

(19)



(11)

EP 2 451 596 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.10.2013 Patentblatt 2013/42

(51) Int Cl.:
B22C 3/00 ^(2006.01) **C09D 5/18** ^(2006.01)
C09K 21/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10717104.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/055306

(22) Anmeldetag: **21.04.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/003637 (13.01.2011 Gazette 2011/02)

(54) **SCHLICHTE ZUR HERSTELLUNG VON FORMÜBERZÜGEN**

MOLD WASH FOR MANUFACTURING MOLD COATINGS

AGENT ANTIADHESIF POUR LA FABRICATION DE COUCHES DANS LES MOULES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
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 SE SI SK SM TR

- **LINKE, Thomas**
30900 Wedemark (DE)
- **SEEGER, Klaus**
30171 Hannover (DE)

(30) Priorität: **09.07.2009 DE 102009032668**

(74) Vertreter: **Eisenführ, Speiser & Partner**
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.2012 Patentblatt 2012/20

(73) Patentinhaber: **Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH**
40549 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 101 116 897 DE-A1-102005 024 207
DE-U1- 9 307 468 JP-A- 2006 306 010
JP-A- 2008 105 082 JP-A- 2009 166 093
US-A1- 2004 108 088

(72) Erfinder:
 • **JATTKE, Andreas**
30457 Hannover (DE)

EP 2 451 596 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 vorliegende Erfindung betrifft eine Schlichte zur Herstellung von Formüberzügen durch Auftrag auf anorganisch oder organisch gebundene Formstoffe in verlorenen Formen bzw. auf Kernen für den Eisen- und Stahlguss.

[0002] Das Gießen in einer verlorenen Form ist ein verbreitetes Verfahren zur Herstellung endkonturnaher Bauteile. Nach dem Guss wird die Form zerstört, und das Gussstück wird entnommen.

[0003] Formen sind Negative, sie enthalten den auszugießenden Hohlraum, der das zu fertigende Gussstück ergibt. Die Innenkonturen des zukünftigen Gussstückes werden durch Kerne gebildet. Bei der Herstellung der Form wird mittels eines Modells des zu fertigenden Gussstückes der Hohlraum in den Formstoff geformt. Innenkonturen werden durch Kerne dargestellt, die in einem separaten Kernkasten geformt werden. Für verlorene Formen und Kerne werden als Formstoffe überwiegend feuerfeste körnige Stoffe wie z.B. gewaschener, klassifizierter Quarzsand verwendet. Weitere Formstoffe sind z.B. Zirkon-, Chromitsande, Schamotten, Olivinsande, feldspathaltige Sande und Andalusitsande. Zur Herstellung der Gießformen werden die Formstoffe mit anorganischen oder organischen Bindemitteln gebunden. Vielfach werden als anorganische Bindemittel Bentonite oder andere Tone verwendet. Die Formstoffe werden verdichtet, um die Festigkeit zu erhöhen. Häufig, insbesondere zur Herstellung von Kernen, werden aushärtende, mit anorganischen oder organischen Kunstharzbindern gebundene Formstoffe verwendet. Die Härtung erfolgt aufgrund einer chemischen Reaktion in einem heißen oder kalten Verfahren. Häufig werden entsprechende Formstoffe zur Härtung auch begast. Auch kann die Härtung des Bindemittels durch Erwärmen des Formstoffes und Austreiben eines Lösungsmittels, welches dann eine Härtung verursacht, erfolgen.

[0004] Üblicherweise werden die Oberflächen der Formen und Kerne mit einer Schlichte beschichtet. Gebrauchsfertige Schichten zur Beschichtung von Formen und Kernen sind Suspensionen von feinkörnigen, feuerfesten bis hochfeuerfesten anorganischen Materialien in einer Trägerflüssigkeit, z.B. Wasser oder einem Lösungsmittel. Die Schlichte wird durch ein geeignetes Auftragsverfahren, beispielsweise Sprühen, Tauchen, Fluten oder Streichen auf die Innenkontur der Gießform oder auf den Kern aufgebracht und dort getrocknet, so dass ein Schlichteüberzug (Schlichtefilm) entsteht. Die Trocknung des Schlichteüberzugs kann durch Zufuhr von Wärme oder Strahlungsenergie, z.B. durch Mikrowellenstrahlung, oder durch Trocknung an der Raumluft erfolgen. Im Falle von lösungsmittelhaltigen Schichten kann die Trocknung auch durch Abbrennen des Lösungsmittels erfolgen.

[0005] Die Schlichteüberzüge sollen u.a. folgende Funktionen erfüllen:

1. Verbesserung der Gussoberfläche bezüglich ihrer Glätte
2. Saubere Trennung zwischen flüssigem Metall und Form
3. Vermeidung von chemischen Reaktionen zwischen Formstoff und Schmelze, dadurch Erleichterung der Trennung zwischen Formstoff und Gussstück
4. Vermeidung von Oberflächenfehlern am Gussstück wie z.B. Gasblasen, Penetrationen, Blattrippen und Schülpen.

[0006] Die vorstehend genannten Funktionen 1 bis 3 werden in der Regel durch Kombinationen verschiedener geeigneter Feuerfeststoffe erfüllt. Als feuerfest werden hier Werkstoffe und Mineralien bezeichnet, die kurzzeitig der Temperaturbelastung beim Abguss durch eine Eisenschmelze widerstehen können, als hochfeuerfest gelten Werkstoffe und Mineralien die kurzfristig der Gießhitze einer Stahlschmelze widerstehen können. Als Feuerfeststoff werden z.B. mineralische Oxide wie Korund, Magnesit, Quarz, Chromit und Olivin, weiterhin Silikate wie Zirkonsilikat, Schamotte, Andalusite, Pyrophyllite, Kaolinit, Glimmer und andere Tonminerale einzeln oder in Kombination eingesetzt. Graphite und Koks werden ebenfalls verwendet. Die Feuerfeststoffe werden in einer Trägerflüssigkeit suspendiert. Als Trägerflüssigkeit können Lösungsmittel wie Ethanol oder Isopropanol dienen, heute wird jedoch zumeist Wasser als Trägerflüssigkeit bevorzugt.

[0007] Weitere Grundstoffe für Schichten sind Suspensionsmittel wie z.B. in Wasser quellbare Tone wie Smectite, Attapulgit oder Sepiolithe oder quellbare organische Verdicker wie z.B. Cellulosederivate oder Polysaccharid. Weiterhin beinhaltet eine Schlichte ein Bindemittel, um die Feuerfeststoffe auf dem Formstoff zu fixieren. In der Regel werden hier Kunstharze oder Kunstharzdispersionen eingesetzt wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Polyvinylacetate und entsprechende Copolymerisate. Auch Naturharze, Dextrine, Stärken und Peptide können als Bindemittel eingesetzt werden. Die vorgenannten quellbaren Tone können ebenfalls die Funktionen des Bindemittels übernehmen.

[0008] Schichten können weitere Additive enthalten, im Fall wässriger Schichten insbesondere Konservierungsmittel sowie rheologisch wirksame Additive und Stellmittel. Rheologisch wirksame Additive und/oder Stellmittel werden eingesetzt, um die für die Verarbeitung gewünschte Fließfähigkeit der Schlichte einzustellen. Im Falle von wässrigen Schichten können zudem Netzmittel eingesetzt werden, um eine bessere Benetzung des Formstoffes zu erzielen. Dem Fachmann sind ionische und nichtionische Netzmittel bekannt. Beispielsweise werden als ionische Netzmittel Diocylsulfosuccinate und als nichtionische Netzmittel Alkindiole bzw. ethoxylierte Alkindiole eingesetzt.

[0009] Aufgrund der Komplexität der heutigen Gussstücke gewinnt insbesondere die Funktion der Schlichteüberzüge zur Vermeidung von Oberflächenfehlern am Gussstück an Bedeutung. Weil die Kerngeometrien immer filigraner und

die Formen immer komplexer werden, steigen die Anforderungen an die Formstoffe und insbesondere die Schichten. Aufgrund der thermischen Ausdehnung des im Formstoff enthaltenen Sandes durch die Gießhitze können anorganisch und insbesondere kunstharzgebundene Formen und Kerne aufreißen, so dass das flüssige Metall in die Form oder den Kern eindringt. Die daraus resultierenden Oberflächenfehler, z.B. Blattrippen, lassen sich nur schwer entfernen.

[0010] Bei der Pyrolyse von kunstharzgebundenen Formstoffen durch die Gießhitze entstehen Gase. Diese können zu Gussfehlern führen. In diesem Zusammenhang können verschiedene Ursachen, die zur Entstehung dieser als Gasfehler bezeichneten Gussfehler führen, unterschieden werden.

[0011] Einerseits können Gasfehler, wie von H.G. Levelink, F.P.M.A. Julien und H.C.J. de Man in Gießerei 67 (1980) 109 beschrieben. durch "exogene" Gase verursacht werden. Diese "exogenen Gase" entstehen hauptsächlich bei der Pyrolyse von organischen Bindemitteln beim Kontakt mit der Metallschmelze in der Form oder dem Kern. Diese Gase erzeugen einen Gasdruck im Formstoff, der, wenn er den metallostatistischen Gegendruck übersteigt, zu Gasfehlern im Gussstück, zumeist in dessen oberem Bereich, führen kann. Diese Gasblasen haben in der Regel eine glatte innere Oberfläche.

[0012] Eine weitere Art von Gasfehlern wird z.B. von Gy. Nandori und J.Pal. Miskolc sowie K. Peukert in Gießerei 83 (1996) 16 beschreiben. Hier handelt es sich um Gasblasen, die mit Schlackestellen vergesellschaftet auftreten. Als Ursache solcher Gas-Schlackefehler sind "exogene", d.h. aus dem Formstoff und Formhohlraum kommende, und "endogene", d.h. aus der Schmelze kommende Gase anzusehen. Diese Gase reagieren teilweise mit der Schmelze, so dass oxidreiche Schlacken entstehen. Diese Schlacken bilden zusammen mit den verbliebenen Gasen Gasfehler. Ein Einflussfaktor für die Bildung dieser Gasfehler ist die Gasdurchlässigkeit des mit dem Schlichteüberzug überzogenen Formstoffes.

[0013] An Stellen, an denen die Oberfläche eines Kernes oder einer Form nicht genügend gegen das Eindringen von Schmelze geschützt ist, entstehen häufig Penetrationen. Diese Fehler müssen aufwändig aus dem Gussstück entfernt werden.

[0014] Während des Gießvorganges kann der Schlichteüberzug vom Kern oder der Form abschülpen, falls sich im Kern ein durch Pyrolyse des Formstoffbinders bedingter hoher Gasdruck aufbaut und die Schlichte aufgrund einer niedrigen Gasdurchlässigkeit diesem Druck einen hohen Widerstand entgegensetzt. Übersteigt dabei der Gasdruck die Haftkräfte des Schlichteüberzugs am Kern oder der Form, so wird die Schlichte abschülpen. Gussfehler durch in der Schmelze aufsteigende Schlichtepartikel sind die Folge.

[0015] Es wurde bereits versucht, Schichten zu entwickeln, die diesen Gussfehlern entgegenwirken. Beispielsweise durch Zusatz plättchenförmiger Schichtsilikate wie zum Beispiel kalzinierte Kaoline, Pyrophyllite, Talkum und Glimmer oder andere Tonminerale zur Schlichte entstehen auf den Formen bzw. Kernen Schlichteüberzüge, die sich bei der Einwirkung von Zugspannungskräften gut verformen lassen. Die einzelnen Plättchen überlappen einander und können so gut Aufrisse überdecken, die aufgrund der thermischen Ausdehnung des Sandes im Formstoff entstehen. Aufgrund ihrer dichten Textur sind Schlichteüberzüge, welche plättchenförmige Schichtsilikate enthalten, allerdings nur wenig gasdurchlässig. Bei der thermischen Zersetzung der Bindemittel des Formstoffes entstehende Gase können also nur schwer diese Schichten passieren, es bilden sich hohe Gasdrücke aus, die zu den oben genannten Gasfehlern und Schülpenfehlern führen können.

[0016] In der Patentanmeldung WO 2007/025769 werden Schichten (dort gemeinsam mit Formstoffmischungen auch als Formmassen bezeichnet) beschrieben, die einen Zusatz von Borosilikatglas in einem Anteil von mindestens 0,001 %, vorzugsweise mindestens 0,005 Gewichts-%, insbesondere mindestens 0,01 Gewichts-% bezogen auf den Feststoffanteil der Schlichte enthalten. Der Anteil des Borosilikatglases wird bevorzugt kleiner als 5 Gewichts-%, insbesondere bevorzugt kleiner als 2 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt innerhalb eines Bereiches von 0,01 bis 1 Gewichts-% gewählt, jeweils bezogen auf den Feststoffanteil der Schlichte. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Borosilikatglas in Form von Mikrohohlkugeln, d.h. Hohlkugelchen mit einem Durchmesser in der Größenordnung von bevorzugt 5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 10 bis 250 µm, deren Schale aus Borosilikatglas aufgebaut ist, eingesetzt. Es wird angenommen, dass das Borosilikatglas unter dem Einfluss der Temperatur des flüssigen Metalls schmilzt und dadurch Hohlräume freigegeben werden, welche die durch die Gießhitze bedingte Volumenausdehnung des Formstoffs ausgleichen können. Bevorzugt wird der Erweichungspunkt des Borosilikatglases im Bereich von weniger als 1500 °C, insbesondere bevorzugt im Bereich von 500 bis 1000 °C eingestellt. Bei Verwendung dieser Schichten soll ein Abplatzen des Schlichteüberzugs unter dem Einfluss des flüssigen Metalls, nur noch äußerst selten eintreten. Außerdem wurde festgestellt, dass sich keine Blattrippen ausbilden sowie eine glatte Gussoberfläche erhalten wird.

[0017] Da gemäß WO2007/025769 ein Aufschmelzen der Hohlkugeln aus Borosilikatglas beabsichtigt ist, weist der Schlichteüberzug nach dem Aufschmelzen der Hohlkugeln Löcher auf, durch die das flüssige Metall an die Oberfläche des Kernes bzw. der Form vordringen kann. Es besteht also die Gefahr von Penetrationsfehlern. Dieses Problem kann auch durch den Einsatz von Borosilikatglaskugeln mit höherem Schmelzpunkt nicht behoben werden, denn Gläser enthalten neben dem Netzwerkbildner Boroxid auch sogenannte Netzwerkmodifizierer wie Natriumoxid und Kaliumoxid, wobei alle drei Verbindungen mit praktisch allen oben genannten Inhaltsstoffen von Schichten (außer Kohlenstoff bzw. Graphit), insbesondere allen plättchenförmigen Tonmineralen und Silikaten niedrig schmelzende Verbindungen bilden.

Außerdem sind Hohlkugeln aus Borosilikatglas mechanisch nur wenig stabil. Daher zerbrechen sie unter der Druckbelastung, die bei der Herstellung von Schichten unvermeidlich auftritt, sehr leicht. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von Hohlkugeln aus Borosilikatglas ist deren starke Alkalität. Diese führt zu einer ungünstigen Veränderung des pH-Werts der Schichten. Deshalb ist gemäß einer Variante der Formmasse aus WO2007/025769 die Zugabe einer Säure oder einer Säurequelle vorgesehen.

[0018] Aus der WO 94/26440 sind Schichten bekannt, die bezogen auf das Gewicht der gebrauchsfertigen Schichte einen Gehalt an anorganischen Hohlkugeln von 1 bis 40 %, vorzugsweise von mindestens 4 %, oder sogar mindestens 10 % aufweisen. Die Hohlkugeln bestehen beispielsweise aus Silikaten insbesondere des Aluminiums, Calciums, Magnesiums und/oder Zirkons, aus Oxiden wie Aluminiumoxid, Quarz, Magnesit, Mullit, Chromit, Zirkonoxid und/oder Titanoxid, aus Boriden, Carbiden und Nitriden wie Siliciumcarbid, Titancarbid, Titanborid, Bornitrid und/oder Borcarbid, oder aus Kohlenstoff. Jedoch können auch Hohlkugeln aus Metall oder Glas verwendet werden. Diese Hohlkugeln sind in mehrfacher Hinsicht wirksam. So wird die dichte Packung der Grundstoffteilchen in der Schichte, die als Hauptursache für die geringe Gasdurchlässigkeit angesehen werden kann, durch die Kügelchen aufgelockert und gasdurchlässiger gemacht. Es wird außerdem angenommen, dass zu Beginn des Gießvorgangs die isolierenden Eigenschaften der Hohlkugeln sowie der gasdurchlässigen Schlichteüberzüge einen verzögerten Wärmedurchgang durch die Schichte in den Formstoff bewirken. Später schmelzen die Hohlkugeln in der Gießhitze und/oder zerbrechen unter dem Gießdruck, wodurch im Schlichteüberzug zahlreiche Mikro-Fehlstellen entstehen, so dass die Gasdurchlässigkeit des Schlichteüberzugs erhöht wird.

[0019] Auch hier besteht aufgrund der großen Menge an schmelzenden Hohlkugeln die Möglichkeit, dass sich bei ungünstiger Überlappung einzelner Hohlkugeln im Schlichteüberzug Löcher bilden können, so dass das Gussstück Penetrationsfehler aufweisen kann.

[0020] Aufgrund der oben dargelegten Probleme erscheint es vorteilhaft, anstelle von Hohlkugeln aus Glas anorganische Hohlkörper aus Materialien, die eine ähnliche oder gleichartige Zusammensetzung wie die o.g. ebenfalls in der Schichte enthaltenen Feuerfeststoffe, insbesondere die plättchenförmigen Feuerfeststoffe aufweisen und/oder die nur sehr langsam mit den in der Schichte enthaltenen Feuerfeststoffen reagieren. Dazu sollten die anorganischen Hohlkörper eine hohe Erweichungstemperatur haben, so dass sie beim Gießprozess nicht schmelzen, sowie eine höhere mechanische Stabilität als Hohlkugeln aus Glas. Des Weiteren ist es wünschenswert, den Bedarf an Hohlkugeln zu vermindern, ohne eine erhöhte Häufigkeit an Gussfehlern hinnehmen zu müssen.

[0021] Diese Aufgaben werden gelöst durch eine gebrauchsfertige Schichte zur Herstellung von Formüberzügen durch Auftrag auf anorganisch oder organisch gebundene Formstoffe in verlorenen Formen bzw. auf Kernen für den Eisen- und Stahlgussguss, welche einen gewichtsbezogenen Anteil von 0,001 % bis 0,99 % an anorganischen Hohlkörpern enthält, wobei die anorganischen Hohlkörper teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen.

[0022] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bezogen auf das Gesamtgewicht der gebrauchsfertigen Schichte bereits ein Zusatz von weniger als 1 % an anorganischen Hohlkörpern, die teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen ausreicht, um die Bildung von Gasfehlern, Penetrationen und Blattrippen zu vermindern. Insbesondere werden solche Gasfehler, die in Zusammenhang mit oxidreichen Schlacken auftreten, verringert. Dies war aufgrund der Offenbarung in WO 94/26440 keinesfalls zu erwarten. In den dort angegebenen Ausführungsbeispielen wurden nur Schichten mit einem gewichtsbezogenen Gehalt an Hohlkugeln aus Aluminiumsilikat von mindestens 4 % der gebrauchsfertigen Schichte, also dem Vierfachen des dort angegebenen unteren Grenzwerts von 1 % getestet. Aus dem Vergleich der Ausführungsbeispiele der WO 94/26440 mit Anteilen von 0 sowie 4, 5 und 10 % Hohlkugeln aus Aluminiumsilikat in der gebrauchsfertigen Schichte ist zudem klar ersichtlich, dass die Gasdurchlässigkeit mit dem Anteil der Hohlkugeln ansteigt, d.h. der vorteilhafte Effekt der Hohlkugeln scheint um so höher, je größer der Anteil an Hohlkugeln in der gebrauchsfertigen Schichte ist.

[0023] Unter gebrauchsfertiger Schichte wird verstanden, dass die Grundmasse der Schichte soweit mit einer Trägerflüssigkeit, z.B. Wasser, verdünnt worden ist, dass eine zum Beschichten von Formen bzw. Kernen mittels einer der o.g. Techniken in der gewünschten Schichtdicke geeignete Suspension vorliegt. Dazu werden die Schichten mit einer Trägerflüssigkeit, z.B. Wasser auf eine geeignete Viskosität verdünnt. Im Falle des Tauchauftrages werden die Schichten zur Erzielung der gewünschten Schichtdicke des Schlichteüberzugs von z.B. 0,1 bis 0,6 mm typischerweise auf Viskositäten von 11,5 sek. bis 16 sek. gemessen im 4 mm Tauchauslaufbecher in Anlehnung zur DIN 23211 verdünnt. Bei anderen Auftragsverfahren sind entsprechend andere Viskositäten zu wählen. Die Ermittlung geeigneter Viskositäten und Schichtdicken gehört zu den Fertigkeiten des Fachmanns.

[0024] Die anorganischen Materialien, aus denen die anorganischen Hohlkörper gebildet sind, zeichnen sich durch das Vorhandensein mittels Röntgenbeugungsanalyse nachweisbarer kristalliner Strukturen aus. D.h. in den Materialien der Hohlkörper liegen Bereiche mit dreidimensional-periodischer Ordnung vor, deren Ausdehnung größer als die Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung (ca. 10 nm) ist, so dass bei der Röntgenbeugungsanalyse scharfe Reflexe beobachtet werden. Bevorzugt beträgt der kristalline Anteil 5 Gewichts-% oder mehr, besonders bevorzugt 20 Gewichts-% oder mehr. Dagegen ist das Material der aus WO 2007/025769 bekannten Hohlkugeln aus Borosilikatglas nichtkristallin, denn Glas ist eine unterkühlte Schmelze, d.h. es befindet sich im amorphen Zustand.

[0025] Bevorzugt besitzen die anorganischen Hohlkörper einen Erweichungspunkt von 1000 °C oder höher, bevorzugt 1100 °C oder höher, bestimmt mit einem Erhitzungsmikroskop. Besonders bevorzugt sind anorganische Hohlkörper mit einem Erweichungspunkt zwischen 1200 °C und 1450 °C, bestimmt mit einem Erhitzungsmikroskop. Die Bestimmung des Erweichungspunkts und des Schmelzpunkts von Keramiken in einem Erhitzungsmikroskop beruht auf der Messung der Projektionsfläche einer zylindrischen Probe und deren Änderung mit der Temperatur. Der Erweichungspunkt ist die Temperatur, bei der die ersten erkennbaren Schmelzerscheinungen auftreten, die sich durch Glätten rauer Oberflächen und Beginn einer Kantenabrundung zeigen. Der Halbkugel- oder Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der die Probe durch Bildung von Schmelzphasen zu einer Halbkugel verformt ist.

[0026] Die anorganischen Hohlkörper der erfindungsgemäßen Schlichte, die teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen, enthalten keine Boroxide, die als Netzwerkbildner für Gläser wirken, und somit auch kein Borosilikatglas. Als Netzwerkmodifizierende Verbindungen wie Natriumoxid und Kaliumoxid, die auch als Flussmittel wirken und die Schmelztemperatur herabsetzen, sind allenfalls als Verunreinigungen enthalten. Daher ist in den erfindungsgemäßen Schlichten die Bildung niedrig schmelzender Verbindungen durch Reaktion der Netzwerkmodifizierer und Flussmittel Natriumoxid und Kaliumoxid und des Netzwerkbildners Boroxid mit in der Schlichte üblicherweise enthaltenen plättchenförmigen Tonmineralien und Silikaten unterdrückt. Bevorzugt ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden anorganischen Hohlkörpern der Gehalt an den als Flussmittel und Netzwerkmodifizierer wirkenden Verbindungen Natriumoxid und/oder Kaliumoxid vorzugsweise kleiner als 4 Gewichts-%.

[0027] Die anorganischen Hohlkörper bestehen beispielsweise aus Silikaten, vorzugsweise des Aluminiums, Calciums, Magnesiums oder des Zirkons, oder aus Oxiden, vorzugsweise Aluminiumoxid, Quarz, Mullit, Chromit, Zirkonoxid und Titanoxid, oder aus Carbiden, vorzugsweise Siliciumcarbid oder Borcarbid oder aus Nitriden, vorzugsweise Bornitrid oder Mischungen dieser Materialien, oder es werden Mischungen von anorganischen Hohlkörpern aus diesen Materialien eingesetzt.

[0028] Unter Hohlkörpern werden ohne Beschränkung auf die Kugelgestalt beliebig geformte dreidimensionale Gebilde verstanden, die im Inneren einen Hohlraum aufweisen, der 15 % oder mehr, bevorzugt 40% oder mehr, besonders bevorzugt 70 % oder mehr des Volumens des dreidimensionalen Gebildes einnimmt. Dieser Hohlraum kann von einer Schale aus anorganischem Material vollständig umschlossen sein, wie im Falle von Hohlkugeln, oder unvollständig umschlossen sein, wie beispielsweise im Falle einer an den Enden offenen Röhre.

[0029] Bevorzugt sind diese anorganischen Hohlkörper Hohlkugeln mit einem Durchmesser von weniger als 400 µm, bevorzugt 10 bis 300 µm, besonders bevorzugt 10 bis 150 µm.

[0030] Die anorganischen Hohlkörper zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus, so dass sie der Druckbelastung, die bei der Herstellung von Schlichten unvermeidlich auftritt, widerstehen können. Die erfindungsgemäß zu verwendenden anorganischen Hohlkörper verfügen hierzu vorzugsweise über Druckfestigkeiten von 10 MPa oder höher, vorzugsweise von 25 MPa oder höher. Die Druckfestigkeit von Hohlkörpern aus Glas ist in der Regel niedriger als 10 MPa. So haben die in den Ausführungsbeispielen der WO2007/025769 verwendeten Mikrohohlkugeln eine Druckfestigkeit von nur 4 MPa. Die Druckfestigkeiten können in einem isostatischen Drucktest in Anlehnung an die ASTM D3102-72 bestimmt werden.

[0031] Weiterhin bevorzugt sind anorganische Hohlkörper, insbesondere Hohlkugeln, mit einem Außendurchmesser von 10 bis 150 µm.

[0032] Auch bevorzugt sind anorganische Hohlkörper, insbesondere Hohlkugeln, mit einer Mohs-Härte von 5 bis 6.

[0033] Zudem bevorzugt sind Hohlkörper, insbesondere Hohlkugeln mit einer Druckfestigkeit von 25 MPa oder mehr.

[0034] Ebenfalls bevorzugt sind anorganische Hohlkörper, insbesondere Hohlkugeln, mit einem Hohlraum, der 70% oder mehr des Gesamtvolumens des Hohlkörpers bzw. der Hohlkugel einnimmt.

[0035] Einzelne oder sämtliche der bevorzugten Eigenschaften der anorganischen Hohlkörper werden vorzugsweise in Kombination miteinander verwirklicht.

[0036] Besonders bevorzugt sind in den erfindungsgemäßen Schlichten einzelne, die Mehrzahl oder sämtliche der eingesetzten anorganischen Hohlkörper anorganische Hohlkugeln, die sich bei der Verbrennung von Kohle in Kraftwerken als Teil der Flugasche (fly ash) bilden. Diese Hohlkugeln werden dabei aus dem Rauchgasstrom abgeschieden und sind unter der Bezeichnung Cenosphären (Cenosphaeres CAS Nr.: 93924- 19- 7) beschrieben. Bevorzugt weisen diese anorganischen Hohlkugeln folgende Eigenschaften auf:

- einem Außendurchmesser im Bereich von 10 bis 150 µm,
- einem Hohlraum, der 70 % oder mehr des Gesamtvolumens der Hohlkugel einnimmt;
- einem Erweichungspunkt von 1200 °C bis 1450 °C eine Mohs-Härte von 5 bis 6 und
- eine Druckfestigkeit von 25 MPa oder höher.

[0037] Da derartige Hohlkugeln jedoch nur begrenzt verfügbar sind, stellt der geringe Gehalt der erfindungsgemäßen Schlichten an derartigen anorganischen Hohlkörpern einen Vorteil gegenüber dem Stand der Technik gemäß WO 94/26440 dar.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Schlichte werden anorganische Hohlkörper aus Kohlenstoff eingesetzt, vorzugsweise Nano-Hohlkörper aus Kohlenstoff, beispielsweise Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nanotubes) oder/und Fullerene. Es können auch Mischungen von anorganischen Hohlkörpern aus Kohlenstoff und anorganischen Hohlkörpern aus einem oder mehreren der anderen vorstehend genannten Materialien eingesetzt werden.

[0039] Eine erfindungsgemäße gebrauchsfertige Schlichte enthält

(a) anorganische Hohlkörper, die teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen, sowie vorzugsweise

(b) ein oder mehrere feuerfeste oder hochfeuerfeste Materialien, die keine Hohlkörper sind wie unter (a) definiert,

(c) eine oder mehrere Trägerflüssigkeiten wie z.B. Wasser,

(d) ein oder mehrere Suspensionsmittel wie z.B. in Wasser quellbare Tonminerale,

(e) ein oder mehrere Biozide,

(f) gegebenenfalls ein oder mehrere Netzmittel,

(g) gegebenenfalls ein oder mehrere Stellmittel oder/und rheologische Additive,

(h) gegebenenfalls ein oder mehrere Bindemittel.

[0040] Für die Zwecke der Berechnung der Zusammensetzung der Schlichte werden solche Substanzen, die mehr als einer der Komponenten (a) bis (h) zugerechnet werden können, der jeweils erstgenannten dieser Komponenten zuzurechnen sind.

[0041] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Schlichte zur Herstellung eines Überzugs auf einer Form bzw. einem Kern zur Verwendung in der Gießerei.

[0042] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Form bzw. einen Kern für den Eisen- und Stahlguss, wobei die Form bzw. der Kern auf der dem Gießmetall zugewandten Oberfläche einen Schlichteüberzug umfassend das Trocknungsprodukt einer erfindungsgemäßen Schlichte aufweist, wobei die Dicke des Schlichteüberzugs 0,05 mm oder mehr, vorzugsweise 0,15 mm oder mehr und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,6 mm beträgt, sowie die Verwendung einer derartigen Form bzw. eines derartigen Kernes zur Herstellung eines Eisen- oder Stahlgussstückes.

[0043] Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Konzentrat zur Herstellung einer gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Schlichte, wobei das Konzentrat bezogen auf sein Gesamtgewicht die folgende Zusammensetzung hat:

(a) 0,0011 bis 3,5 % an anorganischen Hohlkörpern, die teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen, (b) 20 bis 75 % an einem oder mehreren feuerfesten oder hochfeuerfesten Materialien, die keine Hohlkörper sind wie unter (a) definiert,

(c) 15 bis 80 % an einer oder mehreren Trägerflüssigkeiten, z.B. Wasser,

(d) 0,1 bis 10 % an einem oder mehreren Suspensionsmitteln wie z.B. in Wasser quellbare Tonminerale,

(e) 0,01 bis 0,6 % an einem oder mehreren Bioziden,

(f) 0 bis 4 % an einem oder mehreren Netzmitteln,

(g) 0 bis 2 % an einem oder mehreren Stellmitteln und/oder rheologische Additiven,

(h) 0 bis 2 % an einem oder mehreren Bindemitteln.

[0044] Für die Zwecke der Berechnung der Zusammensetzung des Konzentrats werden solche Substanzen, die mehr als einer der Komponenten (a) bis (h) zugerechnet werden können, der jeweils erstgenannten dieser Komponenten zuzurechnen sind.

[0045] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Schlichte aus einem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Konzentrat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Her- oder Bereitstellen eines Konzentrates wie oben beschrieben,
- Mischen des Konzentrates mit Wasser oder einer anderen Trägerflüssigkeit in einem solchen Mischungsverhältnis, dass eine gebrauchsfertige erfindungsgemäße Schlichte erhalten wird.

[0046] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung eines Schlichteüberzugs auf einem Formkörper oder Kern, umfassend die Schritte:

- Her- oder Bereitstellen eines zu beschichtenden Formkörpers oder Kerns,
- Bereitstellen einer gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Schlichte oder Herstellen einer solchen Schlichte nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren,
- Auftragen der gebrauchsfertigen Schlichte auf den Kern oder den Formkörper, so dass ein Schlichteüberzug entsteht mit einer Dicke von 0,05 mm oder mehr, vorzugsweise von 0,15 mm oder mehr und besonders bevorzugt von 0,25

mm bis 0,6 mm.

[0047] Die erfindungsgemäßen Schichten werden beispielsweise durch Tauchen, Fluten, Sprühen oder Streichen auf die verlorenen Formen bzw. Kerne aufgetragen und anschließend vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Mikrowellenstrahlung getrocknet, so dass auf den Formen bzw. Kernen Schlichteüberzüge ausgebildet werden.

Ausführungsbeispiele

[0048] Eine Schlichte mit der in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzung wird durch Mischen der Komponenten mit einem Rührer und anschließendem Aufschließen durch 10 Minuten andauerndes Scheren mit einem hochtourig drehenden Dissolver hergestellt. Entsprechende Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und z.B. in der Patentanmeldung WO 94/26440 beschrieben.

Tabelle 1

Stoff	Schlichte Grundansatz [Anteil in Gew. %]
Wasser	53
Aluminiumsilikat Feuerfeststoff	15
Tonmineral	5,8
Glimmer	18
Eisenoxid	1
Graphit	5
Dextrin	0,5
Stellmittel	0,5
Konservierungsmittel	0,3
Entschäumer	0,5
Netzmittel	0,4
Summe	100

[0049] Aus diesem Grundansatz wurden die Schichten A, B, C, D und E, deren Zusammensetzungen unten in Tabelle 2 angegeben sind, durch Mischen mit einer Dissolverscheibe hergestellt und mit Wasser wie angegeben verdünnt, so dass gebrauchsfertige Schichten erhalten werden.

[0050] Die Schichten wurden durch Tauchen auf im Cold Box-Verfahren hergestellte Kerne aufgetragen. Die erzielten Schichtdicken der Schlichteüberzüge lagen bei 0,5 mm im nassen abgematteten Zustand. Anschließend wurden die Kerne im Trockenofen bei 150 °C 30 Minuten getrocknet. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit den so hergestellten geschlichteten Kernen durchgeführt (siehe Tabelle 2). Es zeigt sich, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Schichten an den Gussstücken weniger Blattrippen und Verzerrungen gebildet werden als bei Verwendung einer Schlichte gemäß dem Stand der Technik mit höherem Anteil an anorganischen Hohlkörpern.

Tabelle 2

Stoff	Schlichte A (Vergleich) Anteil [Gew. %]	Schlichte B Anteil [Gew. %]	Schlichte C Anteil [Gew. %]	Schlichte D (Vergleich) Anteil [Gew. %]	Schlichte E (Vergleich) Anteil [Gew. %]
Grundansatz	99,5	99,5	99,5	97,0	97,0
Wasser	0,5	0,4	-	1,7	-
Keramische Hohlkugeln (Cenosphären CAS-Nr. 93924- 19- 7)	-	0,1	0,5	1,3	3,0

EP 2 451 596 B1

(fortgesetzt)

Stoff	Schlichte A (Vergleich) Anteil [Gew. %]	Schlichte B Anteil [Gew. %]	Schlichte C Anteil [Gew. %]	Schlichte D (Vergleich) Anteil [Gew. %]	Schlichte E (Vergleich) Anteil [Gew. %]
Summe	100	100	100	100	100
Verdünnung zur Einstellung des gebrauchsfertigen Verarbeitungszustandes	1000g Schlichte + 370ml Wasser	1000g Schlichte + 380ml Wasser	1000g Schlichte + 380ml Wasser	1000g Schlichte + 340ml Wasser	1000g Schlichte + 360ml Wasser
Erzielte Schichtdicke auf dem Kern* (im abgematteten Zustand)	0,5mm	0,5mm	0,5mm	0,5mm	0,5mm
Blattrippenausbildung Gussversuch 1		Keine Blattrippen	Keine Blattrippen	Keine Blattrippen	Keine Blattrippen
Penetrationen Gussversuch 2		Keine Penetrationen	Keine Penetrationen	Leichte Penetrationen	Leichte Penetrationen
*Kern hergestellt nach dem Cold Box Polyurethanverfahren: 70 Gewichtsteile Quarzsand, 30 Gewichtsteile Chromitsand, 1,8 Gewichtsteile Harzkomponenten, Katalysator tertiäres Amin.					

[0051] Figur 1 zeigt die Resultate von Messungen des Gasdrucks als Funktion der Zeit in je einem mit der o.g. Schlichte A, B, C, D, bzw. E beschichteten Kern. Die Messmethode zur Bestimmung des Gasdruckes in Kernen wurde von H.G. Levelink, F.P.M.A. Julien und H.C. J. de Man in Gießerei 67 (1980) 109 beschrieben. Die Versuchstemperatur beträgt 1445 °C. Die Zusammensetzung der Kerne ist wie folgt:

- 50 Gewichtsteile feldspathaltiger Sand
- 50 Gewichtsteile Quarzsand
- 1,8 Gewichtsteile Harzkomponenten

[0052] Überraschend zeigte es sich, dass mit den erfindungsgemäßen Schichten B und C nach dem Trocknen Schlichteüberzüge auf Kernen und Formen erhalten werden, die trotz eines höheren Gasdruckes im Formstoff als im Vergleichsversuch mit Schlichte E die Bildung von Gasfehlern vermindern.

[0053] Wie aus Figur 1 ersichtlich, ist bei Abwesenheit der anorganischen Hohlkörper in der Schlichte (Vergleichsversuch mit Schlichte A) der Gasdruck im Formstoff deutlich höher. Daraus folgt, dass bereits der im Vergleich zum Stand der Technik (Vergleichsbeispiel E) geringe Anteil an anorganischen Hohlkörpern in den erfindungsgemäßen Schichten ausreicht, um den Gasdruck soweit zu verringern, dass an den Gussstücken kaum Gasfehler beobachtet werden. Insbesondere zeigt es sich in der Praxis, dass solche Gasfehler, die mit oxidreichen Schlacken vergesellschaftet auftreten, stark vermindert vorkommen. Schichten mit höheren Anteilen an Hohlkugeln wirken hingegen aufgrund ihrer hohen Gasdurchlässigkeit, vorwiegend gegen exogene Gasblasen.

[0054] Die Tests mit den Schichten der Beispiele B und C zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Schichten mindestens vergleichbare Vorteile wie mit den Schichten gemäß WO 2007/025769 erzielt werden, d.h. die Bildung von Blattrippen wurde vermindert und ein Abplatzen des Schlichteüberzugs verhindert. Darüber hinaus wurde die Bildung von Penetrationen vermindert bzw. unterbunden.

[0055] Mit einer Schlichte gemäß Beispiel C wurden Kerne für die Fertigung von Motorteilen, die nach dem Cold box Verfahren gefertigt wurden, überzogen. Bei einem Fertigungslos von 500 Stück wurden keine exogenen Gasfehler und insbesondere auch keine Gasfehler, die mit Schlacken vergesellschaftet waren, beobachtet.

Patentansprüche

1. Gebrauchsfertige Schlichte zur Herstellung von Formüberzügen auf verlorenen Formen bzw. auf Kernen für den Eisen- und Stahlguss, wobei die Schlichte einen gewichtsbezogenen Anteil von 0,001 % bis 0,99 % an anorganischen Hohlkörpern enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass**

EP 2 451 596 B1

die anorganischen Hohlkörper teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen.

2. Schlichte gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die besagten anorganischen Hohlkörper einen Erweichungspunkt von 1000 °C oder höher, bevorzugt 1100 °C oder höher, besonders bevorzugt einen Erweichungspunkt zwischen 1200 °C und 1450 °C haben.

3. Schlichte gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

die besagten anorganischen Hohlkörper aus

- Silikaten, vorzugsweise des Aluminiums, Calciums, Magnesiums oder des Zirkons, oder aus
 - Oxiden, vorzugsweise Aluminiumoxid, Quarz, Mullit, Chromit, Zirkonoxid oder Titanoxid, oder aus
 - Carbiden, vorzugsweise Siliciumcarbid oder Borcarbid, oder aus
 - Nitriden, vorzugsweise Bornitrid, oder aus
 - Mischungen dieser Materialien
- bestehen
oder
Mischungen von anorganischen Hohlkörpern aus diesen Materialien sind.

4. Schlichte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die besagten anorganischen Hohlkörper Hohlkugeln mit einem Durchmesser von weniger als 400 µm, bevorzugt 10 bis 300 µm, besonders bevorzugt 10 bis 150 µm sind, bevorzugt Hohlkugeln mit einem Außendurchmesser von 10 bis 150 µm.

5. Schlichte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die besagten anorganischen Hohlkörper dreidimensionale Gebilde sind, vorzugsweise Hohlkugeln, die einen Hohlraum aufweisen, der 15 % oder mehr, bevorzugt 40% oder mehr, besonders bevorzugt 70 % oder mehr des Volumens des dreidimensionalen Gebildes einnimmt.

6. Schlichte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die besagten anorganischen Hohlkörper Druckfestigkeiten von 10 MPa oder höher, vorzugsweise von 25 MPa oder höher, und/oder eine Mohs-Härte von 5 bis 6 aufweisen.

7. Schlichte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass einzelne, die Mehrzahl oder sämtliche der besagten anorganischen Hohlkörper Hohlkugeln sind mit

- einem Außendurchmesser im Bereich von 10 bis 150 µm,
- einem Hohlraum, der 70 oder mehr % des Gesamtvolumens der Hohlkugel einnimmt,
- einem Erweichungspunkt von 1200 °C bis 1450 °C
- einer Mohs-Härte von 5 bis 6 und
- einer Druckfestigkeit von 25 MPa oder höher.

8. Schlichte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die besagten anorganischen Hohlkörper Hohlkugeln entsprechend der CAS-Nr. 93924-19-7 (Cenosheres) sind, die sich bei der Verbrennung von Kohle in Kraftwerken als Teil der Flugasche (fly ash) bilden und aus dem Rauchgasstrom abgeschieden werden.

9. Schlichte gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die besagten anorganischen Hohlkörper aus Kohlenstoff bestehen oder Mischungen von anorganischen Hohlkörpern aus Kohlenstoff und anorganischen Hohlkörpern aus einem oder mehreren der Materialien gemäß Anspruch 2 sind, wobei die besagten anorganischen Hohlkörper aus Kohlenstoff bevorzugt Nano-Hohlkörper aus Kohlenstoff, beispielsweise Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nanotubes) oder/und Fullerene umfassen.

10. Verwendung einer Schlichte nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Überzugs auf einer Form bzw.

einem Kern zur Verwendung in der Gießerei.

11. Form oder Kern für den Eisen- und Stahlguss, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Form oder der Kern auf der dem Gießmetall zugewandten Oberfläche einen Schlichteüberzug umfassend das Trocknungsprodukt einer Schlichte wie in den Ansprüchen 1 bis 9 definiert aufweist, wobei die Dicke des Schlichteüberzugs 0,05 mm oder mehr, vorzugsweise 0,15 mm oder mehr und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,6 mm beträgt.

12. Verwendung einer Form oder eines Kernes gemäß Anspruch 11 zur Herstellung eines Eisen- oder Stahlgussstückes.

13. Konzentrat zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Schlichte gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, wobei das Konzentrat bezogen auf sein Gesamtgewicht die folgende Zusammensetzung hat:

(a) 0,0011 bis 3,5 % an anorganischen Hohlkörpern, die teilweise oder vollständig aus kristallinem Material bestehen

(b) 20 bis 75 % an einem oder mehreren feuerfesten oder hochfeuerfesten Materialien, die keine Hohlkörper sind wie unter (a) definiert

(c) 15 bis 80 % an einer oder mehreren Trägerflüssigkeiten, z.B. Wasser.

(d) 0,1 bis 10 % an einem oder mehreren Suspensionsmitteln wie z.B. in Wasser quellbare Tonminerale

(e) 0,01 bis 0,6 % an einem oder mehreren Bioziden

(f) 0 bis 4 % an einem oder mehreren Netzmitteln

(g) 0 bis 2 % an einem oder mehreren Stellmitteln und/oder rheologische Additiven

(h) 0 bis 2 % an einem oder mehreren Bindemitteln

14. Verfahren zur Herstellung einer Schlichte aus dem Konzentrat gemäß Anspruch 13 umfassend die Schritte

- Her- oder Bereitstellen eines Konzentrates wie in Anspruch 13 definiert,

- Mischen des Konzentrates mit Wasser oder einer anderen Trägerflüssigkeit in einem solchen Mischungsverhältnis, dass eine gebrauchsfertige Schlichte nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten wird,

15. Verfahren zur Herstellung eines Schlichteüberzugs auf einem Formkörper oder Kern, umfassend die Schritte:

- Her- oder Bereitstellen eines zu beschichtenden Formkörpers oder Kernes,

- Bereitstellen einer gebrauchsfertigen Schlichte wie in den Ansprüchen 1 bis 9 definiert oder Herstellen einer solchen Schlichte nach dem Verfahren gemäß Anspruch 14,

- Auftragen der gebrauchsfertigen Schlichte auf den Kern oder den Formkörper, so dass ein Schlichteüberzug entsteht mit einer Dicke von 0,05 mm oder höher, vorzugsweise von 0,15 mm oder höher und besonders bevorzugt von 0,25 mm bis 0,6 mm.

Claims

1. Ready-to-use wash for producing mould coatings on lost moulds or on cores for iron and steel casting, wherein the wash contains a proportion by weight of 0.001 % to 0.99 % of inorganic hollow bodies, **characterised in that** the inorganic hollow bodies consist partly or completely of crystalline material.

2. Wash according to claim 1, **characterised in that** said inorganic hollow bodies have a softening point of 1,000 °C or higher, preferably 1,100 °C or higher, particularly preferably a softening point between 1,200 °C and 1,450 °C.

3. Wash according to claim 1 or 2, **characterised in that** said inorganic hollow bodies consist of

- silicates, preferably of aluminium, calcium, magnesium or zirconium, or of

- oxides, preferably aluminium oxide, quartz, mullite, chromite, zirconium oxide or titanium oxide, or of

- carbides, preferably silicon carbide or boron carbide, or of

- nitrides, preferably boron nitride, or of

- mixtures of these materials

or

are mixtures of inorganic hollow bodies made of these materials.

- 5
4. Wash according to any one of the preceding claims, **characterised in that** said inorganic hollow bodies are hollow balls with a diameter of less than 400 μm , preferably 10 to 300 μm , particularly preferably 10 to 150 μm , preferably hollow balls with an external diameter of 10 to 150 μm .
- 10
5. Wash according to any one of the preceding claims, **characterised in that** said inorganic hollow bodies are three-dimensional structures, preferably hollow balls, which have a cavity, which takes up 15 % or more, preferably 40 % or more, particularly preferably 70 % or more of the volume of the three-dimensional structure.
- 15
6. Wash according to any one of the preceding claims, **characterised in that** said inorganic hollow bodies have compressive strengths of 10 MPa or higher, preferably of 25 MPa or higher and/or have a hardness of 5 to 6 on the Mohs scale.
- 20
7. Wash according to any one of the preceding claims, **characterised in that** individual hollow bodies, the majority thereof or all said inorganic hollow bodies are hollow balls with
- an external diameter in the range from 10 to 150 μm ,
 - a cavity, which takes up 70 or more % of the total volume of the hollow balls,
 - a softening point of 1,200 °C to 1,450 °C
 - a hardness of 5 to 6 on the Mohs scale and
 - a compressive strength of 25 MPa or higher.
- 25
8. Wash according to any one of the preceding claims, **characterised in that** said inorganic hollow bodies are hollow balls corresponding to CAS- No. 93924- 19- 7 (cenospheres), which form during the combustion of coal at power stations as part of the fly ash and are separated from the exhaust gas flow.
- 30
9. Wash according to claim 1, **characterised in that** said inorganic hollow bodies consist of carbon or are mixtures of inorganic hollow bodies made of carbon and inorganic hollow bodies made of one or more of the materials according to claim 2, wherein said inorganic hollow bodies made of carbon preferably comprising nano hollow bodies made of carbon, for example carbon nanotubes or/and fullerenes.
- 35
10. Use of a wash according to any one of claims 1 to 9 for producing a coating on a mould or a core for use in casting.
- 40
11. Mould or core for iron and steel casting, **characterised in that** the mould or core on the surface facing the casting metal has a wash coating comprising the drying product of a wash as defined in claims 1 to 9, wherein the thickness of the wash coating is 0.05 mm or more, preferably 0.15 mm or more and particularly preferably 0.25 to 0.6 mm.
- 45
12. Use of a mould or a core according to claim 11 for producing an iron or steel casting.
- 50
13. Concentrate for producing a ready-to-use wash according to claims 1 to 9, wherein the concentrate based on its total weight has the following composition:
- (a) 0.0011 to 3.5 % of inorganic hollow bodies, which partially or completely consist of crystalline material
 - (b) 20 to 75 % of one or more refractory or highly refractory materials, which are not hollow bodies as defined under (a)
 - (c) 15 to 80 % of one or more carrier liquids, for example water
 - (d) 0.1 to 10 % of one or more suspension agents such as, for example, clay minerals that are swellable in water
 - (e) 0.01 to 0.6 % of one or more biocides
 - (f) 0 to 4 % of one or more wetting agents
 - (g) 0 to 2 % of one or more floating agents and/or rheological additives
 - (h) 0 to 2 % of one or more binding agents
- 55
14. Method for producing a wash from the concentrate according to claim 13 comprising the steps:
- producing or providing a concentrate as defined in claim 13,
 - mixing the concentrate with water or another carrier liquid in a mixing ratio such that a ready-to-use wash according to any one of claims 1 to 9 is obtained.

15. Method for producing a wash coating on a moulded body or core, comprising the steps:

- producing or providing a moulded body or core to be coated,
- providing a ready-to-use wash as defined in claims 1 to 9 or producing such wash by the method according to claim 14,
- applying the ready-to-use wash to the core or the moulded body, so that a wash coating is produced with a thickness of 0.05 mm or higher, preferably of 0.15 mm or higher and particularly preferably of 0.25 mm to 0.6 mm.

Revendications

1. Enduit prêt à l'utilisation servant à fabriquer des revêtements de moule sur des moules perdus ou sur des noyaux pour la fonte de fer et l'acier coulé, dans lequel l'enduit contient une fraction rapportée au poids de corps creux inorganiques allant de 0,001 % à 0,99 %, **caractérisé en ce que** les corps creux inorganiques sont constitués en partie ou intégralement d'un matériau cristallin.

2. Enduit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** lesdits corps creux inorganiques présentent un point de ramollissement égal ou supérieur à 1000°C, de préférence égal ou supérieur à 1100°C, de manière particulièrement préférée un point de ramollissement compris entre 1200°C et 1450°C.

3. Enduit selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** lesdits corps creux inorganiques sont constitués

- de silicates, de préférence de silicates d'aluminium, de calcium, de magnésium ou de zirconium, ou
- d'oxydes, de préférence d'oxyde d'aluminium, de quartz, de mullite, de chromite, d'oxyde de zirconium ou d'oxyde de titane, ou
- de carbures, de préférence de carbure de silicium ou de carbure de bore, ou
- de nitrures, de préférence de nitrure de bore, ou
- de mélanges desdits matériaux,

ou sont des mélanges de corps creux inorganiques constitués desdits matériaux.

4. Enduit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lesdits corps creux inorganiques sont des sphères creuses présentant un diamètre inférieur à 400 µm, de préférence un diamètre allant de 10 à 300 µm, de manière particulièrement préférée un diamètre allant de 10 à 150 µm, sont de préférence des sphères creuses présentant un diamètre extérieur allant de 10 à 150 µm.

5. Enduit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lesdits corps creux inorganiques sont des structures tridimensionnelles, de préférence des sphères creuses, qui présentent un espace creux, qui représente 15 % ou plus, de préférence 40 % ou plus, de manière particulièrement préférée 70 % ou plus du volume de la structure tridimensionnelle.

6. Enduit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lesdits corps creux inorganiques présentent des résistances à la pression de 10 MPa ou plus, de préférence de 25 MPa ou plus, et/ou une dureté Mohs allant de 5 à 6.

7. Enduit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** quelques corps creux inorganiques, la majorité ou la totalité desdits corps creux inorganiques sont des sphères creuses présentant

- un diamètre extérieur compris dans la plage allant de 10 à 150 µm,
- un espace creux représentant 70 % ou plus du volume total de la sphère creuse,

EP 2 451 596 B1

- un point de ramollissement compris entre 1200°C et 1450°C,
- une dureté Mohs allant de 5 à 6 et
- une résistance à la pression de 25 MPa.

- 5 **8.** Enduit selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
lesdits corps creux inorganiques sont des sphères creuses selon le n° d'enregistrement CAS 93924- 19- 7 (céno-
sphères), qui constituent lors de la combustion du charbon dans des centrales électriques une partie de la cendre
volante (fly ash) et sont séparées du flux des fumées.
- 10 **9.** Enduit selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
lesdits corps creux inorganiques sont constitués de carbone ou sont des mélanges de corps creux inorganiques
composés de carbone et de corps creux inorganiques composés d'un ou de plusieurs des matériaux selon la
revendication 2, sachant que lesdits corps creux inorganiques constitués de carbone comprennent de préférence
des nanocorps creux constitués de carbone, par exemple des nanotubes de carbone (carbon nanotubes) et/ou du
fullerène.
- 15 **10.** Utilisation d'un enduit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 servant à fabriquer un revêtement sur un
moule ou sur un noyau, destiné à être utilisé dans la fonderie.
- 20 **11.** Moule ou noyau pour la fonte de fer et l'acier coulé,
caractérisé en ce que
le moule ou le noyau présente sur la surface tournée vers le métal de coulée un revêtement d'enduit comprenant
le produit de séchage d'un enduit tel que défini dans les revendications 1 à 9,
dans lequel l'épaisseur du revêtement d'enduit est de 0,05 mm ou plus, de préférence de 0,15 mm ou plus, et de
manière particulièrement préférée est comprise entre 0,25 et 0,6 mm.
- 25 **12.** Utilisation d'un moule ou d'un noyau selon la revendication 11 servant à fabriquer une pièce en fonte de fer ou en
acier coulé.
- 30 **13.** Concentrat servant à fabriquer un enduit prêt à l'utilisation selon les revendications 1 à 9, sachant ledit concentrat
présente, par rapport à son poids total, la composition qui suit :
- 35 (a) 0,0011 à 3,5 % de corps creux inorganiques, lesquels sont constitués en partie ou intégralement d'un
matériau cristallin ;
(b) 20 à 75 % d'un ou de plusieurs matériaux réfractaires ou hautement réfractaires, qui ne sont pas des corps
creux tels que définis au point (a) ;
(c) 15 à 80 % d'un ou de plusieurs liquides porteurs, par exemple de l'eau ;
40 (d) 0,1 à 10 % d'un ou de plusieurs agents de suspensions, tels que par exemple des minéraux argileux pouvant
gonfler au contact de l'eau ;
(e) 0,01 à 0,6 % d'un ou de plusieurs biocides ;
(f) 0 à 4 % d'un ou de plusieurs agents mouillants ;
(g) 0 à 2 % d'un ou de plusieurs agents stabilisateurs et/ou d'additifs rhéologiques ;
45 (h) 0 à 2 % d'un ou de plusieurs liants.
- 14.** Procédé de fabrication d'un enduit constitué d'un concentrat selon la revendication 13, comprenant les étapes
suivantes consistant à :
- 50 - fabriquer ou fournir un concentrat tel que défini dans la revendication 13 ;
- mélanger le concentrat à de l'eau ou à un autre liquide porteur selon un rapport de mélange tel qu'on obtient
un enduit prêt à l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 15.** Procédé servant à fabriquer un revêtement d'enduit sur un corps moulé ou sur un noyau, comprenant les étapes
suivantes consistant à :
- 55 - fabriquer ou fournir un corps moulé ou un noyau à enduire ;
- fournir un enduit prêt à l'utilisation tel que défini dans les revendications 1 à 9 ou fabriquer un enduit de ce

EP 2 451 596 B1

type selon le procédé selon la revendication 14 ;

- appliquer l'enduit prêt à l'utilisation sur le noyau ou sur le corps moulé de manière à obtenir un revêtement d'enduit présentant une épaisseur égale ou supérieure à 0,05 mm, de préférence égale ou supérieure à 0,15 mm et de manière particulièrement préférée une épaisseur comprise entre 0,25 mm et 0,6 mm.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

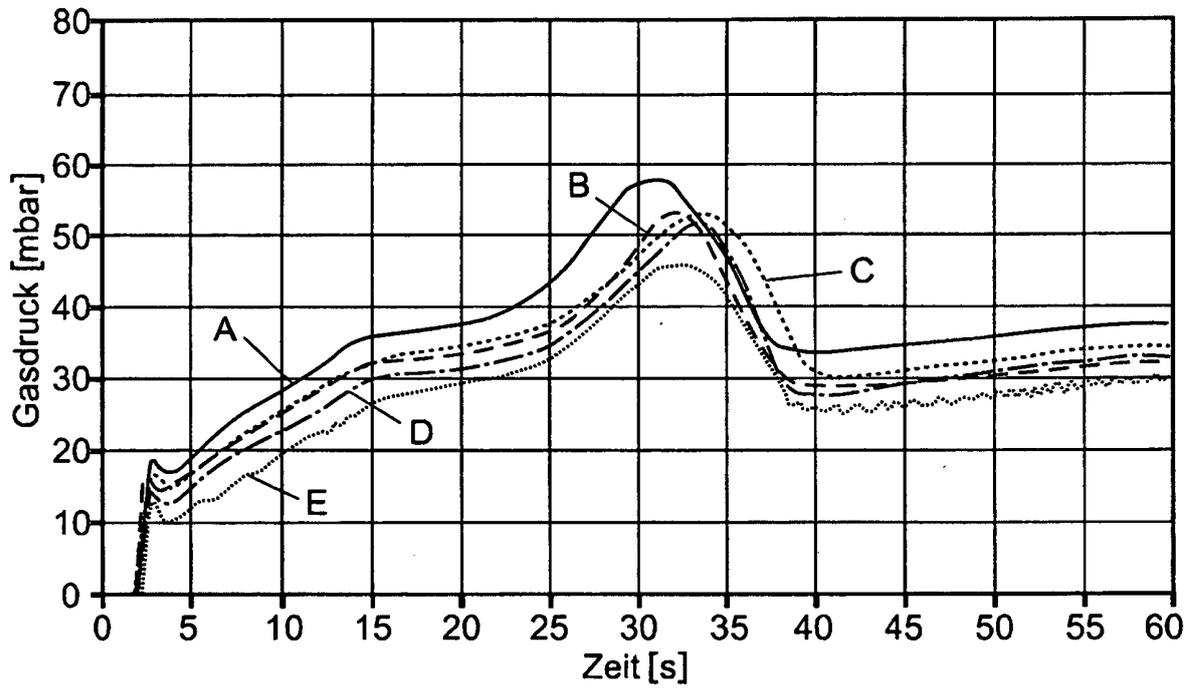


Fig. 1

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

- WO 2007025769 A [0016] [0017] [0024] [0030] [0054]
- WO 9426440 A [0018] [0022] [0037] [0048]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- H.G. LEVELINK ; F.P.M.A. JULIEN ; H.C.J. DE MAN. *Gießerei*, 1980, vol. 67, 109 [0011]
- GY. NANDORI ; J.PAL. MISKOLOC. *K. Peukert in Gießerei*, 1996, vol. 83, 16 [0012]