



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

**0 078 408**  
**B1**

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**06.08.86**

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 22 C 9/00**

⑯ Anmeldenummer: **82109138.6**

⑯ Anmeldetag: **04.10.82**

⑯ Verfahren zur Herstellung von Giessformen für Metallguss.

⑯ Priorität: **30.10.81 DE 3143036**

⑯ Patentinhaber: **DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 1209, D-5210 Troisdorf, Bez. Köln (DE)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.05.83 Patentblatt 83/19**

⑯ Erfinder: **Schnippering, Friedhelm, Braschossler Strasse 43, D-5200 Siegburg (DE)**  
Erfinder: **Rödder, Karl-Martin, Dr., Im Wiesengrund 68, D-5210 Troisdorf-Spich (DE)**

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**06.08.86 Patentblatt 86/32**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL SE**

⑯ Entgegenhaltungen:  
**FR - A - 1 435 264**

**FOUNDRY TRADE JOURNAL, Band 132, Nr. 2884, 16. März 1972, Seiten 379-382; H.G.EMBLEM et al.: "Some uses of organic silicates in foundry technology"**

**EP 0 078 408 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, mit Hilfe von Bindemitteln auf der Basis von Kieselsäureestern und feuerfesten Stoffen Giessformen für den Metallguss herzustellen. Dabei bilden Bindemittel und feuerfeste Stoffe einen fliessfähigen Schlicker, der auf das Modell aufgebracht und anschliessend besandet wird. Das Aushärten erfolgt mit Hilfe eines Härters (DE-A-2 349 593).

In der DE-A-2 349 593 wird ein Verfahren zur Herstellung von Giessformen für den Metallguss beschrieben, bei dem eine oder mehrere Schichten eines fliessfähigen Schlickers auf Dauermodelle aufgespritzt und mit einer Schamotte-Schicht noch vor dem Aushärten hinterfüllt werden. Bei dieser Arbeitsweise enthält der Schlicker ausser zusätzlichem Lösungsmittel und Antiabläsetzmitteln noch den Härter, so dass der Schlicker innerhalb kurzer Zeit aushärten kann, bevor er, z.B. an einer steilen Wandfläche des Modells, abgeflossen ist.

Die genannte Verfahrensweise eignet sich besonders zum Giessen von Teilen mit grossen Abmessungen, wobei die Oberflächenstruktur der Modelle massgetreu und genau im Gussstück wiedergegeben wird. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass bei der Serienherstellung von Giessformen der Schlicker in dem Werkzeug stetig fester wird und im Laufe der Zeit die Austrittsrohre oder -öffnungen verstopft. Diese Verstopfungen beruhen auf der Tatsache, dass der Schlicker den Härter untergemischt enthält. Die naheliegende Lösung, den Härter dem Schlicker nicht unterzumischen und nachträglich zu härten, führt aus mehreren Gründen nicht zu dem gewünschten Erfolg: Entweder läuft der Schlicker an den vertikal angeordneten Aussenwänden zu schnell vor dem Aushärten ab oder aber es führt die gleichzeitige Begasung mit einem Härter, wie z.B. Ammoniak, zu einer schwer zu lösenden Umweltbelastung.

Es bestand deshalb die Aufgabe, Giessformen für den Metallguss, insbesondere zum Giessen von Teilen mit grossen Abmessungen, herzustellen, bei dem auf Dauermodelle mittels eines geeigneten Werkzeuges in einer oder mehreren Schichten eine fliessfähige keramische Masse aus feuerfesten Stoffen und einem Bindemittel auf Basis eines hydrolysierten Kieselsäureesters aufgebracht, anschliessend besandet und gehärtet wird, bei denen die oben genannten Nachteile nicht oder nur in geringem Masse auftreten. In Erfüllung dieser Aufgabe wurde nun ein entsprechendes Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Besandungsmittel den Härter enthält.

Mit Hilfe der erfundungsgemässen Verfahrensweise ist es möglich, Giessformen für den Metallguss auch von grösseren Modellen zu fertigen, ohne dass das Bindemittel vorzeitig in den Werkzeugen zum Aufspritzen des Bindemittels erhärtet und/oder dessen Rohre oder Austrittsöffnungen

verstopft. Es ist damit möglich, die für das Herstellen der Giessformen notwendigen Materialien längere Zeit zu lagern oder einmal angebrachte Ausgangsmaterialien auch noch längere Zeit stehen zu lassen, ohne dass sie in der Zwischenzeit aushärten.

Das Aufbringen der fliessfähigen keramischen Masse – die im folgenden auch als Schlicker bezeichnet wird – auf das Modell erfolgt auf an sich bekannte Weise mit Hilfe von Werkzeugen, die in der Schleuder- oder Spritztechnik an sich bekannt sind. Dabei tritt die Masse im allgemeinen unter Druck aus der Düse oder einer entsprechenden Austrittsöffnung aus. Durch Hin- und Herführen über der Oberfläche des Modells wird die Masse auf der Oberfläche gleichmässig verteilt und anschliessend direkt besandet.

Die Besandung erfolgt mit einem gekörnten, feuerfesten Stoff, wie z.B. kalziniertem Kaolin oder Schmelzmullit. Die Korngrösse des Besandungsmaterials liegt vorzugsweise zwischen 0,12 und 0,25 mm. Es können jedoch auch Fraktionen des Korngrössenspektrums zwischen 0,07 und 1 mm eingesetzt werden, die vorzugsweise so aufgebracht werden, dass die Fraktionen von innen nach aussen hin gröber werden.

Das Besandungsmaterial wird in einem vorhergegangenen Arbeitsprozess mit dem Härter vermischt. Die Menge des in dem Besandungsmaterial enthaltenen Härters hängt weitgehend von der Art des Härters ab. Im allgemeinen werden als Härter bei Raumtemperatur flüssige Amine eingesetzt, von denen etwa bis zu 2 Gew.-% gleichmässig unter das Besandungsmaterial untergemischt werden können, ohne dass es zu einer Entmischung kommt. Gegebenenfalls wird dem Besandungsmaterial noch ein feinkörniges, hoch saugfähiges Material, wie z.B. feinteilige Kieselsäure, z.B. Aerosil®, mit untergemischt; dadurch bleibt die Rieselfähigkeit des Besandungsmaterials erhalten.

Das Besandungsmaterial wird nach Möglichkeit ebenfalls mit Hilfe von Werkzeugen, die aus der Spritz- und Schleudertechnik bekannt sind, auf die Schlickerschicht aufgespritzt. Selbstverständlich müssen Dimensionen der Düsen und Rohrleitungen in diesen Werkzeugen den Korngrössen des Besandungsmaterials angepasst sein.

Die Besandung erfolgt unmittelbar nach dem Aufspritzen des Schlickers, so dass die einzelnen Körner des Besandungsmaterials in die Schlickerschicht eindringen können und von dieser festgehalten werden. Die Menge des aufzubringenden Besandungsmaterials hängt von der Dicke der vorher aufgebrachten Schlickerschicht, die nach Möglichkeit im Millimeterbereich liegen soll, ab. Es wird so viel Besandungsmaterial aufgespritzt, bis dieses nicht mehr an der Oberfläche der aufgebrachten Schicht hängen bleibt. Nach durchgeföhrter Besandung kann der Vorgang des Auftragens der Schlickerschicht mit anschliessender Besandung in der beschriebenen Weise noch einmal oder mehrmals wiederholt werden, je nachdem, welche Gesamtdicke die vollständige Giessform haben soll. Die Gesamtdicke liegt im allgemeinen

bei 4 bis 8 mm, sie kann jedoch auch noch dicker sein.

Der Schlicker enthält als Bindemittel ein teilkondensiertes, Hydroxylgruppen enthaltendes, Alkylsilikat. Entsprechende Alkylsilikate sind an sich bekannt; sie werden durch partielle Hydrolyse von teilkondensierten Alkylsilikaten hergestellt, die einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 35 und 51% besitzen und bis zu 10 Si-O-Gruppierungen enthalten. Bei der Teilhydrolyse, die an sich bekannt und nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, entstehen Verbindungen mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 8 und 35%, vorzugsweise zwischen 18 und 25 Gew.-%. Diese Hydrolysate enthalten, statistisch verteilt, Ester- und Hydroxylgruppen.

Die Alkyreste der genannten Alkylsilikate besitzen vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

Die genannten teilkondensierten Hydroxylgruppen enthaltenden Alkylsilikate können teilweise durch teilkondensierte Alkoholate des Aluminiums, des Zirkoniums oder des Titans, oder durch Gemische dieser Verbindungen, ersetzt werden. Geeignete Verbindungen aus dieser Verbindungsklasse werden beispielsweise in der DE-A-2 204 531 genannt. Auch Gemische dieser Alkoholate mit den oben genannten teilkondensierten Alkylsilikaten können eingesetzt werden.

Ausser dem Bindemittel kann der Schlicker noch ein inertes organisches Lösungsmittel, in dem das Bindemittel löslich ist, enthalten. Es ist damit möglich, die Schlickerschicht länger feucht zu halten, so dass auf diese Weise die Zeit für die nachfolgende Besandung verlängert werden kann. Als Lösungsmittel besonders geeignet sind höher siedende Alkohole mit Siedepunkten von > 120°C, wie z.B. die Alkylether des Ethylenglykols. Die Lösungsmittel werden, bezogen auf das Bindemittel, in Mengen zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 30 Gew.-%, eingesetzt.

Die in dem Schlicker weiterhin enthaltenen feuerfesten Stoffe sind vorzugsweise feuerfeste Oxide oder Silikate, wie die Elektroschmelzprodukte auf der Basis von Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkonoxid oder Mullit oder Mineralien wie Zirkonsilikat, Sillimanit, chromhaltige Sande oder Quarzsand oder ähnliche Stoffe als alleiniger Anteil oder in Mischung untereinander.

Diese feuerfesten Stoffe sind in dem Schlicker in Mengen zwischen 50 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 90 Gew.-% enthalten. Die Korngrösse dieser Stoffe kann bis zu 0,12 mm betragen; im allgemeinen werden jedoch Korngrößen bis zu 0,07 mm eingesetzt, während der bevorzugte Bereich zwischen 0 und 0,04 mm liegt.

Der Schlicker kann weiterhin noch ein Antiabsetzmittel enthalten, wenn dies aufgrund der Zusammensetzung, der Korngrösse und dem eingesetzten Material als notwendig erscheint, damit es nicht zu einer Entmischung zwischen Bindemittel und feuerfestem Stoff kommt. Als Antiabsetzmittel werden Stoffe verwendet, die aus der Anstrichtechnik als Thixotropier- oder Verdickungsmittel bekannt sind. Bevorzugt verwendet man Stoffe auf der Basis von Montmorillonit, z.B. mit organi-

schem Lösungsmittel, wie z.B. einem Glykol-Ethanol Gemisch, gequollene Bentonite oder organische Montmorillonit-Derivate; pyrogene Kiesel säure; Celluloseester, wie z.B. Ethylcellulose oder Celluloseether; harzartige Produkte auf der Basis von gehärtetem Ricinusöl, Talcum, Glimmer oder Gemische dieser oder ähnlich aufgebauter Stoffe.

Die zuzusetzende Menge der Antiabsetzmittel kann in Abhängigkeit von der Dichte bzw. von der Art und Menge des eingesetzten feuerfesten Stoffes sowie des Bindemittels in weiten Grenzen schwanken. Das Mengenverhältnis flüssiges Bindemittel zu trockenem feuerfestem Stoff zu Antiabsetzmittel wird zweckmäßig so eingestellt, dass die keramische Masse einerseits eine spritzfähige bzw. schleuderfähige Konsistenz aufweist, andererseits auch an steilen Modellwandungen anhaftet und nicht herunterläuft. Geeignet sind z.B. Mischungen, bei denen das Verhältnis Bindemittel + Antiabsetzmittel : hochfeuerfestem Stoff je nach verwendetem Hochfeuerfeststoff und Spritzapparatur z.B. 1:1 bis 1:3 beträgt.

Abweichungen von diesen Mengenverhältnissen sind möglich, da die optimalen Fliess- und Abbindeeigenschaften der erfindungsgemäss eingesetzten keramischen Masse nicht nur von der Art und Menge der eingesetzten Bindemittel sowie der Antiabsetzstoffe, sondern auch von der spezifischen Oberfläche der eingesetzten hochfeuerfesten Körnungen abhängen.

Nach dem Besanden der feuerfesten Masse verfestigt sich die aufgetragene Masse durch chemische Härtung. Diese Härtung beruht darauf, dass der pH-Wert des Binders in einen Bereich schneller Gelbildung verschoben wird. Im allgemeinen liegt dieser Bereich in der Nähe des Neutralpunktes. Da die Bindermischungen üblicherweise sauer sind, wirken alle Stoffe als Härter, die Säure verbrauchen.

Aus diesem Grund lassen sich neben allen basisch reagierenden Substanzen auch Stoffe als Härter verwenden, deren Umsetzungsprodukte mit Säuren weniger sauer sind als das Ausgangsgemisch. Dazu gehören z.B. die Salze der Kohlensäure, wie Calciumcarbonat und mit Säuren reagierende Metalle, wie z.B. Zink.

Bevorzugt werden als chemische Hartungsmittel die als Härtungsmittel bekannten Amine eingesetzt und dem Besandungsmaterial untergemischt. Als Amine eignen sich dabei sowohl primäre, als auch sekundäre oder tertiäre Amine. Wichtig für die Härtereigenschaften ist lediglich die Bedingung, dass sie oder ihre Lösungen Säure verbrauchen (den pH-Wert in den Neutralbereich verschieben). Wie oben ausgeführt, lassen sich auch andere, basisch reagierende, anorganische oder organische Verbindungen als Härter einsetzen, wie z.B. die Salze oder Hydroxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Festsubstanzen mit dem Besandungsmaterial vermischen.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäss Verfahren.

Zur Durchführung der folgenden Beispiele wurden verschiedene Spritzschlicker und Besandungsmischungen hergestellt.

#### Spritzschlicker A

139 g einer alkoholischen Lösung eines partiell hydrolysierten Ethylsilikats 40 mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von ca. 20% wurden mit 11 g einer Paste auf folgender Basis vermischt: 10 Gew.-Teile Dimethyl-di-octadecyl-ammoniummontmorillonit, 80 Gew.-Teile Benzin, 10 Gew.-% eines elektroneutralen Netz- bzw. Schweben- bzw. Dispergiermittels auf der Basis eines Salzes aus langkettigen Polyaminamiden und einen hochmolekularen sauren Ester, im Handel unter dem Namen Anti-Terra-U, erhältlich. In die erhaltene Lösung wurden 225 g eines Schmelzmullits des Korngrößenbereichs 0,00 bis 0,04 mm untergemischt. Der erhaltene Schlicker hatte eine Viskosität von 21 sec Auslaufzeit aus Becher DIN 4.

#### Spritzschlicker B

Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung des Spritzschlickers A mit dem Unterschied, dass anstelle des Schmelzmullits 200 g eines calcinierten Aluminosilikats (Handelsprodukt Molochite® 200) eingesetzt wurde.

Viskosität: 21 sec Auslaufzeit, Becher DIN 4.

#### Spritzschlicker C

Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung des Spritzschlickers A mit dem Unterschied, dass anstelle des Schmelzmullits 380 g eines Zirkonsilikats DIN 100 eingesetzt wurden.

Viskosität: 19 sec Auslaufzeit, DIN-Becher 4.

#### Besandungsmischungen:

1. 1 kg Schmelzmullit des Korngrößenbereiches  
0,12 bis 0,25 mm,  
5,0 g Monoethanolamin,  
5,0 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
2. 1 kg Schmelzmullit des Korngrößenbereiches  
0,12 bis 0,25 mm,  
5,0 g Diethanolamin,  
5,0 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
3. 1 kg Schmelzmullit des Korngrößenbereiches  
0,12 bis 0,25 mm,  
10,0 g Monoethanolamin/Wasser-Gemisch im Vol.-Verhältnis 1:1,  
10,0 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
4. 600,0 g calciniertes Aluminosilikat (Handelsprodukt Molochite® 16/30),  
5,0 g Monoethanolamin,  
2,5 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).

5. 600,0 g calciniertes Aluminosilikat (Handelsprodukt Molochite® 16/30),  
5,0 g Diethanolamin  
2,5 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).
10. 900,0 g calciniertes Aluminosilikat (Handelsprodukt Molochite® 8/16),  
7,5 g Monoethanolamin,  
3,75 g Aerosil R 972 (Handelsprodukt der Degussa, Frankfurt/M.).

Die einzelnen Mischungen wurden durch Vermischen der jeweiligen Bestandteile hergestellt.

In allen Beispielen wurde die abzubildende Modelloberfläche zunächst mit einem Diethanolamin/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:2 eingesprührt; anschliessend wurden Schlicker und Besandung im Wechsel aufgetragen. Der Schlicker wurde aus einer Farbspritzpistole mit einer Düse von 2 mm Durchmesser, bei einem Druck von  $24,5 \cdot 10^4$  bis  $29,4 \cdot 10^4$  Pa (1,5 bis 2 Atü) gespritzt.

Das Besandungsmaterial wurde aus einer «Putzmeister»-Pistole, bei einem Druck von unter  $14,7 \cdot 10^4$  Pa (0,5 Atü), aufgebracht.

#### Beispiel 1

Unter den oben genannten Bedingungen wurde die erste bis fünfte Schicht mit dem Spritzschlicker A im Wechsel mit der Besandung 1 innerhalb von ca. 5 Minuten auf ein Modell aufgebracht. Die 6. Schlickerschicht wird mit einer Wasserglas-Schamotte-Mischung in bekannter Weise hinterfüllt. Nach Ablauf von weiteren 5 bis 10 Minuten liess sich die Form abheben. Sie wies eine gute Grünfestigkeit auf und konnte anschliessend, wie üblich, gebrannt werden. Die fertige Form wurde mit Stahl GS 42 Cr Mo 4 abgegossen und lieferte ein Gussstück von hoher Massgenauigkeit und sehr glatter Oberfläche.

#### Beispiel 2

Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde die erste bis fünfte Schicht im Wechsel mit dem Besandungsmaterial 2 aufgebracht. Die erhaltene Form trocknete etwas langsamer als die unter Beispiel 1 genannte erhaltene Form ab, sie zeigte jedoch sonst die gleichen Eigenschaften.

#### Beispiel 3

Die Herstellung der Form erfolgte analog wie in Beispiel 1 angegeben. Als Spritzschlicker wurde der Spritzschlicker A eingesetzt, der bereits 24 Stunden gelagert war; besandet wurde mit Besandungsmaterial 3. Die erhaltene Form zeigte die gleichen Eigenschaften wie die Form des Beispiels 1.

#### Beispiel 4

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Besandungs-

mischung 4 eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind analog denen des Beispiels 3.

#### Beispiel 5

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Besandungsmischung 5 eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind analog denen des Beispiels 3.

#### Beispiel 6

Auf das Modell wurden insgesamt zehn Schichten mit einem 24 Stunden gelagerten Spritzschlicker A aufgetragen. Die Besandung erfolgte für die erste und zweite Schicht mit dem Besandungsgemisch 1, für die dritte, vierte und fünfte Schicht mit dem Besandungsgemisch 4 und für die sechste bis zehnte Schicht mit dem Besandungsgemisch 6. Die Herstellung der Form in der beschriebenen Weise erforderte ca. 12 bis 14 Minuten. In der Form wurde eine Aluminium-Silicium-Legierung abgegossen, die ein Gussstück von hoher Massengenauigkeit und sehr glatter Oberfläche lieferte.

#### Beispiel 7

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass der Spritzschlicker B und das Besandungsmaterial 5 eingesetzt wurden. Es wurden Formen mit den gleichen Eigenschaften wie in Beispiel 1 erhalten.

#### Beispiel 8

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass der Spritzschlicker C und das Besandungsmaterial 3 eingesetzt wurden. Ein in der erhaltenen Form ausgegossener Chrom-Molybdänstahl hatte eine sehr glatte Oberfläche und gute Massgenauigkeit.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Giessformen für den Metallguss, bei dem auf ein Modell mittels

5 eines geeigneten Werkzeuges in einer oder mehreren Schichten eine fliessfähige keramische Masse aus feuerfesten Stoffen und einem Bindemittel auf Basis eines hydrolysierten Kieselsäureesters aufgebracht, anschliessend besandet und gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Besandungsmaterial den Härter enthält.

10 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Besandungsmaterial zusätzlich noch feinteilige, feuchtigkeitsbindende Stoffe enthält.

#### Claims

15 1. Process for the preparation of shell moulds for metal casting, in which a fluid ceramic material formed of refractory materials and a binder based on a hydrolysed silicic acid ester are applied to a pattern by means of a suitable tool in one or several layers, then sanded and hardened, characterised in that the sanding material contains the hardener.

20 2. Process according to claim 1, characterised in that the sanding material additionally contains finely divided moisture binding substances.

#### Revendications

30 1. Procédé pour fabriquer des moules pour la coulée de métaux, dans lequel on applique à l'aide d'un outil convenable en une ou plusieurs couches une composition céramique fluide formée de matières réfractaires et d'un liant à base d'un ester hydrolysé de l'acide silicique, puis l'on sable et fait durcir, procédé caractérisé en ce que la matière de sablage contient de durcisseur.

35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière de sablage contient également des substances en fines particules capables de fixer l'humidité.

45

50

55

60

65

5