(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 599 851**

(51) Int. CI.:

B22C 1/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2007 PCT/EP2007/009110**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2008 WO08046653**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2007 E 07819175 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **23.02.2022 EP 2097192**

(54) Título: **Mezcla de materiales de moldeo que contiene fósforo para la fabricación de moldes de fundición para el procesamiento de metales**

(30) Prioridad:

19.10.2006 DE 102006049379

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
31.05.2022

(73) Titular/es:

ASK CHEMICALS GMBH (100.0%)
Reisholzstrasse 16-18
40721 Hilden, DE

(72) Inventor/es:

MÜLLER, JENS;
KOCH, DIETHER;
FROHN, MARCUS y
KÖRSCHGEN, JÖRG

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Mezcla de materiales de moldeo que contiene fósforo para la fabricación de moldes de fundición para el procesamiento de metales

La invención se refiere al uso de un molde de fundición para la fundición de metales ligeros obtenido según un procedimiento y con el uso de una mezcla de materiales de moldeo según la reivindicación 1.

Los moldes de fundición para la fabricación de cuerpos metálicos esencialmente se producen en dos realizaciones. Un primer grupo lo forman los llamados machos o moldes. Con estos se compone un molde de fundición que en lo esencial representa el molde negativo de la pieza de moldeo que se va a producir. Un segundo grupo lo conforman los cuerpos huecos llamados mazarotas, que actúan como depósitos de compensación. Estos reciben metal líquido, consiguiéndose, tomando las medidas correspondientes, que el metal permanezca en fase líquida durante un mayor tiempo que el metal que se encuentra en el molde de fundición que forma el molde negativo. Al solidificar el metal en el molde negativo, puede continuar fluyendo metal líquido del depósito de compensación para compensar la contracción volumétrica que se presenta cuando el metal solidifica.

Los moldes de fundición consisten en un material refractario, por ejemplo arena de cuarzo, cuyos granos después de vaciar el molde de fundición se unen mediante un aglutinante adecuado para garantizar la suficiente resistencia mecánica del molde de fundición. Para la fabricación de moldes de fundición se utiliza, por tanto, un material de moldeo base refractario que se ha tratado con un aglutinante adecuado. El material de moldeo base refractario se encuentra preferentemente en una forma granulada, de tal forma que puede introducirse en un molde hueco adecuado y allí compactarse. Mediante el aglutinante se obtiene una cohesión firme entre las partículas del material base de moldeo, de tal forma que el molde de fundición mantiene la estabilidad mecánica requerida.

Los moldes de fundición deben cumplir diferentes requisitos. En el propio proceso de fundición deben primero presentar una suficiente estabilidad y resistencia térmica para recibir el metal líquido en el molde hueco formado por uno o varios moldes (parciales) de fundición. Después del inicio del proceso de solidificación se garantiza la estabilidad mecánica del molde de fundición mediante una capa de metal solidificada que se forma a lo largo de las paredes del molde hueco. El material del molde de fundición debe desintegrarse ahora bajo la influencia del calor emitido por el metal, de tal forma que pierde su resistencia mecánica, esto es, se elimina la cohesión entre las partículas individuales del material refractario. Esto se hace posible cuando por ejemplo el aglutinante se desintegra bajo la influencia del calor. Después del enfriamiento, la pieza fundida solidificada se agita, con lo cual en el caso ideal el material de los moldes de fundición se descompone de nuevo formando arena fina que puede verterse fuera de los espacios huecos del molde metálico.

Para la fabricación de los moldes de fundición pueden utilizarse aglutinantes tanto orgánicos como inorgánicos, cuya solidificación puede realizarse respectivamente mediante procedimientos en frío o en caliente. Se denominan procedimientos en frío a este respecto procedimientos que en lo esencial se realizan a temperatura ambiente sin calentamiento del molde de fundición. La solidificación tiene lugar a este respecto en la mayoría de los casos mediante una reacción química que, por ejemplo, es iniciada cuando se hace fluir a través del molde que se va a solidificar un gas como catalizador. En el caso de procedimientos en caliente se calienta la mezcla de materiales de moldeo después del moldeo a una temperatura suficientemente elevada para, por ejemplo, expulsar el disolvente contenido en el aglutinante o para iniciar una reacción química a través de la cual el aglutinante se solidifica por ejemplo por medio de reticulación.

Actualmente, para la fabricación de moldes de fundición se utilizan con frecuencia aglutinantes orgánicos en los cuales la reacción de solidificación se acelera mediante un catalizador gaseoso o que solidifican mediante la reacción con un solidificador gaseoso. Estos procedimientos se conocen como procedimientos "Cold-Box".

Un ejemplo de la fabricación de moldes de fundición utilizando aglutinantes orgánicos es el llamado procedimiento Cold-Box de Ashland. Se trata a este respecto de un sistema de dos componentes. El primer componente consiste en una solución de un poliol, en la mayoría de los casos una resina fenólica. El segundo componente es la solución de un poliisocianato. Así, de acuerdo con el documento US 3.409.579 A se hacen reaccionar ambos componentes del aglutinante de poliuretano, para lo cual después del moldeo se hace fluir una amina terciaria gaseosa a través de la mezcla del material base de moldeo y aglutinante. En el caso de la reacción de solidificación de los aglutinantes de poliuretano se trata de una poliadición, esto es una reacción sin que se desprendan productos secundarios tales como, por ejemplo, agua. A las otras ventajas de este procedimiento Cold-Box pertenecen buena productividad, exactitud en las dimensiones de los moldes de fundición así como buenas propiedades técnicas, tales como la solidez de los moldes de fundición, el tiempo de procesamiento de la mezcla de material base de moldeo y aglutinante, etc.

A los procedimientos orgánicos de solidificación en caliente pertenece el procedimiento Hot-Box a base resinas de fenol o de furano, el procedimiento Warm-Box a base de resinas de furano y el procedimiento de Corning a base de resinas de fenol-novolaca. En el caso del procedimiento Hot-Box así como Warm-Box se procesan resinas líquidas con un solidificador latente efectivo solo a temperaturas elevadas para formar una mezcla de materiales de moldeo.

En el caso del procedimiento de Corning, los materiales base de moldeo como cuarzo, mineral de cromo, arenas de zirconio, etc., a una temperatura de aproximadamente 100 a 160 °C se envuelven con una resina de fenol-novolaca líquida a esa temperatura. Como reactante para la posterior solidificación se agrega hexametilentetramina. En el caso de las tecnologías de solidificación en caliente, antes mencionadas, se realiza el moldeo y la solidificación en herramientas que pueden calentarse, que se calientan a una temperatura de hasta 300 °C.

Independientemente del mecanismo de solidificación, todos los sistemas orgánicos tienen en común que al introducir el metal líquido en el molde de fundición se descomponen térmicamente y así pueden liberar productos dañinos como benceno, tolueno, xileno, fenol, formaldehido y productos de craqueo superiores parcialmente no identificados. Ciertamente ha sido posible mediante diferentes medidas minimizar esas emisiones, sin embargo, no pueden evitarse completamente en el caso de aglutinantes orgánicos. También en el caso de sistema híbridos orgánicos-inorgánicos, que, por ejemplo como en el caso de los aglutinantes utilizados en el procedimiento de resol-CO_2, contienen una porción de compuestos orgánicos, se presentan esas emisiones indeseadas al colar los metales.

Para evitar la emisión de productos de descomposición durante el proceso de colada deben utilizarse aglutinantes que se basan en materiales inorgánicos o que contienen como máximo una porción muy reducida de compuestos orgánicos. Esos sistemas de aglutinantes ya son conocidos desde hace mucho tiempo. Se han desarrollado sistemas de aglutinantes, los cuales pueden solidificar mediante la introducción de gases. Un sistema de ese tipo se describe por ejemplo en el documento GB 782 205, en el cual se utiliza un vidrio soluble alcalino como aglutinante, el cual puede solidificar mediante la introducción de CO_2. En el documento DE 199 25 167 se describe una masa de mazarota exotérmica, que contiene como aglutinante un silicato alcalino. Además se han desarrollado sistemas de aglutinantes que solidifican automáticamente a temperatura ambiente. Un sistema de ese tipo basado en ácido fosfórico y óxido metálico se describe por ejemplo en el documento US 5.582.232. Finalmente se conocen también sistemas de aglutinantes inorgánicos, que solidifican a temperaturas elevadas, por ejemplo en una herramienta caliente. Esos sistemas de aglutinantes que solidifican con calor se conocen por ejemplo por el documento US 5.474.606, en el cual se describe un sistema de aglutinante consistente en vidrio soluble alcalino y silicato de aluminio.

Sin embargo, los aglutinantes inorgánicos presentan también desventajas en comparación con los aglutinantes orgánicos. Por ejemplo, los moldes de fundición producidos con vidrio soluble como aglutinante presentan una solidez relativamente reducida. Esto conduce a problemas, especialmente durante la extracción del molde de fundición de la herramienta, ya que el molde de fundición puede romperse. La solidez adecuada en este momento es especialmente importante para la fabricación de piezas moldeadas complicadas de paredes delgadas y su manejo seguro. La razón de la solidez reducida consiste en primera línea en que los moldes de fundición todavía contienen agua residual proveniente del aglutinante. Los tiempos de permanencia más prolongados en la herramienta cerrada caliente solo ayudan en cierta medida, ya que el vapor de agua no puede escapar de una forma suficiente. Para obtener un secado lo más completo posible de los moldes de fundición, en el documento WO 98/06522 se propone dejar la mezcla de materiales de moldeo después del desmoldeo en una caja de macho atemperada solo durante un tiempo tal que se forme una corteza periférica de estabilidad dimensional y firme. Después de abrir la caja de macho se toma el molde y a continuación se seca completamente bajo el efecto de microondas. El secado adicional, sin embargo, es complicado, alarga el tiempo de fabricación de los moldes de fundición y contribuye considerablemente a encarecer el proceso de producción, no solo por los costes de energía.

Otro punto débil de los aglutinantes inorgánicos hasta ahora conocidos es la reducida estabilidad de los moldes de fundición producidos con los mismos frente a una elevada humedad del aire. Con esto no es posible de manera segura un almacenamiento de los cuerpos moldeados durante un periodo de tiempo prolongado, como es habitual en el caso de aglutinantes orgánicos.

En el documento EP 1 122 002 se describe un procedimiento que es adecuado para la fabricación de moldes de fundición para la colada de metal. Para la preparación del aglutinante se mezcla un hidróxido alcalino, en especial solución de hidróxido sódico, con un óxido metálico en partículas, el cual en presencia de la lejía alcalina puede formar un metalato. Las partículas se secan después de que en el borde de las partículas se haya formado una capa del metalato. En el núcleo de las partículas permanece una sección en la cual no reaccionó el óxido metálico. Como óxido metálico preferentemente se utiliza un dióxido de silicio disperso o también un óxido de titanio u óxido de cinc de partículas finas.

En el documento WO 94/14555 se describe una mezcla de materiales de moldeo que es adecuada también para la fabricación de moldes de fundición y que, además de un material de moldeo base refractario, contiene un aglutinante que consiste en un vidrio de fosfato o de borato, conteniendo la mezcla además un material refractario en partículas finas. Como material refractario puede por ejemplo utilizarse también dióxido de silicio.

En el documento EP 1 095 719 A2 se describe un sistema de aglutinante para arenas de moldeo para producir machos. El sistema de aglutinante a base de vidrio soluble consiste en una solución acuosa de silicato alcalino y una base higroscópica, como por ejemplo hidróxido de sodio, que se agrega en una proporción de 1:4 a 1:6. El vidrio soluble presenta un módulo SiO_2/M_2O de 2,5 a 3,5 y un porcentaje de sólidos de 20 a 40 %. Para obtener una mezcla de materiales de moldeo granulada, que también pueda introducirse en moldes macho complicados, así

como para controlar las propiedades higroscópicas, el sistema de aglutinante presenta además un material tensioactivo como aceite de silicona, que presenta un punto de ebullición ≥ 250 °C. El sistema de aglutinante se mezcla con un material refractario adecuado como arena de cuarzo, y entonces con una máquina inyectora de macho se introduce en una caja de macho. La solidificación de la mezcla de materiales de moldeo se realiza mediante la extracción del agua aún contenida. El secado o la solidificación del molde de fundición puede realizarse también bajo la acción de microondas.

Para obtener mayor solidez inicial, mejor resistencia del molde de fundición frente a la humedad del aire y para obtener, durante el moldeo, un mejor resultado en la superficie de la pieza moldeada, en el documento WO 2006/024540 A2 se propone una mezcla de materiales de moldeo que además de un material base de moldeo refractario, contiene un aglutinante a base de vidrio soluble. A la mezcla de materiales de moldeo se ha agregado una porción de un óxido metálico en partículas. Preferentemente, como óxido metálico en partículas se utiliza ácido silícico precipitado o ácido silícico pirógeno.

En el documento EP 0 796 681 A2 se describe un aglutinante inorgánico para la fabricación de moldes de fundición, que contiene en forma disuelta un silicato así como un fosfato. Como fosfatos se utilizan preferentemente polifosfatos de la fórmula $((PO_3)_n)$, correspondiendo n a la longitud de cadena media y pudiendo adoptar valores de 3 a 32. El aglutinante se mezcla con un material de moldeo base refractario y luego se le da forma de molde de fundición. La solidificación del molde de fundición se realiza mediante el calentamiento del molde a temperaturas de aproximadamente 120 °C bajo una corriente de aire. Los moldes de prueba producidos de esa manera muestran una elevada capacidad refractaria después de su extracción del molde y una eleva resistencia al frío. Una desventaja, sin embargo, en este caso es la solidez inicial con la cual no puede garantizarse una fabricación de machos en serie con un proceso seguro. También la estabilidad térmica es insuficiente para el uso a temperaturas por encima de 500 °C, en especial en el caso de moldes sometidos a altas temperaturas.

Debido al problema antes discutido de que durante el moldeo se presentan emisiones perjudiciales para la salud, se ha intentado sustituir los aglutinantes orgánicos por aglutinantes inorgánicos durante la fabricación de moldes de fundición aun en el caso de geometrías complicadas. Si, sin embargo, se producen moldes de fundición que incluyen segmentos de paredes muy delgadas, durante el proceso de moldeo frecuentemente se observa una deformación de esas secciones de pared delgada. Esto puede conducir a variaciones en las dimensiones de la pieza moldeada que ya no pueden compensarse mediante el procesamiento posterior. Por lo tanto, la pieza moldeada es inservible. Las secciones de pared delgada del molde de fundición reciben cargas térmicas mayores durante el moldeo que las secciones de paredes gruesas y por lo tanto tienden más a la deformación. Este problema se presenta ya en el caso de aluminio fundido, ya que aquí imperan temperaturas relativamente menores en comparación a los 650-750 °C del hierro o acero fundidos. Es especialmente problemático cuando el metal líquido al ser vaciado en el molde de fundición formando un ángulo de inclinación llega a las secciones de pared delgada que se encuentran bajo elevadas cargas térmicas y mediante la presión estática del metal actúan sobre las secciones de pared delgada elevadas fuerzas mecánicas.

Por lo tanto, la invención tenía el objetivo de facilitar una mezcla de materiales de moldeo para producir moldes de fundición para la fundición de metales ligeros que comprendiese al menos un material de moldeo base refractario así como un sistema de aglutinante a base de vidrio soluble, contendiendo la mezcla de materiales de moldeo una porción de un óxido metálico en partículas, que se selecciona del grupo de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de cinc, que permitiese la fabricación de moldes de fundición que comprenden secciones de paredes delgadas, no presentando las secciones de pared delgada ninguna deformación durante la colada del metal.

Este objetivo se consigue mediante el uso de con las características de la reivindicación 1. Los perfeccionamientos ventajosos del uso de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Sorprendentemente, se encontró que mediante la adición de un compuesto que contiene fósforo según la reivindicación 1 se puede elevar la solidez del molde de fundición a un grado tal que pueden obtenerse también secciones de paredes delgadas, que durante la colada del metal no sufren deformaciones. Esto se aplica también cuando el metal líquido durante el moldeo llega a la superficie de las secciones de pared delgadas bajo un ángulo y por lo tanto actúan elevadas fuerzas mecánicas sobre la sección de pared delgada del molde de fundición. Así pueden producirse también moldes de fundición con una geometría muy compleja utilizando aglutinantes inorgánicos, de tal forma que también para estas aplicaciones puede omitirse el uso de aglutinantes orgánicos.

El uso de acuerdo con la invención está caracterizado por la reivindicación 1.

La mezcla de materiales de moldeo contiene como otro componente un compuesto que contiene fósforo, seleccionándose la porción del compuesto que contiene fósforo, con respecto al material de moldeo base refractario, entre el 0,05 y el 0,5 % en peso, y siendo el compuesto que contiene fósforo un metafosfato de sodio o un polifosfato de sodio.

Como material base de moldeo refractario pueden utilizarse los materiales que habitualmente se utilizan para la

fabricación de moldes de fundición. El material de moldeo base refractario debe presentar una suficiente resistencia a la deformación a las temperaturas que imperan durante el moldeo del metal. Un material de moldeo base refractario adecuado se caracteriza, por lo tanto, por un elevado punto de fusión. El punto de fusión del material base de moldeo refractario preferentemente se encuentra por encima de 700 °C, preferentemente por encima de 800 °C, especialmente por encima de 900 °C y en particular se prefiere que sea mayor de 1000 °C. Como materiales base de moldeo refractarios es adecuada, por ejemplo, arena de cuarzo o de zirconio. Además también son adecuados los materiales de moldeo base refractarios en forma de fibras, como por ejemplo fibras de chamota. Otros materiales base de moldeo refractarios adecuados son por ejemplo olivina, arena de mineral de cromo, vermiculita.

Además, como materiales de moldeo base refractarios también pueden utilizarse materiales de moldeo base refractarios sintéticos, como por ejemplo esferas huecas de silicato de aluminio (las llamadas microesferas), perlas de vidrio, vidrio granulado o los materiales de moldeo base cerámicos de forma esférica conocidos bajo la denominación "Cerabeads®" o "Carboaccucast®". Estos materiales base de moldeo refractarios sintéticos se producen sintéticamente o se producen por ejemplo como desechos en procesos industriales. Esos materiales de moldeo base cerámicos en forma de esferas contienen como minerales por ejemplo mulita, corindón, β-cristobalita en diferentes proporciones. Como fracciones esenciales contienen óxido de aluminio y dióxido de silicio. Las composiciones típicas contienen por ejemplo Al_2O_2 y SiO_2 en proporciones aproximadamente iguales. Además pueden estar contenidos otros componentes en proporciones < 10 % como TiO_2, Fe_2O_3. El diámetro de los materiales de moldeo base refractarios esféricos asciende preferentemente a menos de 1000 μm, en especial a menos de 600 μm. También son adecuados los materiales de moldeo base refractarios producidos sintéticamente, como por ejemplo mulita (x Al_2O_2 · y SiO_2 siendo x = 2 a 3, y = 1 a 2; fórmula ideal: Al_2SiO_5). Estos materiales de moldeo base sintéticos no tienen un origen natural y pueden someterse también a un proceso de moldeo especial, como por ejemplo durante la fabricación de microesferas huecas de silicato de aluminio, perlas de vidrio o materiales de moldeo base cerámicos en forma de esferas. Las microesferas huecas de silicato de aluminio se forman por ejemplo durante la combustión de combustibles fósiles u otros materiales combustibles y se separan de las cenizas que se forman durante la combustión. Las microesferas huecas como material de moldeo base refractario sintético se caracterizan por un reducido peso específico. Esto se debe a la estructura de estos materiales de moldeo base refractarios sintéticos que presentan poros rellenos de gas. Esos poros pueden ser abiertos o cerrados. Preferentemente se utilizan materiales de moldeo base refractarios sintéticos con poros cerrados. Al utilizar materiales de moldeo base refractarios sintéticos de poros abiertos, una parte del aglutinante a base de vidrio soluble se introduce en los poros y ya no puede desplegar su efecto aglutinante.

De acuerdo con una forma de realización se utilizan materiales de vidrio como materiales de moldeo base sintéticos. Estos se utilizan particularmente ya sea como esferas de vidrio o como vidrio granulado. Como vidrio pueden usarse los vidrios habituales, prefiriéndose aquellos vidrios que presenten un elevado punto de fusión. Adecuados son por ejemplo las perlas de vidrio y/o el vidrio granulado que se produce al romperse el vidrio. También son adecuados los vidrios de borato. La composición de ese tipo de vidrios se presenta a manera de ejemplo en la siguiente tabla.

Tabla: composición de vidrios

Componente	Vidrio roto	Vidrio de borato
SiO_2	50-80 %	50-80 %
Al_2O_2	0-15 %	0-15 %
Fe_2O_3	<2 %	<2 %
$M^{II}O$	0-25 %	0-25 %
M^{I}_2O	5-25 %	1-10 %
B_2O_3		<15 %
Otros	<10 %	<10 %
M^{II}: metal alcalinotérreo, por ejemplo Mg, Ca, Ba M^{I}: metal alcalino, por ejemplo Na, K		

Sin embargo, además los vidrios presentados en la tabla pueden utilizarse también otros vidrios, cuyo contenido se encuentra fuera de los intervalos mencionados para los compuestos antes mencionados. Igualmente pueden utilizarse también vidrios especiales, que además de los óxidos antes mencionados también contienen otros elementos o sus óxidos.

El diámetro de las esferas de vidrio asciende preferentemente a de 1 a 1000 μm, preferentemente 5 a 500 μm y en especial se prefiere 10 a 400 μm.

Preferentemente solo una porción del material de moldeo base refractario es formado por materiales de vidrio. El porcentaje del material de vidrio en el material de moldeo base refractario preferentemente es inferior al 35 % en peso, más preferentemente inferior al 25 % en peso, en particular preferentemente inferior al 15 % en peso.

En pruebas de moldeo con aluminio, se encontró que al utilizar materiales de moldeo base sintéticos, sobre todo en el caso de perlas de vidrio, vidrio granulado o microesferas de vidrio, después del moldeo permanece adherida

menos arena de moldeo en la superficie metálica que en el caso de arena de cuarzo pura. El uso de ese tipo de materiales de moldeo base sintéticos a base de materiales de vidrio permite por ello la fabricación de superficies de moldeo más lisas, para lo cual no se requiere un complicado tratamiento posterior mediante irradiación o por lo menos se requiere solo uno muy reducido.

Para obtener el efecto descrito de la obtención de superficies de moldeo lisas se selecciona el porcentaje del material de vidrio en el material de moldeo base refractario preferentemente superior al 0,5 % en peso, preferentemente superior al 1 % en peso, especialmente superior al 1,5 % en peso, particularmente superior al 2 % en peso.

No es necesario que todo el material de moldeo base refractario consista de materiales de moldeo base refractarios sintéticos. El porcentaje preferido de los materiales de moldeo base sintéticos es de al menos aproximadamente el 3 % en peso, preferentemente al menos el 5 % en peso, en especial preferentemente al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 15 % en peso, especialmente se prefiere al menos aproximadamente el 20 % en peso, en relación con la cantidad total del material de moldeo base refractario. El material de moldeo base refractario presenta preferentemente un estado granulado, de tal forma que la mezcla de materiales de moldeo puede procesarse en máquinas de inyección de macho habituales.

Por razones de costes, la porción de materiales de moldeo base refractarios sintéticos se mantiene reducida. Preferentemente, el porcentaje de los materiales de moldeo base refractarios sintéticos en el material de moldeo base refractario es inferior al 80 % en peso, preferentemente inferior al 75 % en peso, en especial preferentemente inferior al 65 % en peso.

Como componente adicional, la mezcla de materiales de moldeo comprende un aglutinante a base de vidrio soluble. Como vidrio soluble pueden utilizarse a este respecto vidrios solubles habituales como los que ya se han usado como aglutinantes en las mezclas de materiales de moldeo. Estos vidrios solubles contienen silicatos de sodio o potasio disueltos y pueden producirse al disolver en agua silicatos vítreos de potasio y sodio. El vidrio soluble presenta preferentemente un módulo SiO_2/M_2O en el intervalo de 1,6 a 4,0, en especial 2,0 a 3,5, en donde M representa sodio y/o potasio. Los vidrios solubles presentan preferentemente un contenido de sólidos en el intervalo de 30 a 60 % en peso. La porción de sólidos se refiere a la cantidad de SiO_2 y M_2O contenida en el vidrio soluble.

Además, la mezcla de materiales de moldeo contiene una porción de un óxido metálico en partículas, que es dióxido de silicio preparado de manera sintética. El tamaño de partícula primario promedio del óxido metálico en partículas puede encontrarse entre 0,10 μm y 1 μm. Debido a la aglomeración de las partículas primarias, el tamaño de partícula del óxido metálico asciende sin embargo preferentemente a menos de 300 μm, preferentemente a menos de 200 μm, en especial preferentemente menos de 100 μm. Se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 a 90 μm, en particular preferentemente 10 a 80 μm y de forma muy especialmente preferente en el intervalo de 15 a 50 μm. El tamaño de partícula puede determinarse por ejemplo mediante un análisis granulométrico. Especialmente se prefiere que el residuo de tamizado en un tamiz con un tamaño de malla de 63 μm sea menor del 10 % en peso, preferentemente menor del 8 % en peso.

Como dióxido de silícico en partículas se utiliza preferentemente ácido silícico precipitado y/o ácido silícico pirógeno. El ácido silícico precipitado se obtiene mediante reacción de una solución acuosa de silicato alcalino con ácidos minerales. El precipitado que se forma a este respecto subsecuentemente se extrae, seca y muele. Bajo el término ácido silícicos pirógenos se entiende ácidos silícicos, que se obtienen a elevadas temperaturas mediante coagulación de la fase gaseosa. La preparación de ácido silícico pirógeno puede por ejemplo realizarse mediante hidrólisis a la llama de tetracloruro de silicio o en un horno de arco eléctrico mediante la reducción de arena de cuarzo con coque o antracita para producir un gas de monóxido de silicio con la subsecuente oxidación para formar dióxido de silicio. Los ácidos silícicos pirógenos producidos de acuerdo con el procedimiento con el horno de arco eléctrico pueden contener todavía carbono. El ácido silícico precipitado y el ácido silícico pirógeno son igualmente adecuados para las mezclas de materiales de moldeo. Esos ácidos silícicos se designan de aquí en adelante "dióxido de silicio amorfo sintético".

Los inventores suponen que el vidrio soluble fuertemente alcalino puede reaccionar con los grupos silanol que se encuentran en la superficie del dióxido de silicio amorfo producido sintéticamente y que al evaporarse el agua se produce un enlace intenso entre el dióxido de silicio y el vidrio soluble en ese momento sólido.

Como componente adicional esencial, la mezcla de materiales de moldeo contiene un compuesto que contiene fósforo y la porción del compuesto que contiene fósforo, con respecto al material de moldeo base refractario, se selecciona entre el 0,05 y el 0,5 % en peso, y el compuesto que contiene fósforo es un metafosfato de sodio o un polifosfato de sodio, en adelante abreviado también solo como el fosfato.

Por polifosfatos se entiende en especial fosfatos lineales, que comprenden más de un átomo de fósforo, en donde los átomos de fósforo están unidos respectivamente a través de puentes de oxígeno Los polifosfatos se obtienen mediante condensación de iones de ortofosfato con disociación de agua, de tal forma que se obtiene una cadena

lineal de tetraedros de PO_4, que están unidos respectivamente a través de las esquinas. Los polifosfatos presentan la fórmula general $(O(PO_3)_n)^{(n+2)-}$, en la cual n representa la longitud de las cadenas. Un polifosfato puede comprender hasta varios cientos de tetraedros de PO_4. Sin embargo, preferentemente se utilizan polifosfatos con longitudes de cadena más cortas. Preferentemente, n presenta valores de 2 a 100, en especial preferentemente 5 a 40. Pueden también utilizarse polifosfatos condensados superiores, es decir polifosfatos, en los cuales los tetraedros de PO_4 están unidos entre sí a través de más de dos esquinas y por lo tanto muestran una polimerización bi- o tridimensional.

Por metafosfatos se entiende estructuras cíclicas que están formadas de tetraedros de PO_4, que están unidos respectivamente a través de las esquinas. Los metafosfatos presentan la fórmula general $((PO_3)_n)^{n-}$, en la cual n es al menos 3. Preferentemente, n presenta valores de 3 a 10.

Pueden también utilizarse fosfatos individuales como también mezclas de diferentes fosfatos y/u óxidos de fósforo.

El porcentaje del compuesto que contiene fósforo, en relación con el material de moldeo base refractario, se encuentra entre el 0,05 y el 0,5 % en peso. En el caso de un porcentaje inferior al 0,05 % en peso no se observa una clara influencia sobre la resistencia a la deformación del molde de fundición. Si el porcentaje del fosfato rebasa el 1,0 % en peso, entonces se reduce considerablemente la resistencia al calor del molde de fundición.

El compuesto que contiene fósforo puede agregase en sí en una forma sólida o disuelta a la mezcla de materiales de moldeo. Preferentemente, el compuesto que contiene fósforo se agrega a la mezcla de materiales de moldeo en forma sólida. Si el compuesto que contiene fósforo se agrega en forma disuelta, el disolvente preferido es agua.

Como ventaja adicional de la adición de compuestos que contienen fósforo a las mezclas de materiales de moldeo para producir moldes de fundición, se encontró que los moldes después del vaciado del metal muestran una descomposición muy adecuada. Esto se aplica para metales que requieren temperaturas de fundición menores, como metales ligeros, en especial aluminio. En el caso de fundición de hierro imperan temperaturas elevadas mayores a 1200 °C en el molde de fundición, de tal forma que existe un elevado peligro de vitrificación del molde de fundición y con esto de un empeoramiento de las propiedades de desintegración.

En el marco de los estudios realizados por los inventores sobre la estabilidad y la desintegración de los moldes de fundición se consideró también el óxido de hierro como posible aditivo. Al agregar óxido de hierro a la mezcla de materiales de moldeo se observa también un aumento en la estabilidad del molde de fundición en el caso de fundición metálica. Mediante la adición de óxido de hierro puede mejorarse potencialmente por tanto también la estabilidad de las secciones de pared delgada del molde de fundición. La adición de óxido de hierro, sin embargo, no causa la mejora de las propiedades de desintegración del molde de fundición después de la colada de metal, que se observa durante la adición de compuestos que contienen fósforo.

La mezcla de materiales de moldeo representa una mezcla intensiva de al menos los componentes mencionados. A este respecto, las partículas del material base de moldeo refractario preferentemente están recubiertas con una capa del aglutinante. Mediante la evaporación del agua presente en el aglutinante (aproximadamente 40-70 % en peso, en relación con el peso del aglutinante) puede obtenerse entonces una firme cohesión entre las partículas del material de moldeo base refractario.

El aglutinante, es decir, el vidrio soluble así como el óxido metálico en partículas, en concreto el dióxido de silicio amorfo sintético y el fosfato están contenidos en la mezcla de materiales de moldeo preferentemente en una porción inferior al 20 % en peso. La porción del aglutinante se refiere a este respecto a la porción de sólidos del aglutinante. Si se utilizan materiales de moldeo base refractarios macizo, como por ejemplo arena de cuarzo, el aglutinante está contenido preferentemente en un porcentaje inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 8 % en peso, en especial preferentemente inferior al 5 % en peso. Si se utilizan materiales de moldeo base refractarios que presentan una densidad reducida, como por ejemplo las microesferas huecas antes descritas, se eleva correspondientemente la porción del aglutinante.

El óxido metálico en partículas, en concreto el dióxido de silicio amorfo sintético, está contenido en relación con el peso total del aglutinante, preferentemente en un porcentaje del 2 al 80 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 60 % en peso, en especial preferentemente entre el 4 y el 50 % en peso.

La proporción de vidrio soluble a óxido metálico en partículas, en concreto dióxido de silicio amorfo sintético, puede variar en amplios intervalos. Esto ofrece la ventaja de que la solidez inicial del molde de fundición, esto es la resistencia inmediatamente después de la extracción de la herramienta caliente, y la resistencia a la humedad, se mejoran sin influir sobre la solidez final, esto es la solidez después del enfriamiento del molde de fundición, en comparación con un aglutinante de vidrio soluble sin dióxido de silicio amorfo. Esto es de gran interés sobre todo en el caso de fundiciones de metales ligeros. Por un lado se desea una solidez inicial elevada, para después de la fabricación del molde de fundición, poderlo transportar sin problemas o utilizarlo conjuntamente con otros moldes de fundición. Por otro lado, la solidez final después de la solidificación no debe ser demasiado elevada para evitar dificultades durante la desintegración del aglutinante después del moldeo, esto es el material base de moldeo debe

poder ser extraído sin problemas del espacio hueco del molde de fundición, después del moldeo.

En una forma de realización de la invención, el material de moldeo base contenido en la mezcla de materiales de moldeo puede contener al menos una porción de microesferas huecas. El diámetro de las microesferas se encuentra normalmente en el intervalo de 5 a 500 μm, preferentemente en el intervalo de 10 a 350 μm y el grosor de la corteza habitualmente se encuentra en el intervalo de 5 a 15 % del diámetro de las microesferas. Esas microesferas presentan un peso específico muy reducido, de tal forma que los moldes de fundición producidos con el uso de microesferas huecas presentan un peso reducido. Es especialmente ventajoso el efecto aislante de las microesferas huecas. Las microesferas huecas se utilizan por lo tanto en especial para la fabricación de moldes de fundición, cuando estas deben presentar un elevado efecto aislante. Esos moldes de fundición son, por ejemplo, las mazarotas ya descritas en la introducción que funcionan como un depósito de compensación y que contienen metal líquido, debiéndose mantener el metal en el estado líquido hasta que haya solidificado el metal introducido en el molde hueco. Otro campo de aplicación de moldes de fundición que contienen microesferas huecas son por ejemplo secciones de un molde de fundición, que corresponden a secciones de paredes especialmente delgadas del molde de fundición terminado. Mediante el efecto aislante de las microesferas huecas se asegura que el metal en las secciones de paredes delgadas no solidifique prematuramente y con esto se obstruyan los caminos dentro del molde de fundición.

Si se utilizan microesferas huecas, entonces, debido a la reducida densidad de esas microesferas huecas, el aglutinante preferentemente se utiliza en una cantidad en el intervalo de preferentemente menos del 20 % en peso, en especial en el intervalo del 10 a 18 % en peso. Los valores se refieren a la porción de sólidos del aglutinante.

Las microesferas huecas presentan preferentemente una suficiente estabilidad térmica, de tal forma que no se ablandan prematuramente y pierden su forma durante la colada del metal. Las microesferas huecas preferentemente consisten en un silicato de aluminio. Esas microesferas huecas de silicato de aluminio presentan preferentemente un contenido de óxido de aluminio superior al 20 % en peso, pueden, sin embargo, también presentar un contenido superior al 40 % en peso. Esas microesferas huecas son comercializadas por Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, bajo las denominaciones Omega-Spheres® SG con un contenido de óxido de aluminio de aproximadamente 28-33 %, Omega-Speheres® WSG con un contenido de óxido de aluminio de aproximadamente 35-39 % y E-Spheres® con un contenido de óxido de aluminio de aproximadamente 43 %. Pueden obtenerse los productos correspondientes de PQ Corporation (EE. UU.) bajo el nombre de "Extendospheres®".

De acuerdo con otra forma de realización, como material de moldeo base refractario se utilizan microesferas huecas formadas de vidrio.

De acuerdo con una forma de realización preferida, las microesferas huecas consisten en un vidrio de silicato de boro. El vidrio de silicato de boro presenta un porcentaje de boro, calculado como B_2O_3, superior al 3 % en peso. El porcentaje de las microesferas se selecciona preferentemente inferior al 20 % en peso, en relación con la mezcla de materiales de moldeo. Al utilizar microesferas huecas de vidrio de silicato de boro se selecciona preferentemente una porción menor. La misma asciende preferentemente a menos del 5 % en peso, preferentemente a menos de 3 % en peso y se encuentra en especial en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso.

Como ya se describió, en una forma de realización preferida, la mezcla de materiales de moldeo contiene una porción de vidrio granulado y/o perlas de vidrio como material de moldeo base refractario.

También es posible formar la mezcla de materiales de moldeo como mezcla de moldeo exotérmica, que por ejemplo es adecuada para la fabricación de mazarotas exotérmicas. Para esto, la mezcla de materiales de moldeo contiene un metal oxidable y un agente oxidante adecuado. En relación con la masa total de la mezcla de materiales de moldeo, los metales oxidables representan preferentemente un porcentaje del 15 al 35 % en peso. El agente oxidante preferentemente se agrega en un porcentaje del 20 al 30 % en peso en relación con la mezcla de materiales de moldeo. Los metales oxidables adecuados son por ejemplo aluminio o magnesio. Los agentes de oxidación adecuados son por ejemplo óxido de hierro o nitrato de potasio.

Los aglutinantes que contienen agua, en comparación con los aglutinantes a base de disolventes orgánicos presentan una peor fluidez. La fluidez de la mezcla de materiales de moldeo puede empeorar más mediante la adición del óxido metálico en forma de partículas. Esto significa que las herramientas de moldeo con pasos estrechos y múltiples desviaciones son más difíciles de rellenar. Como consecuencia, los moldes de fundición presentan secciones con una insuficiente compactación, lo que otra vez puede conducir a fallos de moldeo durante el moldeo. De acuerdo con una forma de realización ventajosa, la mezcla de materiales de moldeo contiene una porción de un lubricante, preferentemente un lubricante en forma de hojuelas, en especial grafito, MoS_2, talco y/o pirofilita. Se mostró sorprendentemente que con la adición de ese tipo de lubricantes, en especial de grafito, también pueden producirse moldes complejos con secciones de paredes delgadas, donde los moldes de fundición presentan de forma continua una densidad y solidez uniformemente elevadas, de tal forma que durante el moldeo esencialmente no se observan fallos en la pieza fundida. La cantidad agregada del lubricante en forma de hojuelas, en especial de grafito, asciende preferentemente a del 0,05 % en peso al 1 % en peso, en relación con el material de moldeo base refractario.

Además de los componentes mencionados, la mezcla de materiales de moldeo puede contener otros aditivos. Por ejemplo pueden agregarse agentes de desmoldeo internos que sirven para extraer los moldes de fundición de la herramienta de moldeo con mayor facilidad. Los agentes de desmoldeo internos adecuados son por ejemplo estearato de calcio, éster de ácido graso, ceras, resinas naturales o resinas alquídicas especiales. Además pueden también agregarse silanos a la mezcla de materiales de moldeo.

Así, la mezcla de materiales de moldeo en una forma de realización preferida contiene un aditivo orgánico que presenta un punto de fusión en el intervalo de 40 a 180 °C, preferentemente 50 a 175 °C, o sea que a temperatura ambiente es sólido. Por aditivos orgánicos se entiende a este respecto compuestos cuya estructura molecular está conformada mayoritariamente por átomos de carbono, o sea por ejemplo polímeros orgánicos. Mediante la adición de los aditivos orgánicos puede mejorarse adicionalmente la calidad de la superficie de la pieza fundida. El mecanismo de acción del aditivo orgánico no ha sido explicado. Sin querer apegarse a esa teoría, los inventores suponen sin embargo que al menos una parte de los aditivos orgánicos se quema durante el proceso de fundición y con esto se forma un delgado cojín de gas entre el metal líquido y el material de moldeo base que forma la pared del molde de fundición y así se evita una reacción entre el metal líquido y el material de moldeo base. Además, los inventores suponen que una parte de los aditivos orgánicos bajo la atmosfera reductora que impera durante el moldeo forma una capa delgada del llamado carbono lustroso, que igualmente evita una reacción entre el metal y el material de moldeo base. Como otro efecto ventajoso, por medio de la adición de los aditivos orgánicos puede obtenerse un aumento en la solidez del molde de fundición después de la solidificación.

Los aditivos orgánicos se agregan preferentemente en una cantidad del 0,01 al 1,5 % en peso, en particular preferentemente del 0,05 al 1,3 % en peso, en especial preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso, respectivamente en relación con el material de moldeo base refractario. Para evitar una gran generación de humo durante la fundición del metal, en la mayoría de los casos se selecciona un porcentaje de aditivos orgánicos inferior al 0,5 % en peso.

Sorprendentemente, se encontró que puede obtenerse una mejora de la superficie de la pieza moldeada con aditivos orgánicos muy diferentes. Los aditivos orgánicos adecuados son por ejemplo las resinas de fenol-formaldehído, como por ejemplo novolacas, resinas epoxídicas, como por ejemplo resinas epoxídicas de bisfenol-A, resinas epoxídicas de bisfenol-F o novolacas epoxidadas, polioles, como por ejemplo polietilenglicoles o polipropilenglicoles, poliolefinas, como por ejemplo polietileno o polipropileno, copolímeros de olefinas como etileno o propileno y otros comonómeros, como acetato de vinilo, poliamidas, como por ejemplo poliamida 6, poliamida 12 o poliamida 6,6, resinas naturales como por ejemplo resina balsámica, ácidos grasos como por ejemplo ácido esteárico, esteres de ácidos grasos, como por ejemplo palmitato de cetilo, amidas de ácido grasos, como por ejemplo bisesteramida de etilendiamina, compuestos de carbohidratos monoméricos o poliméricos, como por ejemplo glucosa o celulosa, o sus derivados, como por ejemplo metil-, etil- o carboximetilcelulosa, así como jabones metálicos como por ejemplo estearatos u oleatos de metales mono- a trivalentes. Los aditivos orgánicos pueden también estar contenidos como material puro y también como mezcla de diferentes compuestos orgánicos.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, la mezcla de materiales de moldeo contiene al menos una porción de un silano. Los silanos adecuados son por ejemplo aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos, metacrilsilanos, ureidosilanos y polisiloxanos. Ejemplos de silanos adecuados son γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-hidroxipropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrietoxisilano, γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-trimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y N-β (aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano.

En relación con el óxido metálico en partículas normalmente se utiliza aproximadamente el 5-50 % en peso de silano, con preferencia aproximadamente el 7-45 % en peso, en especial aproximadamente el 10-40 % en peso.

A pesar de la elevada solidez que puede obtenerse con el aglutinante, los moldes de fundición producidos con la mezcla de materiales de moldeo, en especial los machos y los moldes, después del vaciado, muestran sorprendentemente una buena desintegración en especial en el caso de vaciados de aluminio. Como ya se dijo, también se encontró que con la mezcla de materiales de moldeo pueden producirse moldes de fundición de tal forma que la mezcla de materiales moldeo puede fluir después del vaciado directamente también desde secciones estrechas y angulosas del molde de fundición.

Durante la fabricación de la mezcla de materiales de moldeo por lo general se procede de tal manera que primero se dispone el material de moldeo base refractario y entonces bajo agitación se agrega el aglutinante. A este respecto puede agregarse el vidrio soluble así como el óxido metálico en partículas, en concreto el dióxido de silicio amorfo sintético, y el fosfato en sí en un orden discrecional. De acuerdo con una forma de realización preferida, el aglutinante se prepara como un sistema de dos componentes, conteniendo el primer componente líquido el vidrio soluble y un segundo componente sólido el óxido metálico en partículas, el fosfato así como eventualmente un lubricante en forma de hojuelas y/o un componente orgánico. Durante la preparación de la mezcla de materiales de moldeo se dispone en un mezclador el material de moldeo base refractario y luego preferentemente primero se agrega el componente sólido del aglutinante y se mezcla con el material de moldeo base refractario. La duración del mezclado se selecciona de tal forma que tiene lugar un entremezclado íntimo de material de moldeo base refractario

y componente sólido de aglutinante. La duración de mezclado depende de la cantidad de mezcla de materiales de moldeo que se va a producir así como del aparato de mezcla utilizado. Preferentemente se selecciona una duración de mezclado entre 1 y 5 minutos. Continuando preferentemente con la agitación de la mezcla entonces se agrega el componente líquido del aglutinante y luego se sigue mezclando la mezcla hasta que sobre los gránulos del material de moldeo base refractario se haya formado una capa uniforme del aglutinante. Aquí también depende la duración de mezclado de la cantidad de la mezcla de materiales de moldeo que se va a producir así como del aparato mezclador utilizado. Preferentemente, para el proceso de mezclado se selecciona una duración de entre 1 y 5 minutos.

Pero de acuerdo con otra forma de realización puede primero agregarse el componente líquido del aglutinante al material de moldeo base refractario y solo entonces agregar el componente sólido a la mezcla. De acuerdo con otra forma de realización primero se agrega del 0,05 al 0,3 % de agua, en relación con el peso del material de moldeo base al material de moldeo base refractario y solo después se agregan los componentes sólidos y líquidos del aglutinante. En esta forma de realización puede obtenerse un sorprendente efecto positivo sobre el tiempo de procesamiento de la mezcla de materiales de moldeo. Los inventores suponen que de esta manera se reduce el efecto extractor del agua de los componentes sólidos del aglutinante y con esto se retrasa el proceso de solidificación.

A continuación se da a la mezcla de materiales de moldeo la forma deseada. Para esto se utilizan los procedimientos habituales de conformación. Por ejemplo, la mezcla de materiales de moldeo puede inyectarse en la herramienta de moldeo mediante una máquina inyectora de macho con la ayuda de aire a presión. La mezcla de materiales de moldeo a continuación se solidifica bajo la aplicación de calor, para evaporar el agua contenida en el aglutinante. Al calentar se extrae el agua de la mezcla de materiales de moldeo. Mediante la extracción de agua supuestamente se inician también reacciones de condensación entre los grupos silanol, de tal forma que se inicia una reticulación del vidrio soluble. En el caso de procedimientos de solidificación en frío descritos en el estado de la técnica, por ejemplo mediante la introducción de dióxido de carbono o mediante los cationes metálicos polivalentes se produce una precipitación de los compuestos poco solubles y con esto la solidificación del molde de fundición.

El calentamiento de la mezcla de materiales de moldeo puede por ejemplo realizarse en una herramienta de moldeo. Es posible que el molde de fundición solidifique por completo ya en la herramienta de moldeo. Pero también es posible que el molde de fundición solo solidifique periféricamente, de tal forma que presente una solidez suficiente para poder extraerla de la herramienta de moldeo. El molde de fundición puede entonces solidificarse subsecuentemente por completo, para lo cual se extrae más agua. Esto puede realizarse por ejemplo en un horno. La extracción de agua puede realizarse también al evaporar el agua bajo presión reducida.

La solidificación de los moldes de fundición puede acelerarse al soplar aire calentado en la herramienta de moldeo. En esta forma de realización del procedimiento se obtiene una eliminación rápida del agua contenida en el aglutinante, con lo cual el molde de fundición se solidifica en periodos de tiempo adecuados para la aplicación industrial. La temperatura del aire soplado asciende preferentemente a de 100 °C a 180 °C, en especial preferentemente 120 °C a 150 °C. El caudal del aire caliente se ajusta preferentemente de tal forma que se obtiene la solidificación del molde de fundición para las aplicaciones industriales en un periodo de tiempo adecuado. Los periodos de tiempo dependen del tamaño de los moldes de fundición producidos. Se pretende obtener una solidificación en periodos de tiempo menores de 5 minutos, preferentemente menores de 2 minutos. En el caso de moldes de fundición muy grandes pueden, sin embargo, requerirse también periodos de tiempo más prolongados.

La eliminación del agua de la mezcla de materiales de moldeo también puede realizarse de tal manera que el calentamiento de la mezcla de materiales de moldeo se produce mediante la aplicación de microondas. Pero la aplicación de microondas se realiza preferentemente después de que el molde de fundición haya sido extraído de la herramienta de moldeo. Para esto, sin embargo, el molde de fundición ya debe presentar la solidez suficiente. Como se ha descrito previamente, esto puede por ejemplo realizarse al solidificar al menos una corteza exterior del molde de función ya en la herramienta de moldeo.

Mediante la solidificación térmica de la mezcla de materiales de moldeo bajo la extracción del agua se evita el problema de una solidificación posterior del molde de fundición durante la colada del metal. En el procedimiento de solidificación en frío descrito en el estado de la técnica, en el cual se conduce dióxido de carbono a través de la mezcla de materiales de moldeo, se precipitan los carbonatos del vidrio soluble. En el molde de fundición endurecido permanece, sin embargo, una cantidad considerable de agua unida, que entonces se expulsa durante el vaciado metálico y conduce a una solidificación muy elevada del molde de fundición. Además, los moldes de fundición que solidificaron mediante la conducción de dióxido de carbono no alcanzan la estabilidad de los moldes de fundición que fueron solidificados térmicamente mediante la extracción del agua. Mediante la formación de carbonatos se altera la estructura del aglutinante, por lo que este pierde solidez. Con los moldes de fundición solidificados en frío a base de vidrio soluble no pueden producirse por ello secciones delgadas de un molde de fundición que eventualmente también presentan una geometría compleja. Los moldes de fundición que se solidifican en frío mediante la introducción de dióxido de carbono, por lo tanto no son adecuados para la fabricación de piezas fundidas con geometrías muy complicadas y pasos angostos con múltiples curvas, como canales para aceite en los motores de combustión, ya que el molde de fundición no alcanza la estabilidad necesaria y el molde de fundición

después del vaciado metálico puede retirarse completamente de la pieza fundida solo con una mayor complejidad. En el caso de la solidificación térmica, el agua se elimina sustancialmente del molde de fundición y al vaciar el metal se observa un endurecimiento posterior claramente reducido del molde de fundición. Después del vaciado del metal, el molde de fundición presenta una desintegración claramente mejor que los moldes de fundición que fueron endurecidos mediante la conducción de dióxido de carbono. Mediante el endurecimiento térmico se pueden producir también moldes de fundición que son adecuados para la fabricación de piezas fundidas con una geometría muy compleja y pasos estrechos.

Como ya se indicó antes, mediante la adición de lubricantes preferentemente en forma de hojuelas, en especial de grafito y/o MoS_2 y/o talco, se puede mejorar la fluidez de la mezcla de materiales de moldeo. También los minerales similares al talco, como por ejemplo pirofilita, pueden mejorar la fluidez de la mezcla de materiales de moldeo. Durante la fabricación puede agregarse el lubricante en forma de hojuelas, en especial grafito y/o talco, por separado de los dos componentes aglutinantes a la mezcla de materiales de moldeo. Pero es igualmente posible mezclar previamente el lubricante en forma de hojuelas, en especial grafito, con el óxido metálico en partículas, en especial el dióxido de silicio amorfo sintético, y solo después mezclarlo con el vidrio soluble y el material de moldeo base refractario.

Si la mezcla de materiales de moldeo contiene un aditivo orgánico, entonces puede realizarse la adición del aditivo orgánico en cualquier momento de la fabricación de la mezcla de materiales de moldeo. La adición del aditivo orgánico puede realizarse a este respecto en sustancia o también en forma de una solución.

Los aditivos orgánicos solubles en agua pueden usarse en forma de una solución acuosa. Mientras que los aditivos orgánicos son solubles en el aglutinante y permanecen estables en almacenamiento durante varios meses sin descomponerse en el mismo, también pueden disolverse en el aglutinante y así agregarse conjuntamente al material de moldeo base. Los aditivos insolubles en agua pueden utilizarse en forma de una dispersión o de una pasta. Las dispersiones o las pastas contienen preferentemente agua como medio de dispersión. También pueden utilizarse soluciones o pastas de los aditivos orgánicos en disolventes orgánicos. Pero si para la adición de los aditivos orgánicos se utiliza un disolvente, entonces preferentemente se utiliza agua.

Preferentemente, la adición de los aditivos orgánicos se realiza como polvo o fibras cortas, seleccionándose el tamaño de partícula medio o la longitud media de las fibras de tal forma que no supera el tamaño de las partículas de material de moldeo base refractario. Especialmente se prefiere que los aditivos orgánicos atraviesen un tamiz con un tamaño de malla de aproximadamente 0,3 mm. Para reducir el número de los componentes agregados al material de moldeo base refractario, preferentemente no se agregan por separado el óxido metálico en partículas o el o los aditivos orgánicos a la arena de moldeo, sino que se mezclan previamente.

Si la mezcla de materiales de moldeo contiene silanos o siloxanos, entonces la adición de los silanos se realiza habitualmente en la forma en la cual primero se agregan al aglutinante. Los silanos o los siloxanos pueden agregarse al material de moldeo base también como componentes separados. Es, sin embargo, especialmente adecuado silanizar el óxido metálico en partículas, esto es mezclar el óxido metálico con silano o siloxano, de tal forma que su superficie esté provista de una capa delgada de silano o siloxano. Si se utiliza el óxido metálico en partículas previamente tratado de este modo, entonces se obtiene una mayor solidez que en el caso del óxido metálico sin tratar así como una resistencia mejorada frente a la elevada humedad del aire. Si como se describe, a la mezcla de materiales de moldeo o al óxido metálico en partículas se les agrega un aditivo orgánico, es ventajoso hacerlo antes de la silanización.

El procedimiento en sí es adecuado para la fabricación de todos los moldes de fundición habituales para la fundición de metal, es decir por ejemplo de machos y moldes. De manera especialmente ventajosa también pueden producirse a este respecto moldes de fundición que comprenden secciones de paredes muy delgadas. En especial durante la adición de un material de moldeo base refractario aislante o durante la adición de materiales exotérmicos a la mezcla de materiales de moldeo es adecuado el procedimiento para producir mazarotas.

La mezcla de materiales de moldeo o los moldes de fundición producidos con el procedimiento presentan una elevada solidez directamente después de la fabricación, sin que la solidez de los moldes de fundición sea tan elevada después del endurecimiento que se presenten problemas después de la fabricación de la pieza fundida al retirar el molde de fundición. Aquí se encontró que el molde de fundición en el caso de fundición de metal ligero, en especial fundición de aluminio, presenta muy buenas propiedades de desintegración. Además estos moldes de fundición presentan una muy elevada estabilidad bajo una elevada humedad del aire, esto es, sorprendentemente, los moldes de fundición pueden almacenarse sin problemas también durante periodos de tiempo prolongados. Como ventaja especial, el molde de fundición presenta una estabilidad muy elevada en el caso de cargas mecánicas, de tal forma que pueden producirse también secciones de paredes delgadas en el molde de fundición, sin que se deformen por la presión metaloestática en el proceso de vaciado.

El molde de fundición es adecuado para la fundición de metales ligeros. Resultados especialmente ventajosos se obtienen en el caso de la fundición de aluminio.

La invención se describirá a continuación con la ayuda de ejemplos, así como haciendo referencia a las figuras anexas. En las cuales:

La figura 1: muestra la construcción esquemática de un aparato de distorsión en caliente BCIRA (G. C. Fountaine, K. B. Horton, "Heißverformung von Cold-Box-Sanden", Giesserei-Praxis, n.º 6, páginas 85-93, 1992)

La figura 2: muestra un diagrama de la prueba de distorsión en caliente BOIRA de una probeta que contiene fósforo y una probeta sin porción de fósforo (Morgan, A. D., Fasham E. W., "The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions, vol. 83, páginas 73 - 80 (1975);

La figura 3: muestra una representación esquemática de una sección de una pieza fundida, en el cual la pieza fundida se produce una vez sin (a) y una vez con (b) adición de fosfatos.

Ejemplo 1

Influencia de dióxido de silicio amorfo producido sintéticamente y componentes que contienen fósforo sobre la solidez de los cuerpos moldeados con arena de cuarzo como material de moldeo base.

1. Preparación y prueba de la mezcla de materiales de moldeo

Para probar la mezcla de materiales de moldeo se produjeron las llamadas barras de prueba de Georg-Fischer. Las barras de prueba de Georg-Fischer son barras de prueba ortoédricas con medidas de 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm.

La composición de la mezcla de materiales de moldeo se indica en la tabla 1. Para la fabricación de las barras de prueba de Georg-Fischer se procedió de la siguiente manera:

los componentes indicados en la tabla 1 se mezclaron en un mezclador de paletas de laboratorio (empresa Vogel & Schemmann AG, Hagen, DE).

Para esto primero se dispuso la arena de cuarzo y bajo agitación se agregó el vidrio soluble. Como vidrio soluble se utilizó un vidrio soluble de sodio, que presentaba fracciones de potasio. En las siguientes tablas se indica el módulo por tanto con SiO_2:M_2O, en donde M es la suma de sodio y potasio. Después de que la mezcla se hubiera agitado durante un minuto, se agregaron el dióxido de silícico amorfo y/o el componente que contenía fósforo bajo agitación adicional. La mezcla a continuación se agitó durante otro minuto;

Las mezclas de materiales de moldeo se condujeron a un depósito de una máquina de inyección de macho H 2,5 Hot-Box de la empresa Röperwerk - Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, cuya herramienta de moldeo se había calentado a 200 °C; Las mezclas de materiales de moldeo se introdujeron en la herramienta de moldeo con la ayuda de aire a presión (5 bar) y permanecieron en la herramienta de moldeo durante otros 35 segundos; Para acelerar el endurecimiento de las mezclas durante los últimos 20 segundos se condujo aire caliente (2 bar, 120 °C a la entrada en la herramienta); a través de la herramienta de moldeo; La herramienta de moldeo se abrió y se extrajeron las barras de prueba.

Para determinar las resistencias a la flexión, las barras de prueba se colocaron en el aparato de prueba de resistencia Georg-Fischer, provisto de un dispositivo de flexión de 3 puntos (DISA Industrie AG, Schaffhausen, CH) y se midió la fuerza, que condujo a la ruptura de las barras de prueba.

Las resistencias a la flexión se midieron de acuerdo con el siguiente esquema:

- 10 segundos después de la extracción (resistencia en caliente)
- 1 hora después de la extracción (resistencia en frío)
- 3 horas después del almacenamiento de los machos enfriados en una estufa climatizada a 25 °C y una humedad relativa del 75 %,

Tabla 1

Composición de las mezclas de materiales de moldeo					
	Arena de cuarzo H32	Vidrio soluble alcalino	Dióxido de silicio amorfo	Fosfato	
1.1	100 GT	2,0 [a)]			Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.2	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]		Comparación, no está de acuerdo con la invención

(continuación)

Composición de las mezclas de materiales de moldeo					
	Arena de cuarzo H32	Vidrio soluble alcalino	Dióxido de silicio amorfo	Fosfato	
1.3	100 GT	2,0 [a)]		0,3 [c)]	Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.4	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]	0,3 [c)]	Uso de acuerdo con la invención
1.5	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]	0,1 [c)]	Uso de acuerdo con la invención
1.6	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]	0,3 [c)]	Uso de acuerdo con la invención
1.7	100 GT	2,0 [a)]		0,3 [d)]	Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.8	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]	0,3 [d)]	Uso de acuerdo con la invención

[a)] vidrio soluble alcalino con un módulo SiO_2 : M_2O de aproximadamente 2,3
[b)] Elkem Microsilica 971 (ácido silícico pirógeno, preparación en un horno de arco eléctrico)
[c)] Hexametafosfato de sodio (empresa Fluka), se agrega como sólido
[d)] Metakorin® TWP 15 (Solución de polifosfato de la empresa Metakorin Wasser-Chemie GmbH)

Tabla 2 Resistencias a la flexión

	Resistencia en caliente [N/cm^2]	Resistencia en frío [N/cm^2]	Después del almacenamiento en estufa climatizada [N/cm^2]	
1.1	70	420	20	Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.2	170	500	400	Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.3	60	410	20	Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.4	160	490	390	Uso de acuerdo con la invención
1.5	170	500	400	Uso de acuerdo con la invención
1.6	150	460	350	Uso de acuerdo con la invención
1.7	80	430	30	Comparación, no está de acuerdo con la invención
1.8	160	450	380	Uso de acuerdo con la invención

2. Resultado

Influencia de la cantidad agregada de dióxido de silicio amorfo y fosfato

Todas las mezclas de materiales de moldeo se prepararon con una cantidad constante de material de moldeo y vidrio soluble. Los ejemplos 1.3 y 1.7 muestran que mediante la mera adición de fosfato no pueden producirse machos que puedan ser almacenados. En los ejemplos 1.2, 1.4, 1.5, 1.6 y 1.7 se produjeron mezclas de materiales de moldeo con óxido de silicio amorfo. Las resistencias en caliente y las resistencias después del almacenamiento en una estufa climatizada son claramente mayores que en los otros ejemplos. Los ejemplos 1.4, 1.5 y 1.8 muestran que la resistencia en caliente y en frío así como la resistencia después del almacenamiento en la estufa climatizada de mezclas de materiales de moldeo que contienen como componente dióxido de silicio amorfo, no sufren influencias negativas por la adición de un componente que contenga fosfato. Esto significa que las barras de prueba producidas con la mezcla de materiales de moldeo también conservan esencialmente su resistencia después de un almacenamiento prolongado. El ejemplo 1.6 indica que a partir de un determinado contenido de fosfato en la mezcla de materiales de moldeo puede esperarse una influencia negativa sobre la resistencia.

Ejemplo 2

1. Medición de la deformación

La deformación bajo la carga térmica se determinó de acuerdo con la prueba de distorsión en caliente BCIRA (Morgan, A. D., Fasham E. W., "The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions, vol. 83, páginas 73 - 80 (1975).

En el caso de la prueba de deformación en caliente BCIRA, que se representa en la figura, una probeta de arena químicamente aglomerada con medidas de 25 x 6 x 114 mm como brazo de soporte se fijó y se calentó desde abajo en el lado plano (G. C. Fountaine, K. B. Horton, "Heißverformung von Cold-Box-Sanden", Giesserei-Praxis, n.º 6, páginas 85-93, 1992). Este calentamiento de un lado conduce a que la probeta se mueva hacia arriba hacia el lado frío como consecuencia de la dilatación térmica del lado caliente. Este movimiento de la probeta se designa "dilatación máxima" en la curva. En la medida que la probeta se caliente en su totalidad empieza el aglutinante a

descomponerse y a pasar al estado termoplástico. Debido a las propiedades termoplásticas de los diferentes sistemas de aglutinante, la carga por el brazo de carga presiona la probeta otra vez hacia abajo. Este movimiento descendente a lo largo de la ordenada en la línea 0 hasta la ruptura se designa "deformación en caliente". El tiempo que transcurre desde el inicio de la dilatación máxima en la curva y la ruptura se designa "tiempo hasta la ruptura" y representa otra magnitud. El movimiento que se presenta en esta disposición de prueba puede observarse de hecho en los moldes y los machos.

La preparación de las mezclas de materiales de moldeo se realizó correspondientemente al procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la diferencia de que las barras de prueba tenían las medidas 25 mm x 6 mm x 114 mm.

Tabla 3 Composición de las mezclas de materiales de moldeo

	Arena de cuarzo H32	Vidrio soluble alcalino	Dióxido de silicio amorfo	Fosfato	
2.1	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]		Comparación, no está de acuerdo con la invención
2.2	100 GT	2,0 [a)]	0,5 [b)]	0,3 [c)]	Comparación, no está de acuerdo con la invención

[a)] vidrio soluble alcalino con un módulo SiO_2 : M_2O de aproximadamente 2,3
[b)] Elkem Microsilica 971 (ácido silícico pirógeno, preparación en un horno de arco eléctrico)
[c)] Hexametafosfato de sodio (empresa Fluka), se agrega como sólido

2. Resultados

Los valores de prueba para la deformación bajo una carga térmica se representan en la figura 2. Sin la adición de fosfato (mezcla de materiales de moldeo 2.1), la probeta se deforma ya después de una carga térmica corta. Las probetas producidas de acuerdo con la mezcla de materiales de moldeo 2.2 muestran por el contrario una estabilidad térmica claramente mejorada. Mediante la adición de fosfato puede retrasarse el tiempo hasta la "deformación en caliente" y con esto el "tiempo hasta la ruptura".

Ejemplo 3

Fabricación de moldes de fundición utilizando cuerpos de moldeo libres de fosfato y que contienen fosfato

Para comprobar que los cuerpos moldeados presentaran una mejor resistencia térmica mostrada en el ejemplo 2, se produjeron machos de acuerdo con las mezclas de materiales de moldeo 2.1 y 2.2. Esos núcleos se probaron en un proceso de vaciado (aleación de aluminio, aproximadamente 735 °C) en lo que respecta a su resistencia térmica. Aquí se mostró que un segmento circular del cuerpo de moldeo en el correspondiente molde de fundición pudo formarse correctamente solo en el caso de la mezcla de materiales de moldeo 2.2 (figura 3b). Sin la adición del componente de fosfato pudieron determinarse deformaciones elípticas en el molde de fundición, representado esquemáticamente en la figura 3a.

De esto se desprende que mediante el uso de acuerdo con la invención de la mezcla de materiales de moldeo puede reducirse la tendencia a la deformación de cuerpos de moldeo durante el proceso de vaciado y con esto puede mejorarse la calidad de vaciado de los correspondientes moldes de fundición.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un molde de fundición para la fundición de metales ligeros obtenido según un procedimiento que comprende las etapas:

- preparar una mezcla de materiales de moldeo;
- moldear la mezcla de materiales de moldeo;
- solidificar la mezcla de materiales de moldeo moldeada calentando la mezcla de materiales de moldeo moldeada, obteniéndose un molde de fundición solidificado, en donde la mezcla de materiales de moldeo comprende al menos:
- un material de moldeo base refractario;
- un aglutinante a base de vidrio soluble;
- una porción de un óxido metálico en partículas, que se selecciona del dióxido de silicio amorfo preparado de manera sintética;

en donde a la mezcla de material de moldeo se le añade una proporción de un compuesto que contiene fósforo, y la proporción del compuesto que contiene fósforo, con respecto al material de moldeo base refractario, se selecciona entre el 0,05 y el 0,5 % en peso, y el compuesto que contiene fósforo es un metafosfato de sodio o un polifosfato de sodio.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el óxido metálico en partículas se selecciona del grupo de ácido silícico de precipitación y ácido silícico pirógeno y/o el óxido metálico en partículas está contenido en una proporción del 2 al 60 % en peso con respecto al aglutinante.

3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el vidrio soluble presenta un módulo SiO_2/M_2O en el intervalo de 1,6 a 4,0, en especial de 2,0 a 3,5, en donde M significa iones sodio y/o iones potasio y/o el vidrio soluble presenta una proporción de sólidos de SiO_2 y M_2O en el intervalo del 30 al 60 % en peso.

4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el aglutinante está contenido en una proporción inferior al 20 % en peso en la mezcla de materiales de moldeo.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de moldeo base contiene al menos una porción de microesferas huecas en donde preferentemente las microesferas huecas son microesferas huecas de silicato de aluminio y/o microesferas huecas de vidrio.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**

- el material de moldeo base contiene al menos una porción de granulado de vidrio, perlas de vidrio y/o cuerpos moldeados cerámicos esféricos; y/o
- el material de moldeo base contiene al menos una porción de mulita, arena de mineral de cromo y/u olivina; y/o
- a la mezcla de materiales de moldeo se le agrega un metal oxidable y un agente oxidante; y/o
- la mezcla de materiales de moldeo contiene una porción de un lubricante en forma de hojuelas, en donde el lubricante en forma de hojuelas se selecciona preferentemente entre grafito, sulfuro de molibdeno, talco y/o pirofilita; y/o
- la mezcla de materiales de moldeo contiene una porción de un aditivo orgánico que a temperatura ambiente es sólido y/o al menos un silano o un siloxano.

7. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla de materiales de moldeo se prepara

- proporcionando el material de moldeo base refractario;
- añadiendo al material de moldeo base refractario ingredientes sólidos, que comprenden al menos el óxido metálico en partículas así como el fosfato, y se mezclan los componentes formando una mezcla seca; y
- los componentes líquidos se agregan a la mezcla seca, comprendiendo los componentes líquidos al menos el vidrio soluble.

8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 7, **caracterizado por que**

- la mezcla de materiales de moldeo se calienta a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C y/o
- para la solidificación se sopla aire caliente a la mezcla de materiales de moldeo moldeada; y/o
- el calentamiento de la mezcla de materiales de moldeo se realiza mediante la aplicación de microondas; y/o
- el molde de fundición es una mazarota.

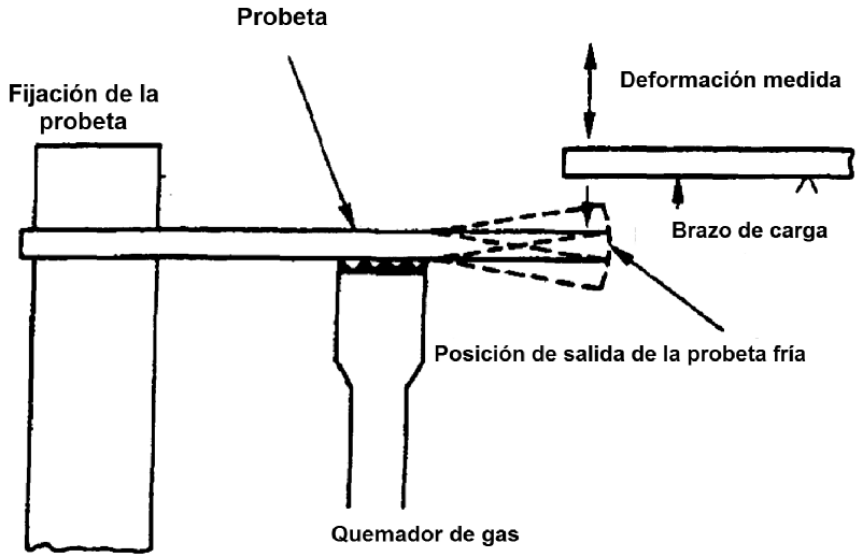


Imagen 4. Principio de la prueba de deformación en caliente BCIRA

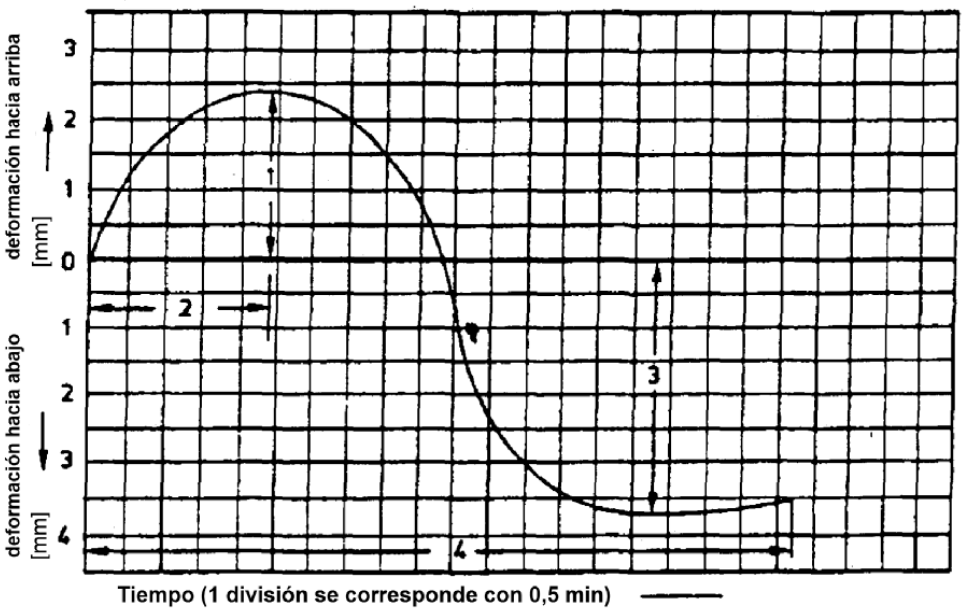


Imagen 5. Descripción de la curva de la prueba BCIRA

1. Dilatación máxima
2. Tiempo al inicio de la deformación
3. Deformación en caliente
4. Tiempo hasta la ruptura

Fig. 1

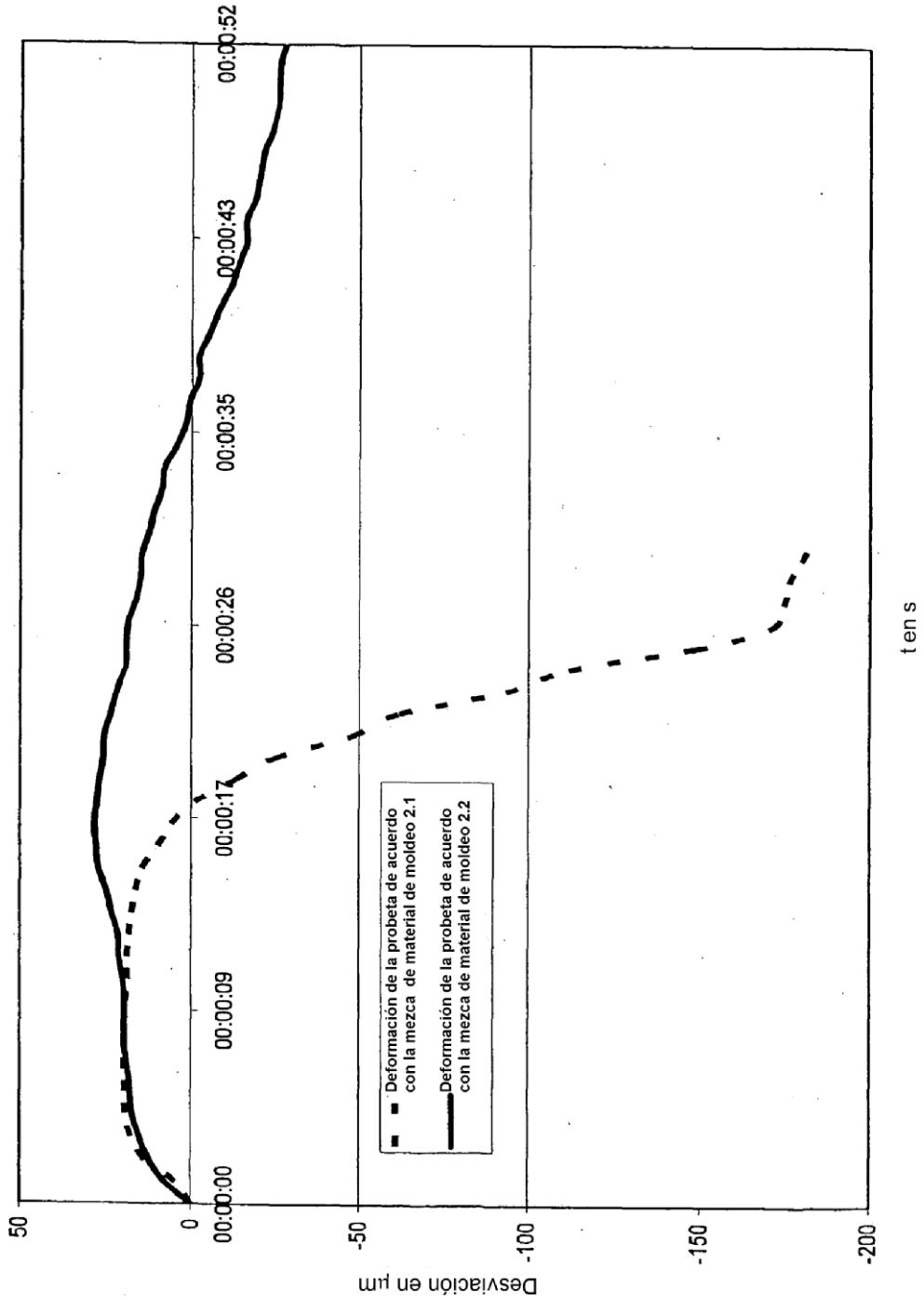

Desviación en µm
50
0
-50
-100
-150
-200
00:00:00
00:00:09
00:00:17
00:00:26
00:00:35
00:00:43
00:00:52
t en s
Deformación de la probeta de acuerdo con la mezca de material de moldeo 2.1
Deformación de la probeta de acuerdo con la mezca de material de moldeo 2.2

Fig. 2

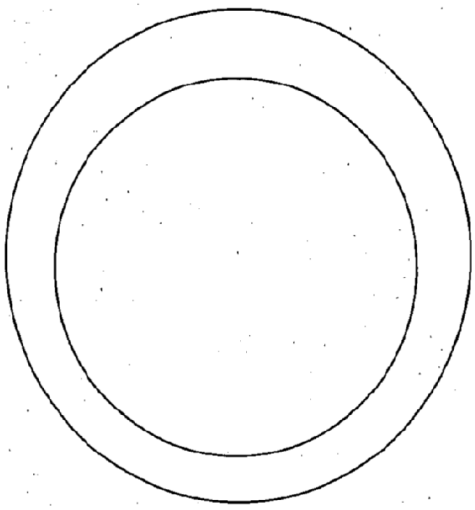


Fig. 3a

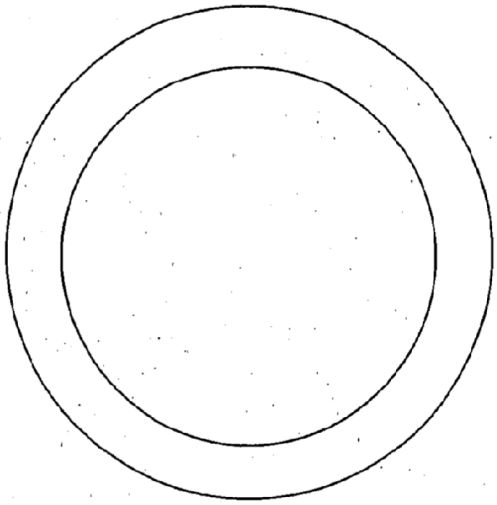


Fig. 3b