



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0153 956

Int.Cl.³

3(51) B 22 C 1/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 22 C/ 221 286

(22) 22.05.80

(45) 17.02.82

(71) siehe (72)

(72) GUENTHER GELSINNUS, DIPL.-ING.; GISELA LIESCH, DIPL.-CHEM.;
GUNTER HORN, DR., RER.NAT. DIPL.-CHEM.; WOLFRAM WEIHNACHT, DIPL.-ING.; DD;
BAERBEL MARDICKE; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB KOMBINAT -GISAG-, 7031 LEIPZIG, MAURICE-THOREZ-STRASSE 43

(54) BINDEMITELE FUER DIE HERSTELLUNG KERAMISCHER MASKENFORMEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von keramischen Maskenformen fuer die Feingußtechnik und betrifft speziell neue Bindemittel auf der Basis von Alkoxysiliziumverbindungen. Das Ziel der Erfindung ist es, die Bindefaehigkeit von Bindemitteln auf der Basis von polymeren Alkoxysiliziumverbindungen so zu verbessern, daß eine Senkung der spezifischen Bindemittelmenge ermoeeglicht wird und dadurch eine Reduzierung der Formstoffkosten eintritt. Die Aufgabe der Erfindung, ein Bindemittel auf der Basis von polymeren Alkoxysiliziumverbindungen zu entwickeln, welches bei gleichem Si : O₂-Gehalt der Binderloesungen und bei gleichen Formherstellungsbedingungen eine erhoehte Bindefaehigkeit besitzt, wird dadurch geloest, daß bei den verwendeten Bindemitteln auf der Basis von polymeren Alkoxysiliziumverbindungen ein bestimmter Anteil der Alkoxygruppen durch Methylgruppen substituiert ist. Mit diesen erfindungsgemaeßen Bindemitteln hergestellte keramische Maskenformen weisen im Vergleich zu den bekannten Aethylsilikaten erheblich hoehere Festigkeiten, eine verbesserte Haftung der Bestreusandpartikel und eine hoehere Gasdurchlaessigkeit auf. Weiterhin ist eine wesentliche Erhoehung der Standzeiten der Binderloesungen erzielbar.

Titel der Erfindung

Bindemittel für die Herstellung keramischer Maskenformen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von keramischen
5 Maskenformen für die Feingießtechnik und betrifft ein neues
Bindemittel auf der Basis polymerer Alkoxysiliziumverbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung keramischer Maskenformen für das Feingießver-
fahren wird ein ausschmelzbares Modell mehrfach abwechselnd in
10 eine Bindersuspension aus einer Bindemittellösung und einem
feuerfesten feinkörnigen Material getaucht, mit feuerfesten
körnigen Material bestreut und der so entstandene Überzug ausge-
härtet. Die Verfestigung des Bindemittels kann hierbei mittels
Lufttrocknung oder chemischer Aushärtung oder durch Anwendung
15 beider Möglichkeiten erfolgen. In jüngerer Zeit haben sich für
diesen Verwendungszweck Bindemittel auf Basis polymerer Alkyl-
silikate durchgesetzt. Bindemittel dieses Typs besitzen im Ver-
gleich zu den Kieselsoleen oder Hybridbindern den Vorteil, daß
deren Bindemittellösungen einen geringen Alkylsilikatanteil auf-
20 weisen und mit diesen Bindemittellösungen niedrigeren SiO_2 -Ge-
haltes Gießformen mit guter Grünfestigkeit und ausreichender Heiß-
festigkeit hergestellt werden können. Bindemittellösungen auf
Basis polymerer Alkylsilikate enthalten neben dem Bindemittel,
welches gemäß dem Stand der Technik vorzugsweise aus einem Poly-
25 äthoxysiloxangemisch besteht, mehr oder minder hohe Anteile an
Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Zusammensetzungen mit geringen oder keinen organischen Lösungsmitteln, die demzufolge einen größeren als zur Hydrolyse des Alkylsilikats notwendigen Wasseranteil besitzen, zeichnen sich bekannterweise durch einen geringen Preis aus und verursachen

5 relativ geringe Formstoffkosten. Eine weitere und erheblich größere Senkung der Formstoffkosten ist möglich, wenn der SiO_2 -Gehalt von Bindemittellösungen auf Alkylsilikatbasis und damit die spezifische Bindemittelmenge weiter verringert wird. Dieser Weg ist bei den bekannten polymeren Alkylsilikatbindemitteln jedoch mit

10 einer Verringerung der Bindefähigkeit verbunden. Aus der DE-OS 1 508 668 ist es bekannt, die Festigkeit feuerfester Massen für Kerne und Gießformen durch Verwendung eines monomeren Methyltrialkoxysilans als Bindemittel zu erhöhen. Bindemittel dieses Typs verbessern jedoch nur die Frischfestigkeit der Kerne und

15 Gießformen vor der Trocknung. Sie besitzen demzufolge den Nachteil, daß die damit erreichbaren Festigkeiten von Gießformen im grünen und besonders im gebrannten Zustand oftmals den mechanischen Beanspruchungen des Herstellungsprozesses von Gießformen nicht genügen. Die monomeren Alkylalkoxysilane, wie z. B. das Methyltrialkoxysilan, besitzen keine größere Bedeutung für die Feingußtechnik.

20 Bei Verwendung dieser Bindemittel zeigen sich häufig Risse in den einzelnen Überzugsschichten, welche auf mangelnde elastische Eigenschaften dieser Bindemittel zurückführbar sind. Geeignete Bindemittel für die Feingußtechnik müssen den auf das ausschmelzbare

25 Modell bzw. die Gießform aufgetragenen Bindersuspensionsfilm eine gewisse Elastizität verleihen, da der ausschmelzbare Modellstoff und die keramische Maskenform ein unterschiedliches Ausdehnungsverhalten aufweisen und bei der Herstellung der Maskenformen, insbesondere zu Beginn einer jeden Trocknung, Temperaturänderungen auftreten.

30

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, den Bindemittelverbrauch bei der Herstellung keramischer Maskenformen für die Feingußtechnik und damit die Formstoffkosten zu verringern.

5 Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Bindemittel auf Basis polymerer Alkoxysiliziumverbindungen zu entwickeln, welches bei vergleichbarem SiO_2 -Gehalt einer damit hergestellten Bindemittellösung und bei vergleichbaren Formherstellungsbedingungen
10 eine verbesserte Bindefähigkeit besitzt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei Bindemitteln auf der Grundlage polymerer Alkoxysiliziumverbindungen ein bestimmter Anteil der Alkoxygruppen durch Methylgruppen substituiert ist. Dabei kann das Bindemittel sowohl aus einer
15 polymeren Alkoxysiliziumverbindung mit gleichartigen oder unterschiedlichen Alkoxygruppen, wobei eine Alkoxygruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, als auch aus einem Gemisch verschiedener sich durch den Kondensationsgrad und/oder die Alkoxygruppen unterscheidender vorzugsweise polymerer Alkoxysiliziumverbindungen
20 bestehen, wobei der SiO_2 -Gehalt zwischen 20 und 60 Masseprozent betragen kann.

Die Anzahl der an einer Alkoxysiliziumverbindung durch Methylgruppen substituierten Alkoxygruppen kann je Molekül sowohl verschieden als auch gleich sein und zwischen 0 und 6 je Molekül
25 schwanken.

Der vorzugsweise mittlere Gehalt an Methylgruppen im erfindungsgemäßen Alkoxysiliziumbindemittel, ausgedrückt durch das Verhältnis der Anzahl der Methylgruppen am Molekül zur Anzahl der restlichen am Molekül gebundenen Alkoxygruppen, liegt zwischen 0,05
30 bis 0,50, wenn als Bindemittel polymere Alkoxysiliziumverbindungen mit vorzugsweise 2 bis 10 Siliziumatomen je Molekül oder

Gemische polymerer Alkoxysiliziumverbindungen oder deren Gemische mit monomeren Kieselsäurealkylestern verwendet werden.

Der erfindungsgemäße Effekt tritt insbesondere bei den bekannten Feingußbindemitteln aus Äthylpolysilikaten ein, welche in der
5 Regel aus einem Polyäthoxysiloxangemisch bestehen und einen SiO_2 -Gehalt von etwa 40 Masseprozent aufweisen.

Aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln können in bekannter Weise durch Säurekatalyse hydrolysierte Binderlösungen hergestellt werden. Diese Binderlösungen besitzen in der Regel einen pH-Wert von
10 0 bis 3. Ihr zur Erzielung einer ausreichenden Bindefähigkeit erforderlicher SiO_2 -Gehalt wird in einem Bereich von 12 bis 17 Masseprozent eingestellt.

Durch die Substitution eines Teiles der Äthoxygruppen durch Methylgruppen wird eine beachtliche Verbesserung der Bindefähig-
15 keit bewirkt, welche insbesondere zu einer größeren Festigkeit der keramischen Maskenformen führt. Diese Festigkeitserhöhung ist sowohl bei der Grünfestigkeit als auch bei der Heißfestigkeit zu verzeichnen, wobei folgende Verbesserungen im Vergleich zu den bekannten Äthylsilikaten bei gleichen SiO_2 -Gehalten der Binder-
20 lösungen und gleichen Keramikformherstellungsbedingungen erreichbar sind:

Grünfestigkeit: Verbesserung auf 150 bis 220 %

Heißfestigkeit: Verbesserung auf 130 bis 190 %

25 Auf Grund dieser durch die erhöhte Bindemittelwirkung verursachten Festigkeitssteigerungen der Keramikformen ist es möglich, die spezifische Bindemittelmenge zu verringern und damit den SiO_2 -Gehalt der Binderlösung auf Werte von etwa 12 % oder noch unter diese Grenze zu senken.

Die Festigkeit der Keramikformen, die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln und verringerten SiO_2 -Gehalt in der Binderlösung hergestellt wurden, ist dann immer noch hoch genug, um den Beanspruchungen während ihrer Herstellung sowie bei der Modellstoffentfernung, beim Brennen und Abgießen zu widerstehen.

Es wurde weiter festgestellt, daß die erhöhte Bindemittelwirkung der erfindungsgemäßen Bindemittel zu einer verbesserten Haftung des Bestreusandes am Bindersuspensionsfilm und zu einer besseren Haftung der Überzüge aneinander führt. Diese positive Erscheinung, die insbesondere bei der Verwendung von Quarzsanden als Bestreumaterial zu beobachten ist, ermöglicht es, die Zwischentrocknung der einzelnen Überzugsschichten bei hohen Windgeschwindigkeiten durchzuführen, ohne daß die Erscheinung des Abblasens von Bestreusandpartikeln an hervorstehenden Ecken und Kanten der Maskenform auftritt. Die Anwendung hoher Windgeschwindigkeiten wiederum ist Voraussetzung für eine Minimierung der Herstellungszeit der Gießform und damit für eine Automatisierbarkeit des Herstellungsverfahrens.

Desweiteren zeigte sich, daß die Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel neben der Verbesserung der Bindemittelwirkung auch zu einer Erhöhung der Gasdurchlässigkeit der Keramikformen und der Standzeit der hydrolysierten Binderlösung führt. So ist bei der Gasdurchlässigkeit im Vergleich zu den bekannten Äthylsilikaten eine Erhöhung auf 110 bis 130 % erzielbar. Die Stand- oder Gelierzeit von äthylsilikatischen Binderlösungen hängt bekanntlich stark von der Höhe des verwendeten Wasseranteils ab. Dabei beträgt die Standzeit von Binderlösungen, die erheblich höhere als zur Hydrolyse des Äthylsilikats notwendige Wasseranteile und damit nur relativ geringe Lösungsmittelanteile enthalten, nur mehrere Tage. Dieser Nachteil der Wasserüberschuß-Binderlösungen kann mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln beseitigt werden, wobei Gelierzeiten von über 20 Tagen erreichbar sind.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln Keramikformen von hoher Qualität und frei von Rissen in den Überzugsschichten hergestellt werden können, wenn die allgemein bekannten Verfahren zur Trocknung oder chemischen Aus-
5 härtung keramischer Maskenformen angewendet werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von 3 Beispielen näher erläutert.

- 10 a) Bindemittel, bestehend aus einem flüssigen Äthylsilikat mit einem Anteil von 85 bis 95 Masseprozent an Polyäthoxysiloxanen, welche 4 bis 6 SiO-Gruppen je Molekül enthalten, wobei der Rest aus anderen Arten mit 1 bis 10 SiO-Gruppen je Molekül besteht, und mit einem SiO₂-Gehalt von 40 Masseprozent.
- 15 b) Bindemittel gemäß Punkt a), bei welchem ein Teil der Äthoxygruppen durch Methylgruppen substituiert ist und der mittlere Gehalt an Methylgruppen im Äthylsilikat ausgedrückt durch das Verhältnis aus der Anzahl der Methylgruppen am Molekül zur Anzahl der restlichen am Molekül gebundenen Äthoxygruppen bei 0,15 liegt.
- 20 c) Bindemittel gemäß Punkt a), bei welchem ein Teil der Äthoxygruppen durch Methylgruppen substituiert ist und der mittlere Gehalt an Methylgruppen im Äthylsilikat ausgedrückt durch das Verhältnis aus der Anzahl der Methylgruppen am Molekül zur Anzahl der restlichen am Molekül gebundenen Äthoxygruppen bei 0,30 liegt.

25 Mit den oben beschriebenen Bindemitteln a, b und c werden eine Bindersuspension, welche einen SiO₂-Gehalt von 120 g/l Binderlösung besitzt, und eine Keramikform in folgender Weise hergestellt:

Jeweils 425 ml des aufgeführten Bindemittels werden mit 340 ml Äthylalkohol, 715 ml Wasser, 2,5 ml konzentrierter Schwefelsäure
30 und 10 ml eines Tensids und 3350 g Quarzmehl mit der Hauptkornfraktion zwischen 0,010 und 0,063 mm vermischt.

Die keramische Maskenform wird durch fünffaches Tauchen von Ausschmelzmodellen in die hergestellte Suspension mit anschließendem Aufbringen einer aus Quarzsand bestehenden Bestreumaterialschicht und kurzem Zwischentrocknen der so entstandenen Überzugsschicht
5 hergestellt.

Unter diesen Bedingungen sind rißfreie Keramikformen in ausgezeichneter Qualität herstellbar.

Die Eigenschaften der erhaltenen Binderlösungen und Keramikformen sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

	Bindemittel		
	a	b	c
10 Grünbiegefestigkeit der Keramikform in kp/cm^2	21	37	38
15 Heißbiegefestigkeit der Keramikform in kp/cm^2	18	34	41
20 Gasdurchlässigkeit einer gebrannten Formprobe mit einer Oberfläche von 100 cm^2 und 4 Überzügen bei 100 mm WS in l/min	32	38	42
Gelierzzeit der Binderlösung in Tagen	8	18	20

Erfindungsanspruch

1. Bindemittel für feuerfeste Materialien mit wenigstens einer polymeren Alkoxysiliziumverbindung mit gleichartigen oder unterschiedlichen Alkoxygruppen, gekennzeichnet dadurch, daß
5 ein Teil der Alkoxygruppen durch Methylgruppen substituiert ist.
2. Bindemittel nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Anzahl der durch Methylgruppen substituierten Alkoxygruppen je Molekül 0 bis 6 beträgt.
- 10 3. Bindemittel nach Punkt 2., gekennzeichnet dadurch, daß die Zahl der substituierten Alkoxygruppen von Molekül zu Molekül gleich oder verschieden ist.
4. Bindemittel nach Punkt 1. bis 3., gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis aus der Anzahl der Methylgruppen zur Anzahl der
15 Alkoxygruppen an den Bindemittelmolekülen vorzugsweise 0,05 bis 0,50 beträgt.
5. Bindemittel nach Punkt 1. bis 4., gekennzeichnet dadurch, daß die Alkoxygruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und der SiO_2 -Gehalt der Alkoxysiliziumverbindung oder der Alkoxysilizium-
20 verbindungen 20 bis 60 Masseprozent beträgt.
6. Bindemittel nach Punkt 4., gekennzeichnet dadurch, daß die polymeren Alkoxysiliziumverbindungen vorzugsweise 2 bis 10 Siliziumatome je Molekül enthalten.
7. Bindemittel nach Punkt 1. bis 6., gekennzeichnet dadurch, daß
25 der nicht substituierte Alkoxyrest ein Äthoxyrest ist.

8. Bindemittel nach Punkt 7., gekennzeichnet dadurch, daß die Alkoxysiliziumverbindung ein flüssiges Äthylpolysilikat ist mit einem SiO_2 -Gehalt von mehr als 40 Masseprozent.
- 5 9. Bindemittel nach Punkt 8., gekennzeichnet dadurch, daß das flüssige Äthylpolysilikat zu 85 bis 95 Masseprozent aus Poly-äthoxysiloxanen mit 4 bis 6 SiO-Gruppen je Molekül besteht und der Rest aus anderen Äthoxysiliziumverbindungen mit 1 bis 10 SiO-Gruppen je Molekül.