



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101842175 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 200880114322.1

(22) 申请日 2008.10.30

(30) 优先权数据

102007051850.3 2007.10.30 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/009177 2008.10.30

(87) PCT申请的公布数据

W02009/056320 DE 2009.05.07

(71) 申请人 阿什兰-苏德舍米-克恩费斯特有限公司

地址 德国希尔登

(72) 发明人 延斯·穆勒 迪特尔·科克

马库斯·弗罗恩 约尔格·克施根

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 张春水 田军锋

(51) Int. Cl.

B22C 1/18 (2006.01)

B22C 1/26 (2006.01)

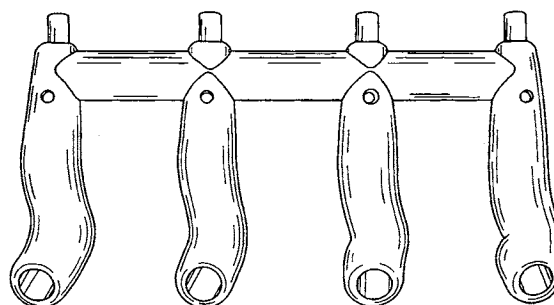
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有改善的流动性的造型材料混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制造金属加工用铸型的造型材料混合物、一种用于制造铸型的方法、一种借助所述方法获得的铸型以及它们的使用。为了制造所述铸型，使用耐火的造型基材以及基于水玻璃的粘结剂。在所述粘结剂中添加一定比例的微粒状金属氧化物，所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌，其中特别优选的是，使用合成的无定形二氧化硅。所述造型材料混合物含有表面活性的物质作为其它重要的成分。通过添加表面活性的物质能够改善所述造型材料混合物的流动性，这允许具有制造具有非常复杂的几何形状的铸型。



1. 一种用于制造金属加工用铸型的造型材料混合物,至少包括:
 - 一种耐火的造型基材;
 - 一种基于水玻璃的粘结剂;
 - 一定比例的微粒状金属氧化物,所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌;其特征在于,在所述造型材料混合物中添加一定比例的至少一种表面活性的物质。
2. 如权利要求 1 所述的造型材料混合物,其特征在于,所述表面活性的物质为表面活性剂。
3. 如权利要求 2 所述的造型材料混合物,其特征在于,所述表面活性剂为无定形表面活性剂。
4. 如权利要求 2 或 3 中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述表面活性剂携带有硫酸基、磺酸基或磷酸基。
5. 如权利要求 2 至 4 中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述表面活性剂选自油烯基硫酸酯(盐)、硬酯基硫酸酯(盐)、棕榈基硫酸酯(盐)、肉豆蔻基硫酸酯(盐)、月桂基硫酸酯(盐)、癸基硫酸酯(盐)、辛基硫酸酯(盐)、2-乙基己基硫酸酯(盐)、2-乙基辛基硫酸酯(盐)、2-乙基癸基硫酸酯(盐)、棕榈油烯基硫酸酯(盐)、亚油烯基硫酸酯(盐)、月桂基磺酸酯(盐)、2-乙基癸基磺酸酯(盐)、棕榈基磺酸酯(盐)、硬酯基磺酸酯(盐)、2-乙基硬酯基磺酸酯(盐)、亚油烯基磺酸酯(盐)、己基磷酸酯(盐)、2-乙基己基磷酸酯(盐)、辛基磷酸酯(盐)、月桂基磷酸酯(盐)、肉豆蔻基磷酸酯(盐)、棕榈基磷酸酯(盐)、棕榈油烯基磷酸酯(盐)、油烯基磷酸酯(盐)、硬酯基磷酸酯(盐)、聚-(1,2-亚乙基)-酚羟基磷酸酯(盐)、聚-(1,2-亚乙基)-硬酯基磷酸酯(盐),以及聚-(1,2-亚乙基)-油烯基磷酸酯(盐)。
6. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,在所述造型材料混合物中含有的表面活性的物质相对于所述耐火的造型基材的重量的比例为 0.001 至 1 重量%。
7. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述耐火的造型基材至少按比例地由再生的耐火的造型基材形成。
8. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,在所述造型材料混合物中添加有至少一种碳水化合物。
9. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,在所述造型材料混合物中添加有含磷的化合物。
10. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述微粒状的金属氧化物选自沉淀硅酸和热解硅酸。
11. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述水玻璃具有的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 模数在 1.6 至 4.0 的范围内,尤其是在 2.0 至 3.5 的范围内,其中 M 表示钠和 / 或钾。
12. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述无机粘结剂在所述造型材料混合物中含有的比例小于 20 重量%。
13. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述微粒状的金属

氧化物相对于所述粘结剂含有的比例为 2 至 80 重量%。

14. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述耐火的造型基材含有至少一定比例的空心球。

15. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述耐火的造型基材含有至少一定比例的玻璃颗粒、玻璃珠和 / 或球形的陶瓷成型体。

16. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,在所述造型材料混合物中添加有能够氧化的金属和氧化剂。

17. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述造型材料混合物含有至少一种在室温下为固态的有机添加剂。

18. 如前述权利要求中任一项所述的造型材料混合物,其特征在于,所述造型材料混合物含有至少一种硅烷或硅氧烷。

19. 一种用于制造金属加工用铸型的方法,具有至少如下步骤:

- 制备如权利要求 1 至 18 中任一项所述的造型材料混合物;

- 使所述造型材料混合物成型;

- 通过加热所述成型的造型材料混合物,使所述成型的造型材料混合物硬化,从而获得铸型。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述造型材料混合物被加热至 100 至 300°C 的范围内的温度。

21. 如权利要求 19 或 20 中任一项所述的方法,其特征在于,为了硬化,将加热的空气吹入所述成型的造型材料混合物中。

22. 如权利要求 19 至 21 中任一项所述的方法,其特征在于,所述造型材料混合物加热通过微波的作用进行。

23. 一种铸型,按照根据权利要求 19 至 22 中任一项的方法获得。

24. 将根据权利要求 23 的铸型应用于金属铸造,尤其是轻金属铸造。

具有改善的流动性的造型材料混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造金属加工用铸型的造型材料混合物,所述造型材料混合物包括至少一种耐火的造型基材、基于水玻璃的粘结剂、以及一定比例的微粒状金属氧化物,所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌。此外,本发明涉及一种在使用造型材料混合物的情况下制造金属加工用铸型的方法,以及借助该方法获得的铸型。

背景技术

[0002] 用于制造金属体的铸型基本上以两种结构形式制造。第一组形成所谓的芯或型。由这些芯或型组装成铸型,所述铸型基本上为待制造的铸件的阴模。第二组形成空心体,即所谓的冒口,所述冒口起到平衡贮液器的作用。它们容纳液态金属,其中通过相应的措施确保金属与存在于形成阴模的铸型中的金属相比更长时间地保持在液相下。如果金属在阴模中凝固,那么液态金属从平衡贮液器中随后流出,以便平衡在金属凝固时出现的体积收缩。

[0003] 铸型由例如石英砂的耐火材料组成,其晶粒在铸型成型后通过适合的粘结剂结合,以便确保铸型的足够的机械强度。因此为了制造铸型,使用借助适合的粘结剂处理的耐火的造型基材。耐火的造型基材优选具有可流动的形式,使得其能够填充入适合的空心型内,并且在那里被紧实。通过粘结剂,在造型基材的颗粒之间产生牢固的结合,使得铸型获得所需的机械稳定性。

[0004] 铸型必须满足不同的要求。在浇铸过程本身中,铸型首先必须具有足够的稳定性和耐热性,以便液态金属容纳在由一个或多个铸(分)型形成的空心型内。在凝固过程开始后,通过沿着空心型的壁部构成的凝固的金属层确保铸型的机械稳定性。此时,铸型的材料必须在由金属释放的热的影响下,以丧失机械强度的方式,即以消除耐火材料的各个颗粒之间的结合的方式分解。这通过例如粘结剂在热作用下分解来达到。在冷却后,晃动凝固的铸件,其中在理想情况下,铸型的材料再次崩解为可从金属模具的空腔中倒出的细砂。

[0005] 为了制造铸型,能够使用有机粘结剂和无机粘结剂,所述有机粘结剂和无机粘结剂的硬化能够分别通过冷工艺或热工艺来进行。在此,基本上在室温下进行,而不加热铸型的工艺称为冷工艺。在此,硬化通常通过化学反应进行,所述硬化例如通过引导作为催化剂的气体通过待硬化的模具引发。在热工艺中,造型材料混合物在成型后被加热至足够高的温度,以便例如驱除包含在粘结剂中的溶剂,或者以便引发化学反应,通过所述化学反应,例如通过交联使粘结剂硬化。

[0006] 目前,为了制造铸型,经常使用这样的有机粘结剂,在所述有机粘结剂中,通过气态的催化剂加速硬化反应,或者通过与气态的硬化剂的反应使所述有机粘结剂硬化。这些工艺称为“冷芯盒”工艺。

[0007] 用于在使用有机粘结剂的情况下制造铸型的示例为所谓的 Ashland 冷芯盒工艺。在此,涉及双组分体系。第一组分由多元醇的溶液,通常为酚醛树脂的溶液组成。第二组分为聚异氰酸酯的溶液。因此,根据 US 3,409,579 A,通过在成型后引导气态的叔胺通过由造型基材和粘结剂组成的混合物,使聚氨酯粘结剂的两个组分进行反应。聚氨酯粘结剂的硬

化反应为加聚作用,也就是说,不分解出如水的副产物的反应。这种冷芯盒工艺的其它优点包括良好的生产率、铸型的尺寸精确以及良好的技术性能,如铸型的强度、由造型基材和粘结剂组成的混合物的加工时间等。

[0008] 热硬化有机工艺包括基于酚醛树脂或呋喃树脂的热芯盒工艺、基于呋喃树脂的温芯盒工艺和基于线性酚醛树脂的克隆宁 (Croning) 工艺。在热芯盒工艺以及温芯盒工艺中,具有只是在温度升高的情况下才起作用的潜在的硬化剂的液态树脂被加工成造型材料混合物。在 Croning 工艺中,如石英、铬铁矿砂、锆砂等的造型基材在大约 100 至 160°C 的温度下用在这个温度下为液态的线性酚醛树脂包封。添加六亚甲基四胺作为用于后续硬化的反应试剂。在上述热硬化技术中,成型和硬化在加热至 300°C 的温度的可加热的模具中进行。

[0009] 与硬化机理无关,所有的有机体系共同的是,它们能够在液态金属填充入铸型时热分解,并且在此释放出有害物质,例如苯、甲苯、二甲苯、苯酚、甲醛和部分还未鉴定出的更高级的裂解产物。虽然通过各种措施成功地使这些排放最小化,但是在有机粘结剂的情况下并不能完全避免这些排放。在无机-有机混杂体系的情况下,在金属铸造时也发生这样的不希望的排放,所述混杂体系如同例如在甲阶酚醛树脂-CO₂ 工艺中使用的粘结剂,含有一定比例的有机化合物。

[0010] 为了避免在浇铸过程期间分解产物的排放,必须使用基于无机材料的或含有至多一种非常少量的有机化合物的粘结剂。这样的粘结剂体系长期以来是已知的。

[0011] 无机粘结剂的第一组基于水玻璃的使用。在这些粘结剂中,水玻璃形成主要的粘结剂组分。水玻璃与例如砂的造型基材混合成造型材料混合物,并且造型材料混合物形成成型体。在造型材料混合物成型后,水玻璃被硬化,以便给予成型体希望的机械稳定性。在此,基本上研发出三种工艺。

[0012] 根据第一工艺,通过在成型后加热由造型材料混合物制成的成型体,从水玻璃中抽出水分。因此提高水玻璃的粘度,并且在砂粒的表面上构成硬的玻璃似的膜,所述膜导致砂粒的稳定的结合。该工艺也称为“热硬化”工艺。

[0013] 根据第二工艺后,在成型后引导二氧化碳通过成型体。通过二氧化碳,包含在水玻璃中的钠离子沉淀为碳酸钠,这导致成型体的立即硬化。在后硬化期间能够进行强水合二氧化硅的另一个交联。该工艺也称为“气体硬化”工艺。

[0014] 最后,根据第三工艺,给水玻璃添加酯作为硬化剂。合适的酯例如为多元醇的醋酸酯、如碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯的碳酸酯,或者如丁内酯的内酯。在水玻璃的醇环境中,酯被水解,其中释放相应的酸,并且导致水玻璃的凝胶。该变形方案也称为“自硬化”工艺。

[0015] 因此,研发出可通过气体的导入来硬化的粘结剂体系。例如在 GB782 205 中说明了这样的体系,其中使用能够通过 CO₂ 的导入来硬化的碱性水玻璃作为粘结剂。在 DE 199 25 167 中说明了含有作为粘结剂的碱金属硅酸盐的放热的冒口材料。

[0016] 在 DE 10 2004 057 669 B3 中说明了作为用于制造金属铸造用型和芯的粘结剂的水玻璃的使用。在水玻璃中添加一种或多种难溶的金属盐,其中这些金属盐应该是难溶的,使得它们在室温下在很大程度上不与水玻璃反应。难溶的金属盐能够自发地具有低的溶解性。但是也可能的是,这些金属盐具有表层,以便保持希望的难溶性。在示例中,使用氟化钙、由氟化铝和氢氧化铝组成的混合物,以及由氢氧化镁和氢氧化铝组成的混合物作为难

溶的金属盐。为了改善由砂和粘结剂组分制备的造型材料混合物的流动性,还能够添加表面活性剂或湿润剂。

[0017] 此外,形成在室温下自硬化的粘结剂体系。例如在 US 5,582,232 中说明了这样的基于磷酸和金属氧化物的体系。

[0018] 在 WO 97/049646 中说明了一种粘结剂组分,所述粘结剂组分适合于制备用于制造铸型和芯的造型材料混合物。该粘结剂组分含有硅酸盐、磷酸盐和催化剂,并且选自脂肪族碳酸酯、环亚烷基碳酸酯、脂肪族羧酸酯、环羧酸酯、磷酸酯和它们的混合物。使用具有化学式 $(\text{PO}_3)_n\text{O}$ 的离子单元的多磷酸盐作为磷酸盐,其中 n 相当于中间链长并且在 3 和 45 之间。在固体方面,硅酸盐:磷酸盐的比例在 97.5 : 2.5 和 40 : 60 之间选择。此外能够在组分中添加表面活性剂。

[0019] 在 US 6,139,619 中说明了基于水玻璃和水溶性的无定形无机磷酸盐玻璃的另一个粘结剂体系。水玻璃的 SiO_2 与 M_2O 的摩尔比在 0.6 和 2.0 之间,其中 M 选自钠、钾、锂和铵。根据实施形式,粘结剂体系也能够具有表面活性的物质。

[0020] 最后,在较高的温度下——例如在热的模具中——硬化的无机粘结剂体系也是已知的。例如在 US5,474,606 中已知这样的热硬化粘结剂体系,其中说明了由碱性水玻璃和铝硅酸盐组成的粘结剂体系。

[0021] 但是,相对于有机粘结剂,无机粘结剂也具有缺点。例如,借助作为粘结剂的水玻璃制造的铸型具有相对低的强度。这尤其是在从模具中取出铸型时导致问题,因为铸型能够断裂。然而,在该时间点的良好强度对于复杂的薄壁成型件的生产和它们的安全操作而言是特别重要的。低强度的原因首先在于,铸型仍然含有源自粘结剂中的残余水。在热的密闭模具中的较长的停留时间只是有条件地起到帮助作用,因为水蒸汽不能够以充分的程度逸出。为了达到铸型的尽可能完全的干燥,在 WO 98/06522 中提出,造型材料混合物在成型后只是还留在经热处理的芯盒内一段时间,使得构成尺寸稳定且具有承重能力的边缘壳。在打开芯盒后,取出模具并且紧接着在微波的作用下完全地干燥。但是附加的干燥是耗费的,延长了铸型的生产时间,并且特别也由于能量成本显著地导致使制造工艺更昂贵。

[0022] 为了确保基于水玻璃粘结剂的耐火的造型材料混合物的流动性,需要相对大量的水玻璃。但是,这导致铸型的耐火性的降低以及在浇铸过程后的不利的崩解。因此,只是少量的被利用的型砂能够再次被带回到铸型的制造中。

[0023] 在 DE 29 09 107 A 中说明了一种用于制造铸型的方法,所述铸型由具有作为粘结剂的钠硅酸盐或钾硅酸盐的颗粒状的和 / 或含有纤维的材料组成,其中在混合物中添加表面活性的物质,最好是表面活性剂、硅油或硅乳剂。

[0024] 在 WO 95/15229 中说明了一种用于结合例如砂的粘结剂组分。在芯和型的制造中能够使用这样的粘结剂组分。粘结剂组分包括由碱金属硅酸盐的水溶液,即水玻璃,以及水溶性的表面活性的化合物组成的混合物。在使用粘结剂组分的情况下,达到造型材料混合物的流动性的改善。

[0025] 在 EP 1 095 719 A2 中说明了一种基于水玻璃的粘结剂体系。该粘结剂体系含有水玻璃和吸湿性碱,以及此外还含有具有相当于粘结剂量的 8% 至 10% 的硅油的乳剂溶液,其中硅油具有小于等于 250°C 的沸点。添加硅乳剂来控制造型材料混合物的吸湿特性以及改善造型材料混合物的流动性。

[0026] 在 US 5,711,792 中说明了一种用于制造铸型的粘结剂组分,所述粘结剂组分包括由水溶液组成的无机粘结剂,所述水溶液含有多磷酸根链和 / 或硼酸根离子以及水溶性的表面活性的化合物。通过添加水溶性的表面活性的化合物来提高造型材料的流动性。

[0027] 迄今为止已知的无机粘结剂的另一个弱点是,以此制造的铸型的相对于高的空气湿度的低的稳定性。因此,成型体的经过较长的时间间隔的存储,如通常在有机粘结剂的情况下一样,可能并非是可靠的。

[0028] 借助作为粘结剂的水玻璃制造的铸型在金属铸造后经常显现出不利的崩解。尤其是当水玻璃通过借助二氧化碳的处理而硬化时,粘结剂能够在热的金属的影响下玻璃化,使得铸型非常硬,并且只是还要在大的耗费的情况下才能够从铸件中去除。因此,尝试在造型材料混合物中添加有机组分,所述有机组分在热的金属的影响下燃烧,并且通过形成气孔减轻铸型在铸造后的崩解。

[0029] 在 DE 2 059 538 中说明了芯砂混合物和型砂混合物,所述芯砂混合物和型砂混合物含有作为粘结剂的钠硅酸盐。为了获得铸型在金属铸造后的改善的崩解,在混合物中添加葡萄糖浆。加工成铸型的型砂混合物通过二氧化碳的引导通过而凝固。型砂混合物含有 1 至 3 重量%的葡萄糖浆、2 至 7 重量%的碱金属硅酸盐和足够量的芯砂或型砂。在示例中确定,含有葡萄糖浆的型和芯具有比含有蔗糖或纯葡萄糖的型和芯好得多的崩解特性。

[0030] 在 WO 2006/024540 A2 中说明了一种用于制造金属加工用铸型的造型材料混合物,所述造型材料混合物包括至少一种耐火的造型基材,以及一种基于水玻璃的粘结剂。在粘结剂中添加一定比例的微粒状金属氧化物,所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌。尤其优选使用沉淀硅酸或热解硅酸作为微粒状金属氧化物。通过微粒状金属氧化物,尤其是二氧化硅,达到铸型在金属铸造后的非常轻松的崩解,使得需要用于去除铸型的少量的耗费。

[0031] 但是,由于向造型材料混合物添加微粒状金属氧化物,造型材料混合物的流动特性明显变差,使得在制造铸型时的困难在于,达到模具的均匀的填充度,并且因此达到铸型的均匀的密度。因此,在最坏的情况下能够在铸型内出现造型材料混合物完全不凝结的区域。这个有缺陷的地方传给铸件,使得铸件是不能用的。作为另外的问题,造型材料混合物的不均匀的凝结是导致铸型的增加的脆性。这使浇铸过程的自动化变得困难,因为铸型在不损坏的情况下只能够不利地被运输。因此,优选在造型材料混合物中添加一定比例的薄片状的润滑剂,如石墨、云母或滑石,所述润滑剂应该降低在各个砂粒之间的摩擦,使得能够没有较大困难性地制造较复杂的铸型。

[0032] 但是,随着芯的几何形状的复杂性的增加,对造型材料混合物不断提出较高的要求。如果目前通过使用有机粘结剂来解决这个问题,那么在大批量生产中成功地引入无机粘结剂后,铸造厂也表明了愿望,也为非常复杂的铸型提供合适的无机粘结剂或耐火的造型材料混合物。在此必须确保,具有如此复杂的几何形状的芯也能够工业上批量地制造。因此必须能够遵循在制造芯期间的短的工艺周期,其中芯在其制造的所有阶段内必须具有足够高的强度,使得例如自动的制造也是可能的,而尤其是芯的薄壁区域不受到损坏。在此,在使用的型砂的特性波动的情况下,也必须保证芯的在制造过程的所有步骤中的强度。对于芯的制造而言,并非必然使用新砂。相反,型砂在铸造后再次被清理,并且再生物以后再次用于型和芯的制造。在型砂的再生时,大量残留在砂粒表面上的粘结剂被再次去除。例

如通过砂的移动,使得砂粒彼此摩擦,这能够机械地进行。但是,在大多数情况下不可能完全地去除粘结剂层。通过机械的作用,也能够损坏砂粒,以致最终在尽可能完全地去除粘结剂的要求和不损害砂粒的要求之间作出让步。因此通常不可能的是,在使用过的型砂的再生时,再次得到新砂的特性。与新砂相比,再生物通常具有较粗糙的表面。这对制造具有影响,或者对由再生物制造的造型材料混合物的流动特性也具有影响。

发明内容

[0033] 因此本发明的目的在于,提供一种用于制造金属加工用铸型的造型材料混合物,所述造型材料混合物包括至少一种耐火的造型基材以及基于水玻璃的粘结剂体系,其中造型材料混合物含有一定比例的微粒状金属氧化物,所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌,所述造型材料混合物允许制造具有非常复杂的几何形状的铸型,并且所述铸型也例如能够包括薄壁的部分。

[0034] 该目的借助具有权利要求 1 的特征的造型材料混合物得以实现。根据本发明的造型材料混合物的有利的改进方案是从属权利要求的主题。

[0035] 通过添加至少一种表面活性的物质能够显著地改善造型材料混合物的流动性。在制造铸型时,达到明显较高的密度,也就是说,耐火的造型基材的颗粒的填料明显较密地被压紧。因此提高铸型的稳定性,并且在铸型的在几何形状上要求高的部分中也能够明显地减少导致铸件外观变差的缺陷处。作为另一个优点,在使用根据本发明的用于制造铸型的造型材料混合物时,显著地减少造型模具的机械应力。砂的在模具上的磨蚀作用减小到最低程度,使得降低维修保养费用。此外,造型材料混合物的提高的流动性允许减少在射芯机上的射压,而为此不必忍受较差的芯紧实。

[0036] 令人吃惊地是,通过添加表面活性的物质,也能够达到芯的热强度的增加。因此,在制成芯后,能够迅速地从造型模具中取出该芯,使得短的生产周期是可能的。对于芯而言也可能的是,它们包括经受不起机械载荷的薄壁部分。

[0037] 根据本发明的造型材料混合物在成型后优选通过脱水并且通过引发缩聚作用来硬化。尽管原本预料到表面活性的物质妨碍了组织在玻璃似的膜内的形成,并且因此更可能导致热强度的下降,但是令人吃惊地是,表面活性的物质没有对由造型材料混合物制造的成型体的热强度产生消极的作用。

[0038] 根据本发明的用于制造金属加工用铸型的造型材料混合物包括至少:

[0039] - 一种耐火的造型基材;

[0040] - 一种基于水玻璃的粘结剂;

[0041] - 一定比例的微粒状金属氧化物,所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌;

[0042] 根据本发明,在造型材料混合物中添加一定比例的至少一种表面活性的物质。

[0043] 能够使用用于制造铸型的常用材料作为耐火的造型基材。例如石英砂或锆砂石适合的。此外,纤维状的耐火的造型基材也是合适的,例如粘土纤维。其它合适的耐火的造型基材例如是橄榄石、铬铁矿砂、蛭石。

[0044] 此外,也能够使用人造的造型材料作为耐火的造型基材,例如硅酸铝空心球(所谓的微球体),玻璃珠、玻璃颗粒或商品名为“**Cerabeads[®]**”或“**Carboaccucast[®]**”的

已知的球形的陶瓷造型基材。这些球形的陶瓷造型基材含有不同比例的例如作为矿物的莫来石、刚玉、 β -方石英。典型的组分例如含有大约相同比例的 Al_2O_3 和 SiO_2 。此外,还能够含有比例小于 10% 的其它成分,如 TiO_2 、 Fe_2O_3 。球形的陶瓷造型基材的半径最好小于 $1000\ \mu\text{m}$, 尤其小于 $600\ \mu\text{m}$ 。合成地制成的耐火的造型基材,例如莫来石 ($x\ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\ \text{SiO}_2$, 其中 $x = 2$ 至 3 , $y = 1$ 至 2 ; 理想的分子式为 Al_2SiO_5) 也是合适的。这些人造的造型基材不源自于天然来源, 并且也能够经历特别的成型工艺, 例如在如同在制造硅酸铝空心球、玻璃珠或球形的陶瓷造型基材一样。

[0045] 根据一个实施形式, 使用玻璃材料作为人造的造型基材。这些造型基材尤其是作为玻璃球或者作为玻璃颗粒来使用。能够使用常用的玻璃作为玻璃, 其中显示出高熔点的玻璃是优选的。例如由碎玻璃制成的玻璃珠和 / 或玻璃颗粒是合适的。硼酸盐玻璃同样也是合适的。在下表中示例地给出这种玻璃的组成。

[0046] 表 : 玻璃的组成

[0047]

成分	碎玻璃	硼酸盐玻璃
SiO_2	50 至 80%	50 至 80%
Al_2O_3	0 至 15%	0 至 15%
Fe_2O_3	< 2%	< 2%
$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	0 至 25%	0 至 25%
$\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$	5 至 25%	1 至 10%
B_2O_3		< 15%
其它	< 10%	< 10%

[0048] M^{II} : 碱土金属, 例如 Mg、Ca、Ba

[0049] M^{I} : 碱金属, 例如 Na、K

[0050] 但是, 除了在表中列出的玻璃外, 也能够使用其它的玻璃, 所述其它的玻璃的上述化合物的含量在上述范围外。同样也能够使用特种玻璃, 所述特种玻璃除了上述氧化物外, 还含有其它元素或它们的氧化物。

[0051] 玻璃球的直径最好为 1 至 $1000\ \mu\text{m}$, 优选为 5 至 $500\ \mu\text{m}$, 并且特别优选为 10 至 $400\ \mu\text{m}$ 。

[0052] 在借助铝的铸造试验中发现, 在使用人造的造型基材时, 主要在玻璃珠、玻璃颗粒或微球体的情况下, 在铸造后, 比在使用纯的石英砂时更少的型砂以附着的形式保留在金属表面上。因此, 使用人造的造型基材能够产生光滑的铸件表面, 其中不需要或者至少在显著更小的程度上需要通过辐射的耗费的后处理。

[0053] 全部造型基材都由人造的造型基材形成是不必要的。相对于耐火的造型基材的总量, 人造的造型基材的优选的比例为至少 3 重量%, 特别优选为至少 5 重量%, 尤其优选为

至少 10 重量%，最好至少大约为 15 重量%，特别优选为至少大约 20 重量%。耐火的造型基材最好具有可流动的状态，使得根据本发明的造型材料混合物能够以常用的射芯机来加工。

[0054] 根据本发明的造型材料混合物包括基于水玻璃的粘结剂作为其它组分。在此，使用常用的水玻璃作为水玻璃，如它们迄今为止已经用作在造型材料混合物中的粘结剂。这些水玻璃含有被溶解的硅酸钠或硅酸钾，并且能够通过玻璃状的硅酸钾和硅酸钠在水中的溶解来制造。水玻璃具有的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 模数最好在 1.6 至 4.0 的范围内，尤其是在 2.0 至 3.5 的范围内，其中 M 代表钠和 / 或钾。水玻璃最好具有在 30 至 60 重量%范围内的固体比例。该固体比例涉及在水玻璃中含有的 SiO_2 和 M_2O 的量。除了是玻璃外，基于水玻璃的粘结剂还能够含有其它作为粘结剂的组分。但是优选使用纯的水玻璃作为粘结剂。水玻璃的固体含量优选以多余 80 重量%，进一步优选以至少 90 重量%，尤其优选以至少 95 重量%，并且根据另一个实施形式以至少 98 重量%形成为碱金属硅酸盐。如果粘结剂含有磷酸盐，那么以 P_2O_5 计算并且相对于水玻璃的固体含量，其比例优选为小于 10 重量%，进一步优选为小于 5 重量%，并且根据另一个实施形式小于 2 重量%。根据一个实施形式，粘结剂不含有磷酸盐。

[0055] 此外，造型材料混合物含有一定比例的微粒状金属氧化物，所述金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锌。微粒状金属氧化物的平均的初生颗粒大小能够优选为在 $0.10\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 之间。但是，由于初生颗粒的团聚作用，金属氧化物的微粒大小最好小于 $300\ \mu\text{m}$ ，优选小于 $200\ \mu\text{m}$ ，尤其优选小于 $100\ \mu\text{m}$ 。根据一个实施形式，微粒大小大于 $5\ \mu\text{m}$ ，根据另一个实施形式大于 $10\ \mu\text{m}$ ，根据另一个实施形式大于 $15\ \mu\text{m}$ 。中间微粒大小优选在 5 至 $90\ \mu\text{m}$ 的范围内，尤其优选在 10 至 $80\ \mu\text{m}$ 的范围内，并且完全优选在 15 至 $50\ \mu\text{m}$ 的范围内。微粒大小例如通过筛分分析来确定。在具有 $63\ \mu\text{m}$ 的筛孔宽度的筛子上的筛分残留物特别优选为小于 10 重量%，最好小于 8 重量%。

[0056] 特别优选的是，使用二氧化硅作为微粒状的金属氧化物，其中在这里特别优选合成制备的无定形二氧化硅。

[0057] 微粒状的二氧化硅并非等同于耐火的造型基材。例如，如果使用石英砂作为耐火的造型基材，那么石英砂不能够同时作为微粒状的二氧化硅起作用。石英砂在 X 射线衍射图中显示出非常尖的反射，而无定形二氧化硅具有低的结晶度，并且因此在 X 射线衍射图中显示出明显较宽的反射。

[0058] 最好使用沉淀硅酸或热解硅酸作为微粒状的二氧化硅。这些硅酸不仅能够单独地使用，而且还能够以混合物的形式使用。沉淀硅酸通过碱金属硅酸盐水溶液与无机酸的反应得到。紧接着，将在此产生的沉淀物分离、干燥和研磨热解硅酸理解为在高温下通过从气相中的凝聚而获得的硅酸。热解硅酸的制备例如能够通过四氯化硅的火焰水解进行，或者在电弧炉中通过石英砂与焦炭或无烟煤的还原反应生成的一氧化硅气体，并且随后氧化成二氧化硅来进行。按照电弧炉工艺制成的热解硅酸能够仍然含有碳。沉淀硅酸和热解硅酸同样好地适合于根据本发明的造型材料混合物。这些硅酸在下文中称作为“合成的无定形二氧化硅”。

[0059] 热解硅酸的特点是极其特殊的表面。因此，微粒状的二氧化硅优选具有大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的特殊的表面，根据另一个实施形式，具有大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的特殊的表面。根据一个实施形式，

微粒状的二氧化硅具有小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的特殊的表面,根据另一个实施形式,具有小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的特殊的表面。该特殊的表面可通过根据 DIN 66131 的氮吸附作用来确定。

[0060] 根据一个实施形式,无定形的非紧密的微粒状的二氧化硅具有大于 $100\text{m}^3/\text{g}$ 的堆积密度,根据另一个实施形式,具有大于 $150\text{m}^3/\text{g}$ 的堆积密度。根据一个实施形式,无定形的非紧密的微粒状的二氧化硅具有小于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的堆积密度,根据另一个实施形式,具有小于 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的堆积密度。

[0061] 发明人认为,强碱性的水玻璃能够与排布在合成地制备的无定形二氧化硅的表面上的硅烷醇基团反应,并且在水蒸发时在二氧化硅和随后为固态的水玻璃之间建立强的结合。

[0062] 根据本发明的造型材料混合物含有表面活性的物质作为重要的其它组分。表面活性的物质理解为能够在含水的表明构成单分子层的物质,即例如能够用于构成膜的物质。此外,通过表面活性的物质使水的表面张力下降。适合的表面活性的物质例如为硅油。

[0063] 特别优选的是,表面活性的物质为表面活性剂。表面活性剂包括亲水的部分和疏水的部分,所述亲水的部分和疏水的部分在它们的性质上如此平衡,使得表面活性剂能够以例如微团的水相构成,或者聚积在界面上。

[0064] 在根据本发明的造型材料混合物中能够使用所有种类的表面活性剂。除了无机表面活性剂,非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及两性表面活性剂都是适合的。示例的非离子表面活性剂例如为乙氧基化或丙氧基化的长链的醇、胺或酸,如脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、脂肪胺乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物,相应的丙氧基化物或糖表面活性剂,例如基于脂肪醇的聚糖苷。脂肪醇优选包括 8 至 20 个碳原子。适合的阳离子表面活性剂为烷基铵化合物和咪唑啉化合物。

[0065] 对于根据本发明的造型材料混合物而言,优选使用阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂优选包括硫酸基、磺酸基、磷酸基或羧酸基作为极性的亲水基,其中硫酸基和磷酸基是特别优选的。如果使用含有硫酸基的阴离子表面活性剂,那么优选使用硫酸单酯。如果使用磷酸基作为阴离子表面活性剂的极性基团,那么特别优选是正磷酸单酯和二酯。

[0066] 在根据本发明的造型材料混合物中使用的表面活性剂共同的是,非极性的疏水部分优选由烷基、芳基和 / 或芳烷基形成,所述烷基、芳基和 / 或芳烷基优选包括 6 个以上的碳原子,特别优选的是 8 至 20 个碳原子。疏水部分能够具有线性链和支化结构。同样能够使用各种表面活性剂的混合物。

[0067] 特别优选的阴离子表面活性剂选自油烯基硫酸酯(盐)、硬酯基硫酸酯(盐)、棕榈基硫酸酯(盐)、肉豆蔻基硫酸酯(盐)、月桂基硫酸酯(盐)、癸基硫酸酯(盐)、辛基硫酸酯(盐)、2-乙基己基硫酸酯(盐)、2-乙基辛基硫酸酯(盐)、2-乙基癸基硫酸酯(盐)、棕榈基油烯基硫酸酯(盐)、亚油烯基硫酸酯(盐)、月桂基磺酸酯(盐)、2-乙基癸基磺酸酯(盐)、棕榈基磺酸酯(盐)、硬酯基磺酸酯(盐)、2-乙基硬酯基磺酸酯(盐)、亚油烯基磺酸酯(盐)、己基磷酸酯(盐)、2-乙基己基磷酸酯(盐)、辛基磷酸酯(盐)、月桂基磷酸酯(盐)、肉豆蔻基磷酸酯(盐)、棕榈基磷酸酯(盐)、棕榈基油烯基磷酸酯(盐)、油烯基磷酸酯(盐)、硬酯基磷酸酯(盐)、聚-(1,2-亚乙基)-酚羟基磷酸酯(盐)、聚-(1,2-亚乙基)-硬酯基磷酸酯(盐),以及聚-(1,2-亚乙基)-油烯基磷酸酯(盐)。

[0068] 在根据本发明的造型材料混合物中含有的纯的表面活性的物质相对于耐火的造

型基材的重量的比例优选为 0.001 至 1 重量%，特别优选为 0.01 至 0.5 重量%。这样的表面活性的物质经常在商业上作为 20% 至 80% 的溶液提供。在这种情况下，尤其是表面活性的物质的水溶液是优选的。

[0069] 原理上，表面活性的物质能够以例如溶解于粘结剂中的形式和单独的组分，或者也可以通过例如在添加剂中作为载体材料作用的固体组分，添加到造型材料混合物中。特别优选的是，表面活性的物质溶解于粘结剂中。

[0070] 根据一个优选的实施形式，耐火的造型基材至少按比例地由再生的耐火的造型基材形成。再生的耐火的造型基材理解为如下耐火的造型基材，其对于铸型的制造而言已经使用过至少一次，并且随后被再次清理，以便送回铸型的制造过程中。

[0071] 在根据本发明的铸型材料混合物中注意到的改善的流动性特别重要的是，造型材料混合物不含有例如纯石英砂的纯的耐火的造型基材，而是含有一定比例的再生的耐火的造型基材，例如再生的石英砂。再生的耐火的造型基材与再生方式无关地还含有粘结剂残留物，所述残留物不能够毫无困难地从晶粒的表面除去。该残余物赋予再生物“迟钝的特性”，并且降低造型材料混合物的流动性。基于这些，复杂的模具实际上经常只能够用新砂制造。但是，根据本发明的造型材料混合物具有良好的流动性，使得即使造型材料混合物包括一定比例的再生的耐火的造型基材，具有非常复杂的几何形状的芯的制造也是可能的。在此令人惊奇地发现，由再生的耐火的造型基材制成的模具同样具有非常高的形状稳定性，尤其是热强度。该强度明显高于在由如下造型材料混合物制成的模具的情况下的热强度，所述造型材料混合物出了耐火的造型基材外，还含有作为粘结剂的水玻璃以及细颗粒的无定形二氧化硅，但是不含有表面活性的物质，尤其是不含有表面活性剂。

[0072] 为了再生，本身能够使用例如上述耐火的造型基材的所有的耐火的造型基材。在再生前污染耐火的造型基材的粘结剂本身不受限制。在耐火的造型基材的早先的应用中，能够使用有机粘结剂和无机粘结剂。因此，能够使用各种用过的耐火的造型基材的混合物和用于再生的用过的耐火的造型基材的纯的种类。优选使用再生的耐火的造型基材，所述造型基材由仅仅一种用过的耐火的造型基材制成，其中用过的耐火的造型基材仍然含有的剩余物优选为无机粘结剂，特别优选为基于水玻璃的粘结剂，尤其是基本上由水玻璃构成的粘结剂。

[0073] 为耐火的造型基材的再生，本身能够使用任意的的方法。因此，用过的耐火的造型基材例如能够机械地再生，其中在铸造后留在用过的耐火的造型基材上的粘结剂剩余物或裂解产物通过摩擦去除。为此，型砂例如能够强烈地运动，使得通过相邻的晶粒的碰撞除去附着在晶粒上的耐粘剂剩余物。粘结剂剩余物能够然后通过筛分和除尘与再生的耐火的造型基材分离。需要时，用过的耐火的造型基材也能够热预处理，以便使在耐火的造型基材的晶粒上的粘结剂膜脆化，以致其能够被轻松地擦掉。尤其是当用过的耐火的造型基材仍然含有作为粘结剂的水玻璃剩余物时，能够以用水冲洗用过的耐火的造型基材的方式进行清理。

[0074] 用过的耐火的造型基材也能够热再生。这样的再生例如在被有机粘结剂的剩余物污染的用过的耐火的造型基材中是常见的。在空气进入的情况下，有机粘结剂剩余物燃烧。需要时，能够实施机械的预清洁，使得一定比例的粘结剂剩余物已经被去除。

[0075] 尤其优选的是，使用再生的耐火的造型基材，所述造型基材从水玻璃污染的用

过的耐火的造型基材中获得,其中热再生用过的耐火的造型基材。在这样的再生方法中提供用过的耐火的造型基材,在所述造型基材上附着有基于水玻璃的粘结剂。那么,用过的铸造用砂受到热处理,其中用过的耐火的造型基材被加热到至少 200℃ 的温度。

[0076] 例如在 WO 2008/101668 A1 中说明了这样的方法。

[0077] 在造型材料混合物中含有的耐火的造型基材的一定比例的再生的耐火的造型基材本身能够任意地选择。耐火的造型基材能够完全地由再生的耐火的造型基材组成。但是也可能是,耐火的造型基材只包含再生的耐火的造型基材的小部分。例如,相对于造型材料混合物中含有的耐火的造型基材,再生的耐火的造型基材的比例能够在 10 和 90 重量%之间,根据另一个优选的实施形式在 20 和 80 重量%之间。但是较大或较小的比例也是可能的。

[0078] 根据一个实施形式,在根据本发明的造型材料混合物中添加至少一种碳水化合物。通过向造型材料混合物添加碳水化合物,铸型能够基于无机粘结剂制造,所述铸型不仅在制成后立即具有高的强度,而且在放置较长时间的情况下也具有高的强度。此外,金属铸造后获得具有非常高的表面质量的铸件,使得在去除铸型后只需要略微地对铸件的表面进行精加工。能够使用单糖或双糖以及高分子低聚糖或多聚糖作为碳水化合物。本身对使用的碳水化合物的纯度没有提出过多要求。足够的是,碳水化合物相对于干重以大于 80 重量%的纯度,尤其优选以大于 90 重量%的纯度存在,相应地相对于干重,尤其优选以大于 95 重量%的纯度存在。碳水化合物的单糖单元本身能够任意地连接。碳水化合物优选具有线性的结构,例如 α -糖苷或 β -糖苷的 1,4-连接。但是,碳水化合物也能够完全地或部分地为 1,6-连接,例如具有直至 6% 的 α -1,6 键的支链淀粉。

[0079] 碳水化合物的量本身能够相对少量地选择,以便观察到在铸造前的铸型的强度上的明显的效果或在表面品质上的明显的改善。优选的是,相对于耐火的造型基材,碳水化合物的比例在 0.01 至 10 重量%的范围内选择,特别优选在 0.02 至 5 重量%的范围内,尤其优选在 0.05 至 2.5 重量%的范围内,并且完全特别优选在 0.1 至 0.5 重量%的范围内选择。在大约 0.1 重量%的范围内的少量比例的碳水化合物就导致明显的效果。

[0080] 根据另一个实施形式,碳水化合物能够以非衍生的形式包含在造型材料混合物内。这样的碳水化合物能够从自然资源中获得,如从例如谷物或马铃薯的植物中获得。这样的从自然资源中获得的碳水化合物的分子重量例如通过化学的水解或酶的水解来降低,以便例如改善在水中的溶解性。但是除了非衍生的碳水化合物,即只是由碳、氧和氢构成的碳水化合物,也能够使用衍生的碳水化合物,在所述衍生的碳水化合物中,例如一部分或全部的羟基与例如烷基醚化。适合的衍生的碳水化合物例如为乙基纤维素或羧甲基纤维素。

[0081] 本身能够使用已经为低分子的碳氢化合物,如单糖或双糖。例如葡萄糖和蔗糖。但是尤其是在使用低聚糖或多聚糖时观察到有利的效果。因此,特别优选的是,使用低聚糖或多聚糖作为碳水化合物。

[0082] 在这种情况下,优选的是,低聚糖或多聚糖的摩尔质量在 1000 至 100000g/mol 的范围内,最好为 2000 和 30000g/mol。尤其是当碳水化合物的摩尔质量在 5000 至 20000g/mol 的范围内时,观察到铸型的强度明显提高,使得铸型在制造时可轻松地 从模具中取出并且运输。在放置较长时间的情况下,铸型也显示出非常良好的强度,使得可能的是,即使

经过数日在空气湿度侵入的情况下,铸型的用于铸件的批量生产所需的放置也是毫无困难的。在水的作用下的抗耐性也是十分良好的,所述抗耐性例如在铸型上涂覆铸型涂料时是不可避免的。

[0083] 优选的是,多聚糖由葡萄糖单元构成,其中这些葡萄糖单元优选为 α -糖苷或 β -糖苷的 1,4-连接。但是也可能的是,使用除了葡萄糖还含有其它单糖的糖类化合物,例如半乳糖或果糖,作为根据本发明的添加剂。例如适合的碳水化合物为乳糖(由半乳糖和葡萄糖组成的 α -1,4-连接或 β -1,4-连接的双糖)或蔗糖(由 α -葡萄糖和 β -果糖组成的双糖)。

[0084] 特别优选的是,碳水化合物选自纤维素、淀粉和糊精以及这些碳水化合物的衍生物。适合的衍生物例如为完全或部分地与烷基醚化的衍生物。但是也能够进行其它的衍生作用,例如与无机酸或有机酸的酯化作用。

[0085] 当使用特殊的碳水化合物并且在这种情况下尤其优选淀粉、糊精(淀粉的水解产物)和它们的衍生物作为用于造型材料混合物的添加剂时,能够达到铸型以及铸件的表面的稳定性的另一个优化。作为淀粉,尤其能够使用在自然界存在的淀粉,例如马铃薯淀粉、玉米淀粉、米淀粉、豌豆淀粉、香蕉淀粉、马栗淀粉或小麦淀粉。但是也可能使用变性淀粉,例如膨胀淀粉、稀糊淀粉、氧化淀粉、柠檬酸酯淀粉、醋酸酯淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉或磷酸酯淀粉。实际上不存在淀粉的选择上的限制。淀粉例如能够是低粘性、中粘性或高粘性的,阳离子或阴离子的,可溶于冷水或可溶于热水的。糊精尤其优选地选自马铃薯糊精、玉米糊精、黄糊精、白糊精、硼砂糊精、环糊精和麦芽糊精。

[0086] 尤其是在制造具有非常薄的壁部分的铸型时,造型材料混合物优选附加地包括含磷的化合物。在此,本身能够使用有机和无机的磷化合物。此外,为了在金属铸造时不引发不期望的副反应,优选的是,在含磷的化合物中的磷优选以 V 价氧化态存在。通过添加含磷的化合物能够进一步提高铸型的稳定性。那么这对于如下情况是尤其有意义的,在金属铸造时,液态金属出现在斜面上并且在那里由于高的金属静力学压力产生侵蚀作用,或者能够导致尤其薄的壁部的变形。

[0087] 在此,含磷的化合物以磷酸盐(酯)或氧化磷的形式存在。在此,磷酸盐能够作为碱金属磷酸盐或碱土金属磷酸盐存在,其中特别优选的是钠盐。本身也能够使用磷酸铵或其它金属离子的磷酸盐。但是,作为优选而提及的碱金属磷酸盐或碱土金属磷酸盐是容易获得的,并且本身可以任意的量廉价地提供。

[0088] 如果含磷的化合物以氧化磷的形式添加到造型材料混合物中,那么氧化磷优选以五氧化二磷的形式存在。但是也能够使用三氧化二磷和四氧化二磷。

[0089] 根据另一个实施形式,在造型材料混合物中添加具有氟磷酸的盐的形式的含磷的化合物。在这种情况下,特别优选的是单氟磷酸的盐。尤其优选的是钠盐。

[0090] 根据一个优选的实施形式,在造型材料混合物中添加作为含磷的化合物的有机磷酸盐(酯)。在这种情况下,优选的是烷基磷酸盐(酯)或芳基磷酸盐(酯)。在此,烷基优选包括 1 至 10 个碳原子,并且能够为直链或支化的。芳基优选包括 6 至 18 个碳原子,其中该芳基也能够通过烷基取代。特别优选的是磷酸盐(酯)化合物,所述磷酸盐(酯)化合物来源于单体的或聚合的碳水化合物,例如葡萄糖、纤维素或淀粉。使用含磷的有机组分作为添加剂在两个方面是有利的。一方面,通过磷成分能够获得铸型的必要的热稳定性,并

且另一方面,通过有机成分对相应的铸件的表面质量起到积极的影响。

[0091] 能够使用正磷酸盐和多磷酸盐、焦磷酸盐或偏磷酸盐作为磷酸盐。磷酸盐例如能够通过相应的酸与例如如 NaOH 的碱金属碱或碱土金属碱的中和作用来制成,其中磷酸根离子的所有负电荷并非必然地通过金属离子饱和。能够使用金属磷酸盐和金属磷酸氢盐以及金属磷酸二氢盐,例如 Na_3PO_4 、 NaHPO_4 和 NaH_2PO_4 。同样能够使用无水的磷酸盐以及磷酸盐的水合物。磷酸盐能够以结晶和无定形的形式引入造型材料混合物中。

[0092] 多磷酸盐理解为包括一个以上磷原子的线性的磷酸盐,其中磷酸原子分别通过氧桥连接。多磷酸盐通过正磷酸盐在去水的情况下的缩合来获得,使得获得分别通过角连接的 PO_4^- 四面体的线性链。多磷酸盐具有通式 $(\text{O}(\text{PO}_3)_n)^{(n+2)-}$,其中 n 相当于链长。磷酸盐能够包括直至几百个的 PO_4^- 四面体。但是,优选使用具有较短的链长的多磷酸盐。n 值优选为 2 至 100,尤其优选为 5 至 50。也能够使用较高程度缩合的磷酸盐,即多磷酸盐,在所述多磷酸盐中, PO_4^- 四面体通过两个以上的角相互连接并且因此在二维或三维上表现为聚合作用。

[0093] 偏磷酸盐理解为由分别通过角连接的 PO_4^- 四面体构成的环状结构。偏磷酸盐具有通式 $(\text{PO}_3)_n^n$,其中 n 至少为 3。n 值优选为 3 至 10。

[0094] 不仅能够使用单独的磷酸盐(酯),而且也能够使用由各种磷酸盐(酯)和/或氧化磷组成的混合物。

[0095] 相对于耐火的造型基材,含磷的化合物的优选的比例在 0.05 和 1.0 重量%之间。在小于 0.05 重量%的比例的情况下,发现对铸型的形状稳定性没有明显的影响。如果磷酸盐(酯)的比例超过 1.0 重量%,那么铸型的热强度急剧降低。含磷的化合物的比例优选在 0.1 和 0.5 重量%之间选择。以 P_2O_5 计算,含磷的化合物优选含有 0.5 和 90 重量%之间的磷。如果使用无机的磷化合物,那么以 P_2O_5 计算,这些无机的磷化合物优选含有 40 至 90 重量%的磷,尤其优选含有 50 至 80 重量%的磷。如果使用有机的磷化合物,那么以 P_2O_5 计算,这些有机的磷化合物优选含有 0.5 至 30 重量%的磷,尤其优选含有 1 至 20 重量%的磷。

[0096] 含磷的化合物本身能够以固体或被溶解的形式添加到造型材料混合物中。优选的是,将含磷的化合物作为固体添加到造型材料混合物中。如果含磷的化合物以被溶解的形式添加,那么优选水作为溶剂。

[0097] 根据本发明的造型材料混合物为由至少所述组分组成的充分的混合物。在此,耐火的造型基材的微粒最好涂覆有粘结剂层。然后能够通过存在于粘结剂中的水(相对于粘结剂的重量,大约为 40 至 70 重量%)的蒸发达到耐火的造型基材的微粒之间的牢固的结合。

[0098] 粘结剂,——即水玻璃以及微粒状的金属氧化物,尤其是合成的无定形二氧化硅——,和表面活性的物质在造型材料混合物中含有的比例优选小于 20 重量%,尤其优选小于 15 重量%。在此,粘结剂的比例与粘结剂的固体比例有关。如果使用实心的造型基材,例如石英砂,那么含有粘结剂的比例最好小于 10 重量%,优选小于 8 重量%,尤其优选小于 5 重量%。如果使用具有低密度的耐火的造型基材,例如上述的微空心球,那么相应地提高粘结剂的比例。为了保持耐火的造型基材的晶粒的结合,根据一个实施形式,粘结剂的比例选择为大于 1 重量%,根据另一个实施形式选择为大于 1.5 重量%。

[0099] 水玻璃与微粒状的金属氧化物,特别是合成的无定形二氧化硅的比例能够在宽的

范围内变化。这提供如下优点,改善铸型的初始强度,即直接从热的模具中取出后的强度,并且改善耐湿性,而相对于不具有无定形二氧化硅的水玻璃粘结剂,没有显著地影响最终强度,即在铸型冷却后的强度。这特别是在轻金属铸造中是非常感兴趣的。一方面,高的初始强度是所期望的,以便能够在铸型制成后没有问题地将其运送,或者与其它铸型组装。另一方面,在硬化后的最终强度不应过高,以便避免在铸造后在粘结剂崩解方面的困难,也就是说,造型基材应该能够在铸造后毫无问题地从铸型的空腔中去除。

[0100] 微粒状的金属氧化物,尤其是合成的无定形二氧化硅,相对于粘结剂的总重量,在粘结剂中含有的比例为 2 至 80 重量%,优选在 3 和 60 重量%之间,尤其优选在 4 和 50 重量%之间。

[0101] 在本发明的一个实施形式中,在根据本发明的造型材料混合物中含有的造型基材能够含有至少一定比例的微空心球。微空心球的直径通常在 5 至 500 μm 的范围内,最好在 10 至 350 μm 的范围内,并且壳的厚度通常在微球体的直径的 5 至 15% 的范围内。这种微球体具有非常小的比重,使得在使用微空心球的情况下制成的铸型具有轻的重量。特别有利的是微空心球的绝缘作用。因此,当铸型应该具有提高的绝缘作用时,微空心球尤其用于铸型的制造。这样的铸型例如是在开头部分中说明的冒口,所述冒口起到平衡贮液器的作用并且含有液态金属,其中金属应该如此长时间地保持在液态下,直至填充入空心型内的金属凝固。含有微空心球的铸型的另一个应用领域例如是铸型的相当于制成的铸件形状的特别薄的壁部的部分。通过微空心球的绝缘作用确保,在薄壁部分内的金属不提前凝固并且因此阻塞在铸型内的路径。

[0102] 如果使用微空心球,那么由于这些微空心球的低的密度,最好以在最好小于 20 重量%的范围内的比例,尤其优选在 10 至 18 重量%的范围内的比例来使用粘结剂。这些值与粘结剂的固体比例有关。

[0103] 微空心球最好由硅酸铝组成。这些硅酸铝微空心球最好具有大于 20 重量%的氧化铝含量,但是也能够具有大于 40 重量%的含量。这样的微空心球例如由 Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt 以如下商品名出售:Omega-**Spheres**[®] SG——具有大约 28% 至 33% 的氧化铝含量、Omega-**Spheres**[®] WSG——具有大约 35% 至 39% 的氧化铝含量和 E-**Spheres**[®]——具有大约 43% 的氧化铝含量。相应的产品可在 PQ Corporation (USA) 以商品名“**Extendspheres**[®]”获得。

[0104] 根据另一个实施形式,使用由玻璃构成的微空心球作为耐火的造型基材。

[0105] 根据一个特别优选的实施形式,微空心球由硼硅酸盐玻璃组成。在此,以 B_2O_3 计算,硼硅酸盐玻璃具有大于 3 重量%的硼比例。微空心球的比例相对于造型材料混合物最好选择为小于 20 重量%。在使用硼硅酸盐玻璃微空心球是,优选选择小比例。该比例最好小于 5 重量%,优选小于 3 重量%,并且尤其优选在 0.01 至 2 重量%的范围内。

[0106] 如上所述,在一个优选的实施形式中,根据本发明的造型材料混合物含有至少一定比例的作为耐火的造型基材的玻璃颗粒和 / 或玻璃珠。

[0107] 也可能的是,造型材料混合物构成为放热的造型材料混合物,所述放热的造型材料混合物例如适用于制造放热的冒口。为此,造型材料混合物含有可氧化的金属和适合的氧化剂。相对于造型材料混合物的总质量,可氧化的金属优选形成 15 至 35 重量%的比例。

相对于造型材料混合物,优选以 20 至 30 重量%的比例添加氧化剂。适合的可氧化的金属例如为铝或镁。适合的氧化剂例如为氧化铁或硝酸钾。

[0108] 根据另一个实施形式,根据本发明的造型材料混合物除了表面活性的物质外还含有一定比例的润滑剂,例如薄片状的润滑剂,尤其是石墨、 MoS_2 、滑石和 / 或叶蜡石。添加的例如石墨的润滑剂的量相对于造型基材最好为 0.05 重量%至 1 重量%。

[0109] 除了所述组分外,根据本发明的造型材料混合物还包括其它的添加剂。例如能够添加使铸型从造型模具中的脱离变得容易的内脱模剂。适合的内脱模剂例如为硬脂酸钙、脂肪酸酯、蜡、天然树脂或特殊的醇酸树脂。此外,也能够将硅烷加入到根据本发明的造型材料混合物中。

[0110] 因此,在一个实施形式中,根据本发明的造型材料混合物含有有机添加剂,所述有机添加剂的熔点在 40 至 180°C 的范围内,最好在 50 至 175°C 的范围内,即在室温下为固态。在此,有机添加剂理解为分子骨架主要由碳原子构成的化合物,即例如有机聚合物。通过添加有机添加剂能够进一步改善铸件的表面的品质。有机添加剂的作用机理并不清楚。但是不愿受到这种理论的束缚,本发明人认为,至少一部分有机添加剂在浇铸过程中燃烧,并且在此产生在液态金属和形成铸型壁的造型基材之间的薄的气垫,并且因此防止在液态金属和造型基材之间的反应。此外,本发明人认为,一部分有机添加剂在浇铸时充满的还原性气氛下形成所谓的光亮碳的薄层,所述光亮碳同样防止在金属和造型基材之间的反应。作为其它有利的作用,通过添加有机添加剂能够实现铸型在硬化后的强度的增加。

[0111] 分别相对于造型基材,有机添加剂优选以 0.01 至 1.5 重量%的量,尤其优选以 0.05 至 1.3 重量%的量,特别优选以 0.1 至 1.0 重量%的量添加。

[0112] 发现能够借助极其不同的有机添加剂实现铸件的表面的改善。适合的有机添加剂例如为:苯酚-甲醛树脂,例如酚醛清漆;环氧树脂,例如双酚-A-环氧树脂、双酚-F-环氧树脂或环氧化的酚醛清漆;多元醇,例如聚乙二醇或聚丙二醇;聚烯烃,例如聚乙烯或聚丙烯;由如乙烯或丙烯的烯烃和如乙酸乙烯酯的其它共聚单体组成的共聚物;聚酰胺,例如聚酰胺-6、聚酰胺-12 或聚酰胺-6,6;天然树脂,例如香脂树脂;脂肪酸,例如硬脂酸;脂肪酸酯,例如棕榈酸鲸蜡酯;脂肪酸酰胺,例如乙二胺双硬脂酰胺;以及金属皂,例如单价至三价金属的硬脂酸盐或油酸盐。有机添加剂能够作为纯的物质和各种有机化合物的混合物存在。

[0113] 根据另一个实施形式,根据本发明的造型材料混合含有一定比例的至少一种硅烷。适合的硅烷例如为氨基硅烷、环氧基硅烷、巯基硅烷、羟基硅烷、甲基丙烯基硅烷、脲基硅烷和聚硅氧烷。用于适合的硅烷的示例为 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -羟基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)-三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0114] 相对于微粒状的粘结剂,典型地使用大约 5%至 50%的硅烷,最好是大约 7%至 45%的硅烷,特别优选是大约 10%至 40%的硅烷。

[0115] 尽管借助根据本发明的粘结剂可达到高的强度,但是借助根据本发明的造型材料混合物制造的铸型,尤其是芯和型,在铸造后令人惊奇地显示出良好的崩解,尤其是在铝铸件的情况下。然而,由根据本发明的造型材料混合物制造的成型体的使用不局限于轻金属

铸件。铸型通常是用于金属的铸造。这样的金属例如为如黄铜或青铜的有色金属以及铁族金属。

[0116] 本发明进一步涉及一种用于制造金属加工用铸型的方法，其中使用根据本发明的造型材料混合物。根据本发明的方法包括如下步骤：

[0117] - 制备上述造型材料混合物；

[0118] - 将造型材料混合物成型；

[0119] - 通过加热造型材料混合物，将成型的造型材料混合物硬化，从而获得硬化的铸型。

[0120] 在制备根据本发明的造型材料混合物时，通常如此进行，首先预置入耐火的造型基材，并且然后在搅拌的情况下加入粘结剂。

[0121] 如已经在根据本发明的造型材料混合物的阐述中所述，耐火的造型基材那个至少按比例地由再生的使用过的耐火的造型基材形成。

[0122] 特别优选的是，使用再生的耐火的造型基材，所述再生的耐火的造型基材由用过的耐火的造型基材制成，所述用过的耐火的造型基材附着有由水玻璃组成的粘结剂剩余物。进一步优选的是，使用再生的耐火的造型基材，所述再生的耐火的造型基材由用过的耐火的造型基材制成，所述用过的耐火的造型基材附着有由水玻璃组成的粘结剂剩余物，并且所述用过的耐火的造型基材可热再生，其中为了再生，优选使用如在 WO 2008/101668 A1 中说明的方法。为此，用过的耐火的造型基材热再生，所述用过的耐火的造型基材带有基于水玻璃的粘结剂，在所述粘结剂中添加有微粒状的金属氧化物，尤其是无定形二氧化硅，例如热解硅酸。

[0123] 因此，借助根据本发明的方法，可能的是，在制造铸型和随后的浇铸时循环地引导耐火的造型基材，其中只是例如在再生期间通过筛分离的耐火的造型基材的部分通过新的耐火的造型基材替代。

[0124] 水玻璃以及微粒状的金属氧化物，尤其是合成的无定形二氧化硅，还有表面活性的物质本身能够以任意的顺序添加给耐火的造型基材。表面活性的物质能够以本体或者作为溶液或乳剂添加，其中优选使用水作为溶剂。水乳剂或表面活性的物质的溶液是优选的。在制备造型材料混合物时，优选如此进行，使得不发生过多的泡沫形成。这一方面能够通过选择表面活性的物质达到。另一方面，如果需要的话，也可能添加消泡剂。

[0125] 上述其它添加剂本身能够以造型材料混合物的任意形式添加。它们能够单独地或作为混合物按剂量添加。它们能够以固体的形式添加，但是也能够以溶液、糊剂或分散体的形式添加。如果作为溶液、糊剂或分散体进行添加，那么优选水作为溶剂。同样可能的是，利用作为粘结剂使用的水玻璃作为用于添加剂的溶液介质或分散介质。

[0126] 根据一个优选的实施形式，提供作为双组分体系的粘结剂，其中第一液态的组分含有水玻璃，并且第二固态的组分含有微粒状的金属氧化物。此外，固态的组分例如能够含有磷酸盐（酯）以及需要时含有碳水化合物。表面活性的物质优选添加到液体组分中。

[0127] 在制备造型材料混合时，将耐火的造型基材预置入混合器内，并且然后优选首先添加粘结剂的固态的组分，并且与耐火的造型基材混合物。混合持续时间选择为，使得耐火的造型基材和固态粘结剂组分紧密地混合。混合持续时间与待制备的造型材料混合物的量以及使用的混合设备有关。优选的是，混合持续时间在 1 和 5 分钟之间选择。在优选使混

合物进一步运动的情况下,然后添加粘结剂的液态的组分,并且然后继续混合该混合物,直至耐火的造型基材的晶粒上构成均匀的粘结剂层。在这里,混合持续时间也与待制备的造型材料混合物的量以及使用的混合设备有关。优选的是,用于混合过程的持续时间在 1 和 5 分钟之间选择。液态的组分不但理解为各种液态的组分的混合物,而且还理解为所有液态的各个组分的总和,其中也能够单独地添加后者。同样固态的组分不但理解为各个或所有上述固态的组分的混合物,而且还理解为所有固态的各个组分的总和,其中能够共同或相继朝造型材料混合物中添加后者。

[0128] 根据另一个实施形式,也能够首先将粘结剂的液态的组分加入到耐火的造型基材中,并且随后才向混合物中导入固态的组分。根据另一个实施形式,首先将相对于造型基材的重量的 0.05% 至 0.3% 的水加入耐火的造型基材中,并且紧接着才添加粘结剂的固态和液态的组分。在该实施形式中,能够获得在造型材料混合物的加工时间上的令人吃惊的积极效果。本发明人认为,以这种方式降低了粘结剂的固态的组分的除水效果,并且因此延缓了硬化过程。

[0129] 紧接着,使造型材料混合物形成所希望的形状。在此,使用常用于成型的方法。例如,造型材料混合物能够借助于射芯机在借助压缩空气的情况下射入造型模具内。紧接着,造型材料混合物通过输入热量而硬化,以便使粘结剂中含有的水分蒸发。加热例如能够在造型模具中进行。可能的是,铸型已经在造型模具内完全地硬化。但是也可能的是,铸型只是在其边缘区域内硬化,使得其具有足够的强度,以便能够从造型模具中取出。紧接着,铸型能够通过去除其中的水分完全地硬化。这例如能够在炉中进行。水分去除例如也能够通过在降低压力的情况下使水分蒸发来进行。

[0130] 通过将加热的空气吹入造型模具中能够加速铸型的硬化。在方法的这个实施形式中实现在粘结剂中含有的水的快速运走,从而使铸型在适用于工业应用的时间间隔内凝固。吹入的空气的温度最好为 100°C 至 180°C,尤其优选为 120°C 至 150°C。被加热的空气的流速最好设定为,使得在适用于工业应用的时间间隔内进行铸型的硬化。时间间隔与制造的铸型的尺寸有关。力求在小于 5 分钟的时间间隔内,最好在小于 2 分钟的时间间隔内硬化。但是,在非常大的铸型的情况下,也可能需要更长的时间间隔。

[0131] 从造型材料混合物中去除水分也能够通过如下方式进行,通过微波的辐射导致造型材料混合物的加热。但是,优选在铸型从造型模具中取出后进行微波的辐射。但是为此铸型必须已经具有足够的强度。如已经所述,这例如能够通过至少铸型的外壳已经在造型模具中硬化来实现。

[0132] 如已经所述,造型材料混合物此外还包括有机添加剂。本身能够在制备造型混合物的任意时间点进行这些另外的有机添加剂的添加。在此,有机添加剂能够以本体或以溶液的形式添加。

[0133] 水溶性的有机添加剂能够以水溶液的形式使用。如果有机添加剂可溶于粘结剂中,并且在其中经过数月不分解地保持稳定,那么它们也能够溶解于粘结剂中,并且因此共同与该粘结剂添加到造型基材中。溶液水的添加剂能够以分散体或糊剂的形式使用。分散体或糊剂优选含有水作为分散介质。有机添加剂的溶液或糊剂本身也能够有机溶剂中制备。然而,如果为了添加有机添加剂而使用溶剂,那么最好使用水。

[0134] 有机添加剂最好作为粉末或作为短纤维添加,其中平均的微粒大小或纤维长度优

选地选择为,使得其不超过耐火的造型材料混合物颗粒的大小。特别优选的是,有机添加剂通过具有大约 0.3mm 的筛孔的筛子来筛分。为了减少加入到耐火的造型基材中的组分的数量,微粒状的金属氧化物和一种或多种有机添加剂最好不是分开地添加到型砂中,而是预先混合物。

[0135] 如果造型材料混合物含有硅烷或硅氧烷,那么通常以将它们预先加入粘结剂中的形式来进行添加。但是,硅烷或硅氧烷也能够作为分开的组分加入造型基材中。但是,特别有利的是,使微粒状的金属氧化物硅烷化,也就是说,金属氧化物与硅烷或硅氧烷混合物,使得其表面具有薄的硅烷层或硅氧烷层。如果使用如此预处理的微粒状的金属氧化物,那么相对于未处理的金属氧化物,具有提高的强度以及改善的抗高空气湿度性。如所述,如果将有机添加剂添加到造型材料混合物或微粒状的金属氧化物中,那么在硅烷化之前进行是适宜的。

[0136] 根据本发明的方法本身适用于制造所有用于金属铸造的通常的铸型,即例如芯和型。在此,特别有利的是,也能够制造包括非常薄的壁部分或复杂的挠曲部的铸型。尤其是在添加绝缘的耐火的造型基材时或者在向根据本发明的造型材料混合中添加放热的材料时,根据本发明的方法适用于制造冒口。

[0137] 由根据本发明的造型材料混合物或借助根据本发明的方法制造的铸型在制成后立即具有高的强度,而铸型的强度在硬化后不会高到使得在铸件制成后去除铸型时出现困难。此外,这些铸型在提高空气湿度的情况下具有高的稳定性,也就是说,铸型能够令人吃惊地经过较长时间也毫无问题地贮存。作为特别的优点,铸型具有在机械负荷下的非常高的稳定性,使得也能够实现铸型的薄壁的部分或具有非常复杂的几何形状的部分,而它们在浇铸时不会由于金属静力学压力变形。因此,本发明的另一个主题是铸型,所述铸型根据上述根据本发明的方法获得。

[0138] 根据本发明的铸型普遍适用于金属铸造,尤其是轻金属铸造。在铝铸造中获得特别有利的结果。在此,根据一个优选的实施形式,通过由根据本发明的造型材料混合物制造的铸型在浇铸后再次被清理,循环地引导耐火的造型基材,其中获得再生的耐火的造型基材,所述再生的耐火的造型基材随后再次能够用于制备造型材料混合物,由所述造型材料混合物随后再次制造铸型。

[0139] 在此,特别优选的是,用过的耐火的造型基材的再生按照热工艺进行。

[0140] 在此,根据一个实施形式提供用过的耐火的造型基材,所述用过的耐火的造型基材带有基于水玻璃的粘结剂,在所述粘结剂中添加有微粒状的金属氧化物,尤其是无定形二氧化硅。对用过的耐火的造型基材进行热处理,其中将用过的耐火的造型基材加热到至少 200°C 的温度。

[0141] 在此,用过的耐火的造型基材的总体积应该达到该温度。对用过的耐火的造型基材进行热处理的持续时间例如与用过的耐火的造型基材的量或含有水玻璃的粘结剂的量有关,所述粘结剂附着在用过的耐火的造型基材上。处理持续时间也取决于在先前实施的浇铸中使用的铸型是否已经尽可能崩解为砂或者仍然包括较大的碎片或聚合物。热再生的继续进行例如能够通过取样确定。取出的试样应该在例如在铸型的振动时出现的轻的机械作用下崩解为散砂。在耐火的造型基材的晶粒之间的结合应该变弱,使得可毫无问题地筛分经热处理的耐火的造型基材,以便分离较大的聚合物或杂质。热处理的持续时间例如能

能够在 5 分钟和 8 小时之间选择。但是更长或更短的处理时间同样也是可能的。例如通过在经热处理的铸造用砂的试样上确定酸消耗,跟踪热再生的进展。如铬铁矿砂的铸造用砂本身能够具有基本性质,使得铸造用砂影响酸消耗。但是能够考虑作为用于再生的继续进行的参数的相对的酸消耗。为此,首先确定为再次清理设有的用过的耐火的造型基材的酸消耗。为了观察再生,确定再生的耐火的造型基材的酸消耗,并且与用过的耐火的造型基材的酸消耗联系起来。通过在根据本发明的方法中实施的热处理,由于再生的耐火的造型基材的酸消耗最好减少至少 10%。热处理优选继续进行,直至与用过的耐火的造型基材的酸消耗相比,酸消耗减少至少 20%,尤其是至少 40%,特别优选至少 60% 并且尤其优选至少 80%。酸消耗以每 50g 的耐火的造型基材所消耗的酸的 ml 表示,其中具有 0.1n 盐酸的确定以类似于在 VDG(德国铸造协会)规则 P28(1979 年 5 月)中说明的方法来确定。在示例中精确地实施用于确定酸消耗的方法。在 W02008/101668 A1 中公开了用于再生用过的耐火的造型材料的方法的细节。

附图说明

[0142] 下面借助于示例以及参考所附的附图详细地阐述本发明。在此示出:

[0143] 图 1 示出用于检查造型材料混合物的性质的入口通道型芯的视图。

具体实施方式

[0144] 使用的测量方法:

[0145] AFS 数:AFS 数根据 VDG 规则 P 27(Verein Deutscher Gießereifachleute, Düsseldorf, Oktober 1999)(德国铸造协会,杜塞尔多夫,1999 年 10 月)来确定。

[0146] 平均的晶粒大小:平均的晶粒大小根据 VDG 规则 P 27(Verein Deutscher Gießereifachleute, Düsseldorf, Oktober 1999)(德国铸造协会,杜塞尔多夫,1999 年 10 月)来确定。

[0147] 酸消耗:酸消耗类似于在 VDG 规则 P 28 中的规定(Verein Deutscher Gießereifachleute, Düsseldorf, Mai 1979)(德国铸造协会,杜塞尔多夫,1979 年 5 月)来确定。

[0148] 试剂和设备:

[0149] 盐酸 0.1n

[0150] 氢氧化钠溶液 0.1n

[0151] 甲基橙 0.1%

[0152] 250ml 的塑料瓶(聚乙烯)

[0153] 校准用单标移液管

[0154] 确定的实施:

[0155] 如果铸造用砂仍然含有来自粘合的铸造用砂的聚合物,那么这些聚合物例如借助锤子捣碎,并且铸造用砂通过具有 1mm 的筛孔的筛子筛分。

[0156] 通过吸液管将 50ml 蒸馏水和 50ml 0.1n 的盐酸转移到塑料瓶中。紧接着,在使用漏斗的情况下,在瓶内加入 50.0g 待检验的铸造用砂并且将瓶封口。在第一个 5 分钟内,每分钟用力晃动 5 秒钟,随后每隔 30 分钟再次分别用力晃动 5 秒钟。在每次晃动后使砂沉积

几秒钟,并且通过暂短地摇动冲净附着在瓶壁上的砂。在间歇期间,将瓶静置于室温下。3小时后,通过中等的过滤器(镀锡钢带,直径12.5cm)滤净。漏斗和用于接收的烧杯必须是干燥的。倒掉第一 ml 滤液。通过吸液管将 50ml 滤液转移到 300ml 的滴定管内,并且掺入 3 滴作为指示剂的甲基橙。紧接着,用 0.1n 的氢氧化钠溶液从红色滴定至黄色。

[0157] 计算:

[0158] $(25.0\text{ml 盐酸 } 0.1\text{n} - \text{消耗 ml 氢氧化钠溶液 } 0.1\text{n}) \times 2 = \text{ml 酸消耗} / 50\text{g 铸造用砂}$

[0159] 堆积密度的确定

[0160] 将 1000ml 的量筒称重。然后借助于粉末用漏斗将待检验的试样不间断地注入量筒内,使得在量筒的终止处的上方构成散料锥体。散料锥体借助在量筒口上通过的直尺刮去,并且将填满的量筒重新称重。差值相当于堆积密度。

[0161] 实施例 1

[0162] 表面活性的物质对铸型的强度和密度的影响。

[0163] 1. 造型材料混合的制备和测试

[0164] 为了测试造型材料混合,制造在图 1 示出的入口通道型芯。

[0165] 在表 1 中给出造型材料混合物的组成。为了制造入口通道型芯,如下进行:

[0166] 在表 1 中列出的组分在混合器中混合。为此,首先预置入石英砂,并且在搅拌的情况下加入水玻璃,并且需要时加入表面活性的物质。使用具有一定比例的钾的钠水玻璃作为水玻璃。水玻璃的 $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ 模数为大约 2.2,其中 M 表示钠和钾的总和。在将混合物搅拌 1 分钟后,需要时在继续搅拌的情况下加入无定形二氧化硅。紧接着,再将混合物搅拌 1 分钟。

[0167] 将造型材料混合物移至 **Röperwerk**-Gießereimaschinen gmbH, Viersen, DE 公司的 6.5L 射芯机的贮料仓内,所述射芯机的造型模具已加热至 180°C。

[0168] 借助于压缩空气 (2bar) 将造型材料混合物引入造型模具中,并且在造型模具中再保留 50 秒钟。

[0169] 为了加速混合物的硬化,在最后的 20 秒期间引导热空气 (3bar, 在进入模具时为 150°C) 通过造型模具。

[0170] 打开造型模具并且取出口通道。

[0171] 为了确定抗弯强度,将测试体置入配置有 3 点式弯曲装置 (DISA Industrie AG, Schaffhausen, CH) 的 Georg-Fischer 强度测试仪内,并且测量导致测试固定销的断裂的力。

[0172] 按如下模式测量抗弯强度:

[0173] - 在取出后 10 秒钟 (热强度);

[0174] - 在取出后 1 小时 (冷强度);

[0175] - 已冷却的芯在 30°C 和 75% 的相对空气湿度下的空调箱内贮存 3 小时。

[0176] 表 1

[0177] 造型材料混合物的组成

[0178]

	石英砂 H32	碱性 水玻璃	无定形 二氧化硅	表面活性的 物质	
1. 1	100GT	2. 0 ^{a)}			比较, 不根据本发明
1. 2	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}		比较, 不根据本发明
1. 3	100GT	2. 0 ^{a)}		0. 05 ^{c)}	比较, 不根据本发明
1. 4	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 05 ^{c)}	根据本发明
1. 5	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 05 ^{d)}	根据本发明
1. 6	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 05 ^{e)}	根据本发明
1. 7	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 05 ^{f)}	根据本发明
1. 8	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 05 ^{g)}	根据本发明
1. 9	100GT	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 10 ^{h)}	根据本发明
1. 10	100GT 再生物 ⁱ⁾	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}		比较, 不根据本发明
1. 11	100GT 再生物 ⁱ⁾	2. 0 ^{a)}	0. 5 ^{b)}	0. 05 ^{e)}	根据本发明

[0179]

[0180] ^{a)} 具有大约 2.2 的 SiO₂ : M₂O 模数的碱性水玻璃, 相对于总的水玻璃[0181] ^{b)} Elkem **Microsilica**[®] 971 (热解硅酸, 在电弧炉中制备), 堆积密度 300 至 450kg/m³ (制造商规定)[0182] ^{c)} **Melpers**[®] 0030 (在水中的聚羧酸酯, BASF 公司)[0183] ^{d)} **Melpers**[®] VP 4547/240 L (在水中的改性的聚丙烯酸(酯), BASF 公司)[0184] ^{e)} **Texapon**[®] EHS (在水中的 2-乙基己基硫酸盐(酯), Cognis 公司)

[0185] ^{f)} **Glukopon**[®] 225DK (在水中的聚糖苷, Cognis 公司)

[0186] ^{g)} **Texapon**[®] 842 (在水中的辛基硫酸钠, Lakeland 公司)

[0187] ^{h)} **Castament**[®] FS 60 (改性的羧酸酯, 固体, BASF 公司)

[0188] ⁱ⁾ 混合物 1.6 的热清理的旧砂 (90 分钟, 650°C)

[0189] 在表 2 中总结出强度测试的结果。

[0190] 表 2

[0191] 抗弯强度

[0192]

	热强度 [N/cm ²]	冷强度 [N/cm ²]	在空调箱中贮存后 [N/cm ²]	晶粒重量 [g] *	
1. 1	80	400	10	1255	比较, 不根据本发明
1. 2	170	410	150	1256	比较, 不根据本发明
1. 3	80	420	10	1310	比较, 不根据本发明
1. 4	180	460	210	1317	根据本发明
1. 5	170	450	180	1315	根据本发明
1. 6	180	440	200	1310	根据本发明
1. 7	160	430	150	1319	根据本发明
1. 8	170	440	200	1321	根据本发明
1. 9	150	400	210	1280	根据本发明
1. 10	140	350	110	1201	比较, 不根据本发明
1. 11	160	410	160	1299	根据本发明

[0193]

[0194] 结果

[0195] 不含有无定形二氧化硅和表面活性的物质的造型材料混合物（混合物 1.1）具有不足以用于自动的芯制造过程的热强度。借助该造型材料混合物制造的芯在低射压的情况下显示出能够导致芯的废品的组织松散（低的机械稳定性，缺陷位置传递到铸件外观上）。通过将射压提高至 5bar，能够克服该缺陷外观。

[0196] 在向造型材料混合物（混合物 1.2）中加入无定形二氧化硅的情况下，显示出热强度的明显提高。提供和流动性情况的晶粒重量可与混合物 1.1 的晶粒重量比较。在晶粒表面上紧实也可与混合物 1.1 比较，并且在 2bar 下显示出严重的组织松散。

[0197] 在没有无定形二氧化硅的添加物的情况下（混合物 1.3）添加表面活性的物质时，虽然晶粒重量增加，但是显示出对热强度没有积极的效果。改善晶粒的紧实，使得与混合物 1.1 和 1.2 相比，具有少量的组织松散。

[0198] 首先通过两种造型材料组分的组合，也就是说，通过加入无定形二氧化硅和表面活性的物质（混合物 1.4 至 1.9），同时观察到热强度和晶粒重量的增加。混合物 1.4 至 1.9 的冷强度和湿度稳定性具有比混合物 1.1 至 1.3 的成型体高的值。晶粒的紧实通过提高造型材料混合物的流动性改善，使得由此导致机械稳定性的上升。如混合物 1.1 和 1.2 的晶粒具有的组织松散是最小的。

[0199] 混合物 1.10 和 1.11 的比较显示出，尤其是在使用再生砂（在热再生物的这种情况下）的情况下，加入表面活性的物质具有特别的优点。在这种情况下，获得比例如在使用新的石英砂的情况下更明显上升的强度和晶粒重量。

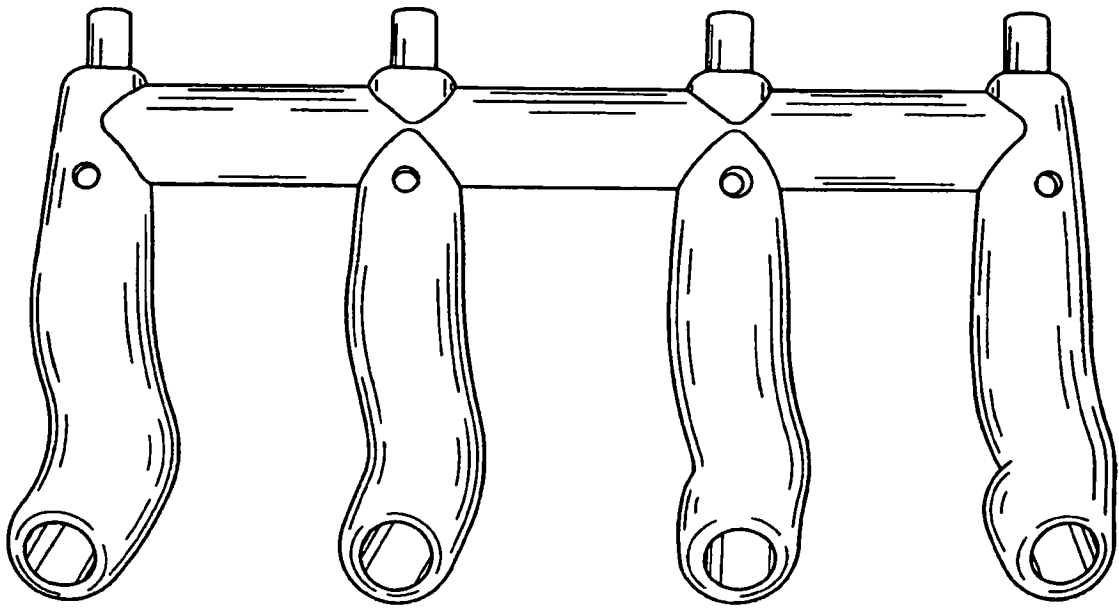


图 1