingebracht und durch Pressen mit einer Handplatte verdichtet.

30 **[0125]** Die Verarbeitungszeit (VZ), d.h. die Zeit, innerhalb derer sich eine Formstoffmischung problemlos verdichten lässt, wurde visuell bestimmt. Man kann das Überschreiten der Verarbeitungszeit daran erkennen, dass eine Formstoffmischung nicht mehr frei fließt, sondern schollenartig abrollt. Die Verarbeitungszeiten der einzelnen Mischungen sind in Tab. 10 angegeben.

[0126] Zur Ermittlung der Ausschalzeitzeit (AZ), d.h. der Zeit, nach der sich eine Formstoffmischung soweit verfestigt hat, dass sie dem Formwerkzeug entnommen werden kann, wurde ein zweiter Teil der jeweiligen Mischung von Hand in eine Rundform von 100 mm Höhe und 100 mm Durchmesser eingefüllt und ebenfalls mit einer Handplatte verdichtet. Anschließend wurde die Oberflächenhärte der verdichteten Formstoffmischung in bestimmten Zeitintervallen mit dem Georg-Fischer-Oberflächenhärteprüfer getestet. Sobald eine Formstoffmischung so hart ist, dass die Prüfkugel nicht mehr in die Kernoberflächen eindringt, ist die Ausschalzeit erreicht. Die Ausschalzeiten der einzelnen Mischungen sind in Tab. 10 angegeben.

40

Tabelle 10 (Versuch 4) Zusammensetzung der Formstoffmischungen

	Quarzsand H 32 ^{a)} [GT]	Bindemittel b) [GT]	Katalysator [GT]	amorphes SiO ₂ [GT]	
45	4.1	100	2,5	0,35 ^{c)}	nicht erfindungsgemäß
	4.2	100	3,0	0,35 ^{c)}	nicht erfindungsgemäß
	4.3	100	2,5	0,35 ^{c)}	0,5 ^{e)} nicht erfindungsgemäß
50	4.4	100	2,5	0,35 ^{c)}	0,5 ^{f)} erfindungsgemäß
	4.5	100	2,5	0,35 ^{c)}	0,5 ^{g)} erfindungsgemäß
	4.6	100	2,5	0,35 ^{c)}	0,5 ^{h)} erfindungsgemäß
	4.7	100	2,5	0,35 ^{d)}	nicht erfindungsgemäß
55	4.8	100	2,5	0,35 ^{d)}	nicht erfindungsgemäß

EP 2 908 968 B1

(fortgesetzt)

	Quarzsand H 32 ^{a)} [GT]	Bindemittel b) [GT]	Katalysator [GT]	amorphes SiO ₂ [GT]		
5	4.9	100	2,5	0,35 ^{d)}	0,5 ^{e)}	nicht erfindungsgemäß
	4.10	100	2,5	0,35 ^{d)}	0,5 ^{f)}	erfindungsgemäß
	4.11	100	2,5	0,35 ^{d)}	0,5 ^{g)}	erfindungsgemäß
10	a) Quarzwerke Frechen GmbH					
	b) Nuclezil 50 (Cognis)					
	c) Katalysator 5090 (ASK Chemicals GmbH), Estergemisch					
	d) Lithopix P26 (Zschimmer & Schwarz)					
	e) Microsilica 971 U (Elkem SA; Herstellungsprozess: Produktion von Silicium/Ferrosilicium)					
15	f) Microsilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH; Herstellungsprozess: Produktion von ZrO ₂ und SiO ₂ aus ZrSiO ₄)					
	g) Silica Fume (Doral Fused Materials Pty.,Ltd.; Herstellungsprozess: siehe f)					
	h) Fume Silica 605 MID (TAM Ceramics, LLC.; Herstellungsprozess: Produktion von Ca-stabilisiertem ZrO ₂ und SiO ₂ aus ZrSiO ₄)					

20 [0127] 3.1.3. Prüfung der Testkörper

3.1.3.1. Festigkeitsprüfung

25 [0128] Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer 3-Punkt-Biegevorrichtung eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte.

[0129] Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema bestimmt:

4 Stunden nach der Kernherstellung

24 Stunden nach der Kernherstellung

30 [0130] Die Ergebnisse sind in Tab. 10 aufgeführt

3.1.3.2. Bestimmung des Kerngewichts

35 [0131] Vor der Bestimmung der Festigkeiten wurden die Georg-Fischer-Riegel auf einer Laborwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 g gewogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 aufgeführt.

Ergebnis:

40 [0132] Tab. 11 zeigt die positiven Effekte des eingesetzten partikulären amorphen SiO₂ bezüglich Festigkeiten und Kerngewicht bei der Kalthärtung durch ein Estergemisch (Bsp. 4.1 - 4.6) bzw. einen Phosphathärter (Bsp. 4.7 - 4.11) gegenüber dem Stand der Technik.

Tabelle 11 (Versuch 4) Biegefestigkeiten und Kerngewichte

	VZ ^{a)} /AZ ^{b)} [Min.]	Festigkeiten nach 4 Std. [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. [N/cm ²]	Kerngewicht [g]	
4.1	15/80	145	250	119,5	nicht erfindungsgemäß
50 4.2	17/85	125	265	117,0	nicht erfindungsgemäß
4.3	4/75	185	290	119,7	nicht erfindungsgemäß
4.4	3/70	215	425	125,5	erfindungsgemäß
55 4.5	5/70	250	475	124,9	erfindungsgemäß
4.6	7/80	210	385	123,8	erfindungsgemäß

EP 2 908 968 B1

(fortgesetzt)

	VZ ^{a)} /AZ ^{b)} [Min.]	Festigkeiten nach 4 Std. [N/cm ²]	Festigkeiten nach 24 Std. [N/cm ²]	Kerngewicht [g]		
5	4.7	3/80	175	270	115,8	nicht erfindungsgemäß
	4.8	4/85	160	290	115,0	nicht erfindungsgemäß
10	4.9	3/65	195	335	116,0	nicht erfindungsgemäß
	4.10	4/60	210	415	121,3	erfindungsgemäß
	4.11	4/60	215	415	120,1	erfindungsgemäß
15	a) Verarbeitungszeit b) Ausschalzeit					

Patentansprüche

- 20 **1.** Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen und Kernen für die Metallverarbeitung, umfassend mindestens:
- einen feuerfesten Formgrundstoff;
 - ein anorganisches Bindemittel; und
 - partikuläres amorphes SiO₂ enthaltend weiterhin Zirkoniumverbindungen hergestellt durch thermische Zer-
- 25 setzung von ZrSiO₄ zu ZrO₂ und SiO₂, wobei der Gehalt an Zirkonium des partikulären amorphen SiO₂ enthaltend weiterhin Zirkoniumverbindungen, berechnet als ZrO₂, größer 0,01 Gew.% und unterhalb von 12 Gew.% beträgt.
- 30 **2.** Formstoffmischung nach Anspruch 1, wobei das partikuläre amorphe SiO₂ eine BET von größer gleich 1 m²/g und kleiner gleich 35 m²/g, bevorzugt kleiner gleich 17 m²/g und besonders bevorzugt von kleiner gleich 15 m²/g aufweist.
- 35 **3.** Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die mittlere durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Partikelgröße (Durchmesser) des partikulären amorphen SiO₂ in der Formstoffmischung zwischen 0,05 µm und 10 µm, insbesondere zwischen 0,1 µm und 5 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,1 µm und 2 µm beträgt.
- 40 **4.** Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung das partikuläre amorphe SiO₂ in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff, enthält und unabhängig hiervon 2 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 4 bis 50 Gew.% bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, wobei der Feststoffanteil des Bindemittels 25 bis 65 Gew.%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.%, beträgt.
- 45 **5.** Formstoffmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das eingesetzte partikuläre amorphe SiO₂ einen Wassergehalt von kleiner 10 Gew.%, insbesondere kleiner 5 Gew.% und besonders bevorzugt kleiner 2 Gew.% aufweist und unabhängig insbesondere als Pulver eingesetzt wird.
- 50 **6.** Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei das anorganische Bindemittel zumindest ein wasserlösliches Phosphatglas, ein wasserlösliches Borat und/oder Wasserglas ist und insbesondere ein Wasserglas mit einem molaren Modul SiO₂/M₂O von 1,6 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis kleiner 3,5, mit M gleich Lithium, Natrium und/oder Kalium.
- 55 **7.** Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung 0,5 bis 5 Gew.% Wasserglas, vorzugsweise 1 bis 3,5 Gew.% Wasserglas enthält, bezogen auf den Formgrundstoff, wobei der Feststoffanteil des Wasserglases 25 bis 65 Gew.%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.%, beträgt.
- 8.** Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung weiterhin Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren Mitgliedern der Gruppe der anionischen Tenside, insbesondere solche mit einer Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe, oder insbesondere umfassend Oleylsulfat, Ste-

EP 2 908 968 B1

arylsulfat, Palmitylsulfat, Myristylsulfat, Laurylsulfat, Decylsulfat, Octylsulfat, 2-Ethylhexylsulfat, 2-Ethyl-octylsulfat, 2-Ethyldecylsulfat, Palmitoleylsulfat, Linolylsulfat, Laurylsulfonat, 2-Ethyldecylsulfonat, Palmitylsulfonat, Stearyl-sulfonat, 2-Ethylstearyl-sulfonat, Linolylsulfonat, Hexylphosphat, 2-Ethylhexylphosphat, Caprylphosphat, Laurylphosphat, Myristylphosphat, Palmitylphosphat, Palmitoleylphosphat, Oleylphosphat, Stearylphosphat, Poly-(1,2-ethandiyl-)-Phenolhydroxiphosphat, Poly-(1,2-ethandiyl-)-Stearylphosphat, sowie Poly-(1,2-ethandiyl-)-Oleylphosphat, und auch unabhängig hiervon das Tensid bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs in einem Anteil von 0,001 bis 1 Gew. %, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew. % in der Formstoffmischung enthalten ist.

9. Formstoffmischung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eines oder mehrere der folgenden Merkmale:

a) die Formstoffmischung enthält weiterhin Graphit, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs;

b) die Formstoffmischung enthält weiterhin zumindest eine phosphorhaltige Verbindung, vorzugsweise von 0,05 und 1,0 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 und 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs;

c) der Formstoffmischung ist weiterhin ein Härter zugesetzt, insbesondere zumindest eine Ester- oder Phosphat-Verbindung;

d) die Formstoffmischung enthält maximal 1 Gew.%, vorzugsweise maximal 0,2 Gew.%, organische Verbindungen.

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

11. Verfahren zur Herstellung von Gießformen oder Kernen umfassend:

- Bereitstellen der Formstoffmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
- Einbringen der Formstoffmischung in eine Form, und
- Aushärten der Formstoffmischung.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in die Form eingebracht wird und die Form ein Formwerkzeug ist und das Formwerkzeug mit einem oder mehreren Gasen durchströmt wird, insbesondere CO_2 .

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Formstoffmischung zum Aushärten einer Temperatur von zumindest 100°C für unter 5 min ausgesetzt wird.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei die heißausgehärtete Formstoffmischung, insbesondere bei 180°C , in Form eines bei 5 bar geschossenen Georg-Fischer-Prüfriegels von 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, der unter Verwendung des partikulären amorphen SiO_2 , ein um 1%, bevorzugt 1,5%, besonders bevorzugt 2,0%, insbesondere bevorzugt 2,5% und ganz besonders bevorzugt 3,0% vergrößertes Kerngewicht aufweist, relativ zu einem Georg-Fischer-Testriegel ebenfalls von 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, hergestellt unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Formstoffmischung, aber unter Verwendung von Microsilica 971 U der Firma Elkem anstelle des partikulären amorphen SiO_2 nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Verwendung der Formstoffmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 für das Gießen von Aluminium, vorzugsweise weiterhin enthaltend Mikrohohlkugeln insbesondere Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/oder Bor-silikatmikrohohlkugeln.

Claims

1. Mold material mixture for producing molding forms and cores for metal processing, comprising at least:

- a refractory mold base material;
- an inorganic binder; and
- particulate amorphous SiO_2 further containing zirconium compounds obtained by thermal decomposition of

EP 2 908 968 B1

ZrSiO₄ to ZrO₂ and SiO₂, wherein the content of zirconium in the particulate amorphous SiO₂ further containing zirconium compounds, calculated as ZrO₂, is greater than 0.01 wt.% and less than 12 wt.%.

- 5 2. Mold material mixture according to claim 1, wherein the particulate amorphous SiO₂ has a BET of greater than or equal to 1 m²/g and less than or equal to 35 m²/g, preferably less than or equal to 17 m²/g and particularly less than or equal to 15 m²/g.
- 10 3. Mold material mixture according to one of the preceding claims, wherein the mean particle size (diameter) determined by dynamic light scattering of the particulate amorphous SiO₂ in the mold material mixture is between 0.05 μm and 10 μm, especially between 0.1 μm and 5 μm, and particularly preferably between 0.1 μm and 2 μm.
- 15 4. Mold material mixture according to one of the preceding claims, wherein the mold material mixture contains the particulate amorphous SiO₂ in quantities of 0.1 to 2 wt.%, preferably 0.1 to 1.5 wt.%, in each case based on the mold base material and independently of this, 2 to 60 wt.%, particularly preferably 4 to 50 wt.%, based on the weight of the binder, wherein the solids fraction of the binder amounts to 25 to 65 wt.%, preferably 30 to 60 wt.%.
- 20 5. Mold material mixture according to one of the preceding claims, wherein the particulate amorphous SiO₂ used has a water content of less than 10 wt.%, especially less than 5 wt.% and particularly preferably less than 2 wt.% and independently is used especially as a powder.
- 25 6. Mold material mixture according to at least one of the preceding claims, wherein the inorganic binder is at least a water-soluble phosphate glass, a water-soluble borate and/or water glass and especially a water glass with a SiO₂/M₂O molar modulus in the range of 1.6 to 4.0, especially 2.0 to less than 3.5, wherein M represents lithium, sodium and/or potassium.
- 30 7. Mold material mixture according to at least one of the preceding claims, wherein the mold material mixture contains 0.5 to 5 wt.% water glass, preferably 1 to 3.5 wt.% water glass, based on the mold base material, wherein the solids fraction of the water glass amounts to 25 to 65 wt.%, preferably from 30 to 60 wt.%.
- 35 8. Mold material mixture according to at least one of the preceding claims, wherein the mold material mixture additionally contains surfactants, preferably selected from one or more members of the group of anionic surfactants, especially those with a sulfonic acid or sulfonate group, or especially comprising oleyl sulfate, stearyl sulfate, palmityl sulfate, myristyl sulfate, lauryl sulfate, decyl sulfate, octyl sulfate, 2-ethylhexyl sulfate, 2-ethyloctyl sulfate, 2-ethyldecyl sulfate, palmitoleyl sulfate, linoleyl sulfate, lauryl sulphonate, 2-ethyldecyl sulphonate, palmityl sulphonate, stearyl sulphonate, 2-ethylstearyl sulphonate, linoleyl sulphonate, hexyl phosphate, 2-ethylhexyl phosphate, capryl phosphate, lauryl phosphate, myristyl phosphate, palmityl phosphate, palmitoleyl phosphate, oleyl phosphate, stearyl phosphate, poly-(1,2-ethanediyl) phenolhydroxy phosphate, poly-(1,2-ethanediyl) stearylphosphate, and poly-(1,2-ethanediyl)-oleyl phosphate, and also independently thereof the surfactant is present in the mold material mixture in a fraction of 0.001 to 1 wt.%, particularly preferably 0.01 to 0.2 wt.-%, based on the weight of the refractory mold base material.
- 40 9. Mold material mixture according to at least one of the preceding claims, **characterised by** one or more of the following features:
 - 45 a) the mold material mixture also contains graphite, preferably from 0.05 to 1 wt.%, especially 0.05 to 0.5 wt.%, based on the weight of the refractory mold base material;
 - b) the mold material mixture also contains a phosphorous compound, preferably from 0.05 to 1 wt.%, especially 0.1 and 0.5 wt.%, based on the weight of the refractory mold base material;
 - 50 c) the mold material mixture further contains a curing agent, particularly at least one ester or phosphate compound;
 - d) the mold material mixture contains organic compounds to a maximum of 1 wt.%, preferably to a maximum of 0.2 wt.%.
- 55 10. Mold material mixture according to at least one of the preceding claims, wherein the particulate amorphous SiO₂ is used as a powder, preferably anhydrous, aside from any optional moisture caused by ambient air.
11. Method for producing casting molds or cores comprising:

- preparing the mold material mixture according to at least one of claims 1 to 10,
- placing the mold material mixture into a mold, and
- curing the mold material mixture.

- 5 12. Method according to claim 11, in which the mold material mixture is introduced into the mold with compressed aid using a core shooting machine and the mold is a molding tool and the molding tool has one or more gases flowing through it, especially CO₂.
- 10 13. Method according to claim 11 or 12, wherein the mold material mixture is exposed to a temperature of at least 100°C for less than 5 min to cure it.
- 15 14. Method according to at least one of claims 11 to 13, wherein the hot-cured mold material mixture, especially at 180°C, in the form of a Georg Fischer test bar of 220 mm x 22.36 mm x 22.36 mm shot at 5 bar, when using the particulate amorphous SiO₂ has a core weight increased by 1%, preferably 1.5%, especially preferably 2.0%, particularly preferably 2.5% and most particularly preferably 3.0%, relative to a Georg Fischer test bar, likewise of 220 mm x 22.36 mm x 22.36 mm, produced under the same conditions and with the same mold material mixture, but using Microsilica 971 U from Elkem instead of the particulate amorphous SiO₂ according to one of claims 1 to 13.
- 20 15. Use of the mold material mixture according to at least one of claims 1 to 10 for casting aluminum, preferably also containing hollow microspheres, especially aluminum silicate hollow microspheres and/or borosilicate hollow microspheres.

Revendications

- 25 1. Mélange de matières de moulage pour la fabrication de moules de coulée et de noyaux pour la transformation du métal, comprenant au moins :
- 30 - une matière de base de moulage réfractaire ;
 - un liant inorganique ; et
 - du SiO₂ amorphe particulaire contenant en outre des composés de zirconium préparé par décomposition thermique du ZrSiO₄ en ZrO₂ et SiO₂, la teneur en zirconium du SiO₂ amorphe particulaire contenant en outre des composés de zirconium, calculés en tant que ZrO₂, étant supérieure à 0,01 % en poids et inférieure à 12 % en poids.
- 35 2. Mélange de matières de moulage selon la revendication 1, dans lequel le SiO₂ amorphe particulaire présente une BET supérieure ou égale à 1 m²/g et inférieure ou égale à 35 m²/g, de préférence inférieure ou égale à 17 m²/g et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 15 m²/g.
- 40 3. Mélange de matières de moulage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la taille de particules moyenne déterminée par diffraction de la lumière dynamique (diamètre) du SiO₂ amorphe particulaire dans le mélange de matières de moulage est comprise entre 0,05 μm et 10 μm, en particulier entre 0,1 μm et 5 μm et de manière particulièrement préférée entre 0,1 μm et 2 μm.
- 45 4. Mélange de matières de moulage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange de matières de moulage contient le SiO₂ amorphe particulaire en des quantités allant de 0,1 à 2 % en poids, de préférence 0,1 à 1,5 % en poids, respectivement par rapport à la matière de base de moulage, et indépendamment de cela, de 2 à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4 à 50 % en poids, par rapport au poids du liant, la proportion de matières solides du liant étant de 25 à 65 % en poids, de préférence de 30 à 60 % en poids.
- 50 5. Mélange de matières de moulage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le SiO₂ amorphe particulaire mis en œuvre présente une teneur en eau inférieure à 10 % en poids, en particulier inférieure à 5 % en poids et de manière particulièrement préférée inférieure à 2 % en poids et est mis en œuvre de manière indépendante notamment sous forme de poudre.
- 55 6. Mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant inorganique est au moins un verre de phosphate hydrosoluble, un borate hydrosoluble et/ou un verre soluble, et en particulier un verre soluble ayant un module molaire SiO₂/M₂O de 1,6 à 4,0, de préférence 2,0 à moins de 3,5, M

étant égal au lithium, sodium et/ou potassium.

- 5 7. Mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange de matières de moulage contient de 0,5 à 5 % en poids de verre soluble, de préférence de 1 à 3,5 % en poids de verre soluble, par rapport à la matière de moulage de base, la proportion de matière solide du verre soluble étant de 25 à 65 % en poids, de préférence de 30 à 60 % en poids.
- 10 8. Mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications précédentes, ledit mélange de matières de moulage contenant en outre des tensioactifs, de préférence choisis parmi un ou plusieurs membres du groupe des tensioactifs anioniques, en particulier ceux ayant un groupe d'acide sulfonique ou de sulfonate, ou comprenant en particulier l'oléylsulfate, le stéarylsulfate, le palmitylsulfate, le myristylsulfate, le laurylsulfate, le décylsulfate, l'octylsulfate, le 2-éthylhexylsulfate, le 2-éthyl-octylsulfate, le 2-éthyl-décylsulfate, le palmitoléylsulfate, le linolylsulfate, le laurylsulfonate, le 2-éthyl-décylsulfonate, le palmitylsulfonate, le stéarylsulfonate, le 2-éthylstéarylsulfonate, le linolylsulfonate, l'hexylphosphate, le 2-éthylhexylphosphate, le caprylphosphate, le laurylphosphate, le myristylphosphate, le palmitylphosphate, le palmitoléylphosphate, l'oléylphosphate, le stéarylphosphate, le poly-(1,2-éthanediyl-)-phénylhydroxyphosphate, le poly-(1,2-éthanediyl-)-oléylphosphate, et aussi indépendamment de ceux-ci, le tensioactif étant présent en une proportion de 0,001 à 1 % en poids, en particulier de 0,01 à 0,2 % en poids dans le mélange de matières de moulage par rapport au poids de la matière de moulage de base réfractaire.
- 15 9. Mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- 20 a) le mélange de matières de moulage contient en outre du graphite, de préférence de 0,05 à 1 % en poids, en particulier de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport au poids de la matière de base de moulage réfractaire ;
- 25 b) le mélange de matières de moulage contient en outre au moins un composé contenant du phosphore, de préférence de 0,05 à 1,0 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,1 et 0,5 % en poids, par rapport au poids de la matière de base de moulage réfractaire ;
- 30 c) le mélange de matières de moulage est en outre additionné d'un durcisseur, en particulier d'au moins un composé d'ester ou de phosphate ;
- d) le mélange de matières de moulage contient au maximum 1 % en poids, de préférence au maximum 0,2 % en poids de composés organiques.
- 35 10. Mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le SiO₂ amorphe particulière est mis en œuvre sous forme de poudre, de préférence anhydre, abstraction faite éventuellement d'une quelconque humidité provoquée par l'air ambiant.
- 40 11. Procédé de fabrication de moules de coulée ou de noyaux comprenant :
- la préparation du mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications 1 à 10,
 - l'introduction du mélange de matières de moulage dans un moule, et
 - le durcissement du mélange de matières de moulage.
- 45 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le mélange de matières de moulage est introduit dans le moule au moyen d'une machine à tirer les noyaux à l'aide d'air comprimé et le moule est un outil de moulage et l'outil de moulage est parcouru par un ou plusieurs gaz, en particulier du CO₂.
- 50 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le mélange de matières de moulage est exposé à une température d'au moins 100°C pendant moins de 5 min.
- 55 14. Procédé selon au moins l'une des revendications 11 à 13, dans lequel le mélange de matières de moulage durci à chaud, en particulier à 180°C, prenant la forme d'un verrou d'essai Georg-Fischer tiré à 5 bars de 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, qui présente un poids de noyau grossi de 1 %, de préférence de 1,5 %, de manière particulièrement préférée de 2,0 %, de manière particulièrement préférée de 2,5 % et de manière toute particulièrement préférée, de 3,0 %, en utilisant le SiO₂ amorphe particulière par rapport à un verrou de test de Georg Fischer pareillement de 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, fabriqué dans les mêmes conditions et par le même mélange de matières de moulage, mais en utilisant la microsilice 971 U de la société Elkem à la place du SiO₂ amorphe particulière selon l'une des revendications 1 à 13.

EP 2 908 968 B1

15. Utilisation du mélange de matières de moulage selon au moins l'une des revendications 1 à 10 pour la coulée de l'aluminium, de préférence contenant en outre des microsphères creuses, en particulier des microsphères creuses de silicate d'aluminium et/ou des microsphères creuses de borosilicate.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

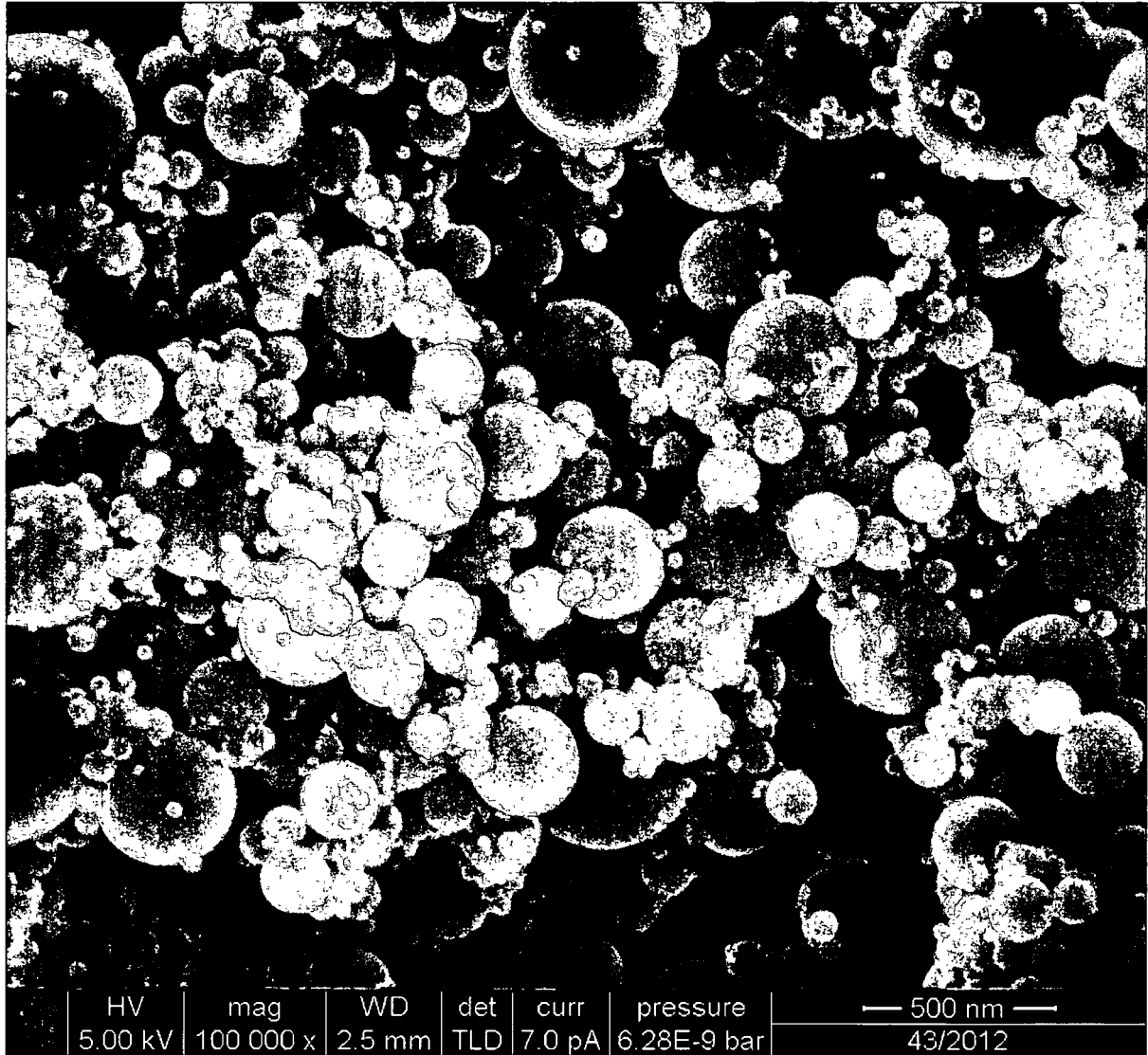


Fig. 2

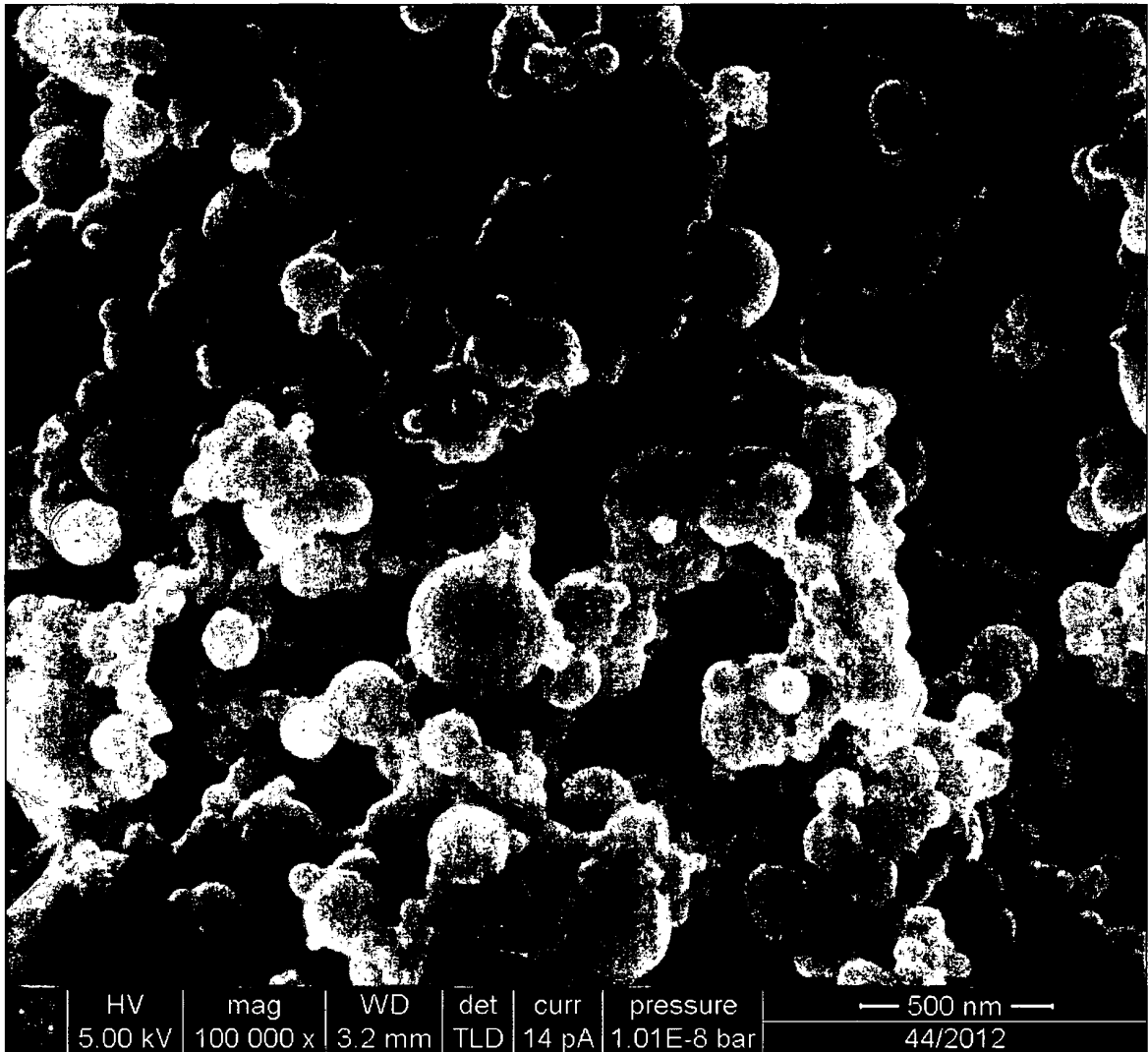
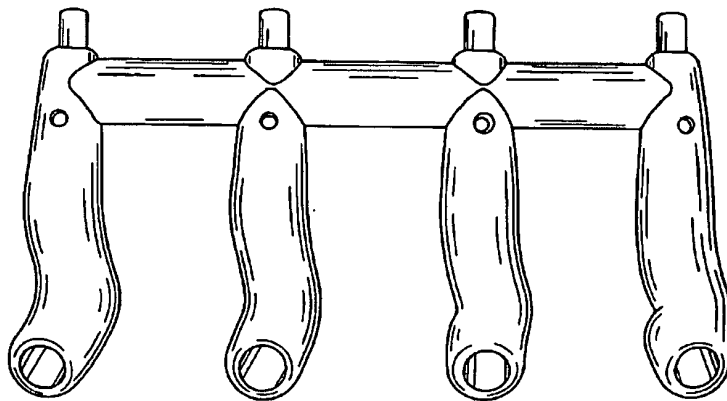


Fig.3



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 634817 A [0008]
- DE 102012103705 [0008] [0011] [0022]
- GB 1029057 A [0008]
- US 4226277 A [0009]
- EP 1802409 A [0009] [0011]
- US 5641015 A [0010] [0035]
- US 6139619 A [0010]
- US 2895838 A [0010]
- US 6299677 B [0010]
- EP 1802409 B1 [0011] [0016] [0021] [0066]
- EP 2014392 B1 [0012]
- WO 2008101668 A [0025]
- US 2010173767 A1 [0025]
- DE 2652421 A1 [0032]
- GB 1532847 A [0032]
- EP 2305603 A1 [0032]
- WO 2011042132 A1 [0032]
- WO 2008046653 A [0069] [0080]
- WO 2009056320 A [0072]
- US 20100326620 A1 [0072]
- WO 2008046651 A1 [0074]
- CA 2666760 A1 [0080]
- EP 0111398 A [0081]
- DE 102012104934 [0082] [0083]
- EP 2014392 A [0097]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *AFS Transactions*, 1980, vol. 88, 601-608 [0080]
- *AFS Transactions*, 1981, vol. 89, 47-54 [0080]