

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992392** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.02.19

(22) Дата подачи заявки
2018.04.05

(51) Int. Cl. *B22C 1/02* (2006.01)
B22C 1/16 (2006.01)
B22C 1/18 (2006.01)
B22C 5/04 (2006.01)
B22C 5/10 (2006.01)
B22C 7/06 (2006.01)
B22C 9/12 (2006.01)
B22C 21/00 (2006.01)
B22D 29/00 (2006.01)
B28B 7/34 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ, СТЕРЖНЕЙ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ИЗ НИХ БАЗОВОГО ФОРМОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА

(31) **10 2017 107 531.3**

(32) **2017.04.07**

(33) **DE**

(86) **РСТ/ЕР2018/058793**

(87) **WO 2018/185251 2018.10.11**

(71) Заявитель:

**ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС
ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Райнольд Лукас Мирко, Швайнефусс
Мария, Лустиг Кристиан (DE)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ получения литейных форм, стержней и восстановленного из них базового формовочного материала; смесь для соединения с раствором или дисперсией, содержащими жидкое стекло, для получения литейных форм и/или стержней; формовочная смесь; смесь базовых формовочных материалов; а также литейная форма или стержень. Кроме того, описано соответствующее применение некоторого количества дисперсных слоистых силикатов с параметром d_{90} менее чем 45 мкм или соответствующей смеси в качестве добавки для получения жидкого стекла и формовочной смеси, содержащей дисперсный аморфный диоксид кремния, которая отверждается в результате химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, при получении литейной формы или стержня для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня.

A1

201992392

201992392

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420–559251EA/018

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ, СТЕРЖНЕЙ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ИЗ НИХ БАЗОВОГО ФОРМОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Описание

Настоящее изобретение относится к способу получения литейных форм, стержней и восстановленного из них базового формовочного материала, к смеси для соединения с раствором или дисперсией, содержащей жидкое стекло, для получения литейных форм и/или стержней, к формовочной смеси, смеси базовых формовочных материалов, а также к литейной форме или стержню. Кроме того, изобретение относится к соответствующему применению некоторого количества дисперсных слоистых силикатов с параметром d_{90} менее чем 45 мкм или соответствующей смеси в качестве добавки для получения жидкого стекла, а также формовочной смеси, содержащей дисперсный аморфный диоксид кремния, которая в результате химических реакций компонентов формовочной смеси друг с другом отверждается, при изготовлении литейной формы или стержня для облегчения разрушения и/или повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня.

Литье во временные формы является широко распространенным способом получения деталей с профилем, близким к заданному. После литья форма разрушается, и отливку извлекают. Литейные формы представляют собой негативы, которые содержат заливаемую полость, которая дает в итоге изготавливаемую отливку. Внутренние контуры будущей отливки задаются стержнями. При получении литейной формы в формовочном материале образуют полость в соответствии с моделью изготавливаемой отливки. Внутренние контуры получают посредством стержней, которые формуются в отдельном стержневом ящике.

Для литейных форм и стержней в качестве формовочных материалов используются преимущественно огнеупорные зернистые материалы, как, например, промытый просеянный кварцевый песок. Огнеупорный базовый формовочный материал предпочтительно находится в сыпучей форме, так что его можно засыпать в подходящую полость и там уплотнить. Формовочные материалы уплотняют, чтобы повысить прочность. Для получения литейных форм формовочные материалы связывают неорганическими или органическими связующими. Благодаря связующему создается прочное сцепление между частицами базового формовочного материала, так что литейная форма приобретает требуемую механическую прочность.

Литейные формы и стержни должны отвечать различным требованиям. В самом процессе литья сначала они должны иметь достаточную прочность и термостабильность, чтобы жидкий металл можно было поместить в полость, образованную одной или несколькими (частичными) литейными формами. После начала процесса застывания механическая прочность отливки обеспечивается затвердевшим металлическим слоем, который образуется вдоль стенок литейной формы. Теперь материал литейной формы под действием тепла, отдаваемого металлом, должен ломаться так, чтобы терять свою

механическую прочность, то есть сцепление между отдельными частицами огнеупорного материала теряется. В идеальном случае литейные формы и стержни снова распадаются на мелкий песок, который без труда можно удалить из отливки и который обладает соответствующими благоприятными характеристиками разрушения. В настоящее время существует особая потребность в повторном использовании распавшихся остатков использованных литейных форм и стержней и в получении из использованных литейных форм и стержней восстановленных (регенерированных) базовых формовочных материалов. Такое повторное использование в качестве восстановленного базового формовочного материала (регенерата) предъявляет особые требования к характеристикам разрушения литейных форм и стержней.

Для получения литейных форм можно применять как органические, так и неорганические связующие, отверждение которых может осуществляться холодным или горячим способом. Холодным способом называют способ, который может проводиться по существу при комнатной температуре без нагревания литейной формы. При этом отверждение осуществляется главным образом в результате химической реакции, которая инициируется, например, тем, что через подлежащую отверждению литейную форму проводится газ в качестве катализатора. При горячем способе формовочную смесь после придания формы нагревают до достаточно высокой температуры, чтобы, например, удалить растворитель, присутствующий в связующем, или чтобы инициировать химическую реакцию, при которой связующее отверждается, например, путем сшивки.

Независимо от механизма отверждения, общим для всех органических связующих систем является то, что они при заполнении жидким металлом литейной формы термически разлагаются и при этом могут выделять вредные вещества, как, например, бензол, толуол, ксилол, фенол, формальдегид и другие, частично неидентифицируемые, продукты крекинга. Хотя с помощью различных мер удалось минимизировать эти выделения, полностью предотвратить их в случае органических связующих невозможно.

Чтобы минимизировать или предотвратить выделения продуктов разложения в процессе литья, можно использовать связующие, которые основаны на неорганических материалах или которые содержат очень малую долю органических соединений. Такие связующие системы уже давно известны, например, из патентов GB 782205 A, US 6972059 B1, US 5582232 A, US 5474606 A и US 7022178. Далее термин "неорганическое связующее" относится к связующему, которое более чем на 95 вес.%, предпочтительно более чем на 99 вес.%, состоит из воды и неорганических материалов, так что доля органических соединений в неорганическом связующем составляет менее 5 вес.%, предпочтительно менее 1 вес.%. Выражение "неорганически связанный" означает, что литейная форма или стержень были получены с использованием неорганического связующего.

Особое значение как компонент неорганического связующего имеет щелочное жидкое стекло. Щелочным жидким стеклом, далее называемым также просто жидким стеклом, обозначают застывшие из расплава стекловидные, то есть аморфные

водорастворимые силикаты натрия, калия и лития или их водные растворы. Ниже понятие "жидкое стекло" относится также к смесям, которые имеют молярный модуль $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в интервале от 1,6 до 4,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5, где M_2O означает полное количество оксидов лития, натрия и калия. Выражение "связанный жидким стеклом" означает, что литейная форма или стержень были получены с использованием связующего, которое содержит жидкое стекло.

Неорганические связываемые формовочные смеси в уровне техники известны. Например, в патенте US 7770629 B2 предлагается формовочная смесь, которая наряду с огнеупорным базовым формовочным материалом содержит также связующее на основе жидкого стекла и зернистый оксид металла, причем в качестве зернистого оксида металла предпочтительно использовать осажденную кремниевую кислоту или пирогенную кремниевую кислоту.

Документ US 4233076 описывает формовочные смеси, состоящие из песка, связующего на основе силиката щелочного металла, по меньшей мере одного отвердителя, выбранного из группы алкиленкарбоната, органической монокарбоновой или дикарбоновой кислоты или ее сложного метилового эфира, диоксида углерода или доменного шлака, а также вещества, содержащего Al_2O_3 , средний размер гранулометрического распределения которых составляет от 0,2 до 5 мкм.

В документе DE 102012113073 A1 описана формовочная смесь для получения форм и стержней для металлообработки, содержащая по меньшей мере один огнеупорный базовый формовочный материал, неорганическое связующее и по меньшей мере один дисперсный оксид металла, причем дисперсный оксид металла содержит или состоит из по меньшей мере одного оксида алюминия в альфа-фазе и/или по меньшей мере одного смешанного оксида алюминия–кремния, за исключением смешанного оксида алюминия–кремния со структурой слоистого силиката.

В заявке DE 10/2012 113074 A1 описывается формовочная смесь для получения форм и стержней для металлообработки, содержащая по меньшей мере один огнеупорный базовый формовочный материал, неорганическое связующее и по меньшей мере один дисперсный смешанный оксид металлов, причем дисперсный смешанный оксид металлов представляет собой по меньшей мере один дисперсный смешанный оксид или дисперсную смесь по меньшей мере двух оксидов, или по меньшей мере один дисперсный смешанный оксид присутствует наряду с по меньшей мере одним другим дисперсным оксидом или наряду с по меньшей мере одним другим дисперсным смешанным оксидом, и дисперсный смешанный оксид металлов содержит по меньшей мере один оксид алюминия и по меньшей мере один оксид циркония.

Характеристики разрушения литейных форм и стержней (называемые также характеристиками выбивания стержней), т.е. способность литейных форм и стержней после отливки металла быстро распадаться на легкосыпучую форму при приложении механической нагрузки, у чисто неорганически связанных литейных форм и стержней, в частности, литейных форм и стержней, связанных жидким стеклом, часто хуже, чем у

литейных форм и стержней, которые были получены с органическим связующим. Эти неблагоприятные характеристики разрушения обычно объясняются тем, что из-за высоких температур при отливке жидкого металла происходит спекание содержащих силикат щелочного металла формовочных композиций или образование фаз расплава. Это приводит к высокой остаточной прочности литейных форм и стержней. При этом важное значение часто имеет содержание щелочи в формовочной смеси, причем высокое содержание щелочи часто считается неблагоприятным.

Плохие характеристики разрушения особенно невыгодны при использовании тонкостенных, филигранных или сложных литейных форм, которые зачастую сложно удалить после операции литья. В частности, плохие характеристики разрушения являются препятствием для повторного применения неорганически связанных литейных форм и стержней, уже использовавшихся в процессе литья, и для получения из таких литейных форм и стержней восстановленных базовых формовочных материалов (регенератов). Неудовлетворительные характеристики разрушения могут привести к тому, что полученный восстановленный базовый формовочный материал находится в виде комков и не является достаточно сыпучим, чтобы самостоятельно или в комбинации со "свежим" исходным базовым формовочным материалом снова использоваться при изготовлении литейных форм и стержней. Способ получения дисперсной огнеупорной композиции для применения при получении литейных форм и стержней из отработанных литейных форм или стержней, которые получены из огнеупорного материала и щелочного связующего, содержащего ионы щелочных металлов, описан в EP 2692460 B1.

Известным способом решения проблемы плохих характеристик разрушения является добавление в формовочную смесь органических промоторов разрушения, которые под воздействием горячего металла подвергаются пиролизу или вступают в реакцию и, тем самым, облегчают разрушение литейной формы или стержня после отливки благодаря образованию пор. Например, документ DE 1558155 A описывает для связанных жидким стеклом стержней использование сахара, каменноугольной пыли или гранулированного пека, патент DD 82809 B1 описывает применение продуктов крахмала, угольной пыли и мелассы в качестве органических промоторов разрушения, а документ DD 141118 A1 описывает, помимо прочего, применение угольной пыли, углеводов, крахмалов, производных крахмала и сахаров в качестве промотора разрушения. Однако использование органических компонентов в формовочных смесях регулярно приводит при литье к возникновению нежелательных выделений CO_2 и других продуктов пиролиза. Кроме того, считается особенно невыгодным, что органические промоторы разложения часто теряют свою эффективность при высоких температурах при литье, поскольку при высоких температурах, которые имеют место, например, в случае разлива стали, происходит быстрое полное выгорание органического промотора разрушения, тогда как операции плавления и спекания все еще продолжаются, когда органические промоторы разрушения уже израсходованы. В этом случае характеристики разрушения часто лишь незначительно улучшаются органическим промотором разрушения. Кроме того,

возможность повторного использования литейных форм и стержней, полученных с органическими промоторами разрушения, часто ограничена, поскольку получаемый из этих литейных форм и стержней восстановленный базовый формовочный материал может загрязняться остатками или продуктами разложения органического промотора разрушения, которые могут отрицательно влиять на свойства восстановленного базового формовочного материала и поэтому должны удаляться с большими затратами. Кроме того, в ходе собственных экспериментов было обнаружено, что использование органических промоторов разрушения может снизить стойкость полученных литейных форм и стержней к влаге воздуха и/или обмазок на водной основе.

Учитывая вышеописанные недостатки органических промоторов разрушения, существует потребность в альтернативных, предпочтительно неорганических, промоторах разрушения для неорганически связанных литейных форм и стержней, которые могут также оказывать положительное влияние на характеристики разрушения литейных форм и стержней даже в случае высоких температур разливки без недостатков известных органических промоторов разложения. Такие неорганические промоторы разложения описаны в предшествующем уровне техники.

Документ DE 1558155 описывает, что улучшения возможности выбивания стержней, в частности в случае отливок, отлитых при высоких температурах, можно достичь, если заменить часть инертного наполнителя карбонатом кальция, причем вместо карбоната кальция можно использовать и карбонаты других щелочноземельных металлов. Однако эффект промотирования разрушения является при этом следствием разложения карбонатов, при котором выделяется CO_2 . Это обстоятельство часто считается неблагоприятным. Кроме того, документ DE 1558155 относится к применению стержней, которые были получены с помощью жидкого стекла, которое было связано путем добавления порошкообразного отвердителя, которое помимо кремния содержит также кремниевые сплавы, а также бентонит.

В DD 246488 A1 описывается формовочный материал с благоприятными характеристиками разрушения для получения форм и стержней в процессе изготовления отливок, в частности, для фасонных отливок из стали, отличающийся тем, что он содержит один или несколько огнеупорных базовых компонентов и связующее, состоящее из смеси раствора силиката натрия (модуль 2,2–2,6, плотность 1,46–1,55 г/см³) и раствора силиката натрия, химически модифицированного фосфатами щелочных металлов (модуль 2,6–3,5; плотность 1,38–1,41 г/см³), предпочтительно в отношении 1:1. При этом документ DD 246488 относится к таким формовочным материалам, которые отверждаются путем насыщения углекислым газом.

Документ DE 102013111626 A1 описывает формовочную смесь для получения форм или стержней, содержащую по меньшей мере один огнеупорный базовый формовочный материал, жидкое стекло в качестве связующего, дисперсный аморфный диоксид кремния и одно или несколько порошкообразных оксидных соединений бора. При этом оксидные соединения бора используются в качестве промотора разрушения.

Документы DE 1190610 и DE 1198495 описывают применение бентонита для получения легко распадающихся после отливки форм и стержней согласно способу с использованием жидкого стекла и углекислоты.

US 3203057 описывает формовочные смеси, состоящие из тонкодисперсного огнеупорного материала, жидкого связующего, которое состоит в основном из раствора силиката щелочного металла, а также промотора разрушения, который состоит в основном из Al_2O_3 . При этом раствор силиката щелочного металла должен иметь щелочность в диапазоне 18–30%.

В DE 10/2005 041863 A1 указаны формовочные смеси, содержащие боросиликатное стекло.

Диссертация R. Ramakrishnan (Технический университет Мюнхена, январь 2016 года) относится к 3D-печати с использованием неорганической формовочной системы.

В документе DE 15 58155 A описан способ получения стержней.

Заявка EP 2308614 A1 описывает аэрогель на основе песка, который благодаря добавке слоистого силиката и ксерогеля обладает прочностью в непросушенном состоянии.

X. Zhang и др. сообщают в Mater. Horiz. 2014, **1**, 232–236, что обычные аэрогели, в том числе органические резорцин-формальдегидные аэрогели, можно восстанавливать в лучшем случае с большим трудом, и поэтому они часто являются проблематичными с точки зрения удаления отходов.

Основной задачей настоящего изобретения является разработать способ получения литейных форм и стержней, в частности, литейных форм и стержней, связанных жидким стеклом, причем полученные литейные формы и стержни должны удовлетворять, в частности, следующим требованиям:

- простота изготовления с использованием обычной аппаратуры и обычной технологической практики;
- высокая прочность после изготовления и по возможности стабильная прочность после длительного срока хранения;
- высокая стойкость к влажности воздуха и водосодержащим обрызкам, так что контакт литейных форм и стержней с влагой воздуха и водосодержащей обрызкой приводит лишь к небольшим потерям прочности;
- очень хорошее качество поверхности отливок, полученных с литейными формами или стержнями, в частности, в случае отливки латуни, железа или стали;
- отсутствие или незначительное выделение CO_2 и/или других нежелательных продуктов пиролиза во время разлива металла, в частности, разлива латуни, железа или стали;
- очень хорошие характеристики разрушения, т.е. низкая остаточная прочность после использования в литье металлов, в частности, в литье латуни, железа или стали, так что литейные формы и стержни после применения в литье металла уже при низкой механической нагрузке можно легко и из остатка отделить от отливки.

Кроме того, задачей настоящего изобретения было сконфигурировать способ таким образом, чтобы из изготовленных литейных форм и стержней можно было этим способом с очень малыми усилиями получить восстановленный базовый формовочный материал, свойства которого были бы особенно близки к свойствам исходного базового формовочного материала, т.е. базового формовочного материала того же типа и того же происхождения, но который еще не использовался при изготовлении литейных форм и стержней.

Соответственно, полученный таким образом восстановленный базовый формовочный материал (первое поколение) должен подходить для изготовления литейных форм и стержней, в частности, для изготовления литейных форм и стержней способом по изобретению. Таким образом, полученный восстановленный базовый формовочный материал должен быть пригоден для изготовления литейных форм и стержней, которые отвечают определенным выше требованиям и которые, в частности, могут даже после использования в литье латуни, чугуна или стали проявлять хорошие характеристики разрушения и могут быть легко преобразованы в восстановленный базовый формовочный материал (второе поколение).

При этом задача состояла в том, чтобы сконфигурировать способ таким образом, чтобы возможность повторного использования базового формовочного материала согласно изобретению была особенно высокой, т.е. чтобы частицы базового формовочного материала, рассматриваемые отдельно, в ходе процесса, выполняемого циклически, становились компонентами как можно большего числа литейных форм или стержней.

Чтобы можно было особенно эффективно удовлетворять вышеуказанным требованиям, стояла задача сконфигурировать способ согласно изобретению таким образом, чтобы полученный восстановленный базовый формовочный материал в отношении его химического состава как можно точнее соответствовал исходному базовому формовочному материалу, т.е. базовому формовочному материалу того же типа и того же происхождения, но который еще не использовался при изготовлении литейных форм и стержней. Это означает, в частности, что содержание ионов щелочных металлов и содержание других добавок, в частности, промоторов разрушения, в известных случаях присутствующих в литейных формах и стержнях, в восстановленном базовом формовочном материале должно быть как можно более низким, чтобы концентрация этих компонентов не повышалась в ходе способа по изобретению.

Кроме того, следующей задачей было сконфигурировать указанный способ таким образом, чтобы его можно было особенно эффективно осуществить на практике с использованием возврата в цикл базового формовочного материала.

Дополнительной задачей настоящего изобретения было достижение реализуемости этапов способа по изобретению, по меньшей мере частично, с использованием 3D-принтера или в процессе трехмерной печати.

Кроме того, задачей настоящего изобретения было разработать (i) смесь для

соединения с раствором или дисперсией, содержащими жидкое стекло, (ii) многокомпонентную связующую систему и (iii) формовочную смесь, с которыми можно получать литейные формы и стержни, отвечающие определенным выше требованиям.

Кроме того, задачей настоящего изобретения было разработать смесь базовых формовочных материалов, с которой можно получать литейные формы и стержни, отвечающие определенным выше требованиям, и которая содержит восстановленный базовый формовочный материал, получаемый способом по изобретению (смотри выше).

Далее, задачей настоящего изобретения было также разработать литейную форму или стержень, которые отвечают определенным выше требованиям.

Другие (частные) задачи настоящего изобретения выявляются из прилагаемой формулы изобретения и настоящего описания.

Вышеуказанные задачи решены посредством способа, смесей, многокомпонентной связующей системы, формовочных смесей, смесей базовых формовочных материалов, применения, литейных форм и стержней, как определено в прилагаемой формуле изобретения. Варианты, предпочтительные согласно изобретению, выявляются из зависимых пунктов.

Конкретно, вышеуказанные задачи решены посредством способа получения литейных форм, стержней и восстановленного из них базового формовочного материала, со следующими этапами получения литейной формы или стержня:

- предоставление или приготовление формовочной смеси, содержащей
 - базовый формовочный материал, предпочтительно дисперсный базовый формовочный материал,
 - раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло,
 - 0,1–3 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,
- а также для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня:
- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве от 0,05 до 1,5 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 0,4 вес.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм,
 - причем процентные доли рассчитаны на полную массу формовочной смеси,
 - формование формовочной смеси,
 - отверждение формовочной смеси путем химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, с получением в итоге литейной формы или стержня.

Базовый формовочный материал предпочтительно представляет собой огнеупорный базовый формовочный материал. "Огнеупорным" в настоящем тексте в соответствии с обычным пониманием специалиста называются массы, материалы и минералы, которые могут выдерживать по меньшей мере кратковременную тепловую нагрузку при литье или застывании расплавленного железа, обычно чугуна. В качестве базового формовочного материала подходят, например, кварцевый, циркониевый или

хромитовый песок, оливин, вермикулит, боксит, шамот, а также искусственные базовые формовочные материалы.

Базовый формовочный материал предпочтительно составляет более 80 вес.%, предпочтительно более 90 вес.%, особенно предпочтительно более 95 вес.% от полной массы формовочной смеси. Огнеупорный базовый формовочный материал предпочтительно находится в сыпучем состоянии. Таким образом, базовый формовочный материал, используемый согласно изобретению, предпочтительно и как правило (смотри выше), является зернистым, или дисперсным.

Средний диаметр частиц базового формовочного материала составляет, как правило, от 100 мкм до 600 мкм, предпочтительно от 120 мкм до 550 мкм и особенно предпочтительно от 150 мкм до 500 мкм. Размер частиц можно определить, например, просеиванием согласно стандарту DIN ISO 3310. В рамках настоящего изобретения размер частиц базового формовочного материала или их средний диаметр предпочтительно определяется просеиванием согласно инструкции VDG (т.е. инструкции Союза немецких литейщиков), P27, октябрь 1999, пункт 4.3, которая предусматривает применение контрольных сит согласно DIN ISO 3310.

Раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло, можно получить путем растворения стекловидных силикатов лития, натрия и калия в воде. Можно использовать жидкое стекло, которое содержит один, два или более указанных ионов щелочного металла и/или которое, кроме того, содержит также один или несколько многовалентных катионов, например, алюминия.

Раствор или дисперсия, содержащие жидкое стекло, предпочтительно имеют долю твердой фазы в диапазоне 25–65 вес.%, предпочтительно 30–55 вес.%, особенно предпочтительно 30–50 вес.%, в расчете на полную массу раствора, соответственно дисперсии. При расчете доли твердой фазы в растворе или дисперсии учитывается вся содержащаяся в формовочной смеси жидкая фаза, например, вода или спирт.

В зависимости от применения и желаемого уровня прочности изготавливаемых форм и стержней формовочная смесь содержит от 0,5 вес.% до 5 вес.%, предпочтительно от 0,75 вес.% до 4 вес.%, особенно предпочтительно от 1 вес.% до 3,5 вес.% раствора или дисперсии, содержащих жидкое стекло, в расчета на полную массу формовочной смеси.

Согласно изобретению, формовочная смесь содержит дисперсный аморфный диоксид кремния (" SiO_2 "), предпочтительно пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, обычной чистоты, т.е. с обычными примесями и вторичными компонентами. Термин "дисперсный" при этом обозначает твердый порошок (включая пыль) или же гранулят, который является сыпучим и, таким образом, может просеиваться через сито.

Параметр d_{90} дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния предпочтительно меньше 100 мкм, предпочтительно меньше 45 мкм, особенно предпочтительно меньше 25 мкм. Это означает, что 90% содержащегося в формовочной смеси дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, имеет

размер предпочтительно меньше 100 мкм, предпочтительно меньше 45 мкм, особенно предпочтительно меньше 25 мкм. Параметр d_{90} определен из снимков, полученных на сканирующем электронном микроскопе (JSM-6510 фирмы Jeol).

В качестве дисперсного аморфного диоксида кремния можно использовать как полученные синтезом, так и природные типы. Последние известны, например, из DE 102007045649, но не являются предпочтительными, так как часто содержат довольно значительную кристаллическую фракцию и поэтому считаются канцерогенными. Аморфные диоксиды кремния синтетического происхождения получены путем проводимой особым образом химической реакции. Примерами являются пламенный гидролиз четыреххлористого кремния и восстановление кварцевого песка, например, коксом в дуговой печи, при получении ферросилиция и кремния. Аморфный SiO_2 ("диоксид кремния"), полученный этими двумя способами, называется также пирогенным SiO_2 .

Предпочтительно, формовочная смесь содержит синтетический дисперсный аморфный SiO_2 , особенно предпочтительно пирогенный дисперсный аморфный SiO_2 .

Используемый в способе согласно изобретению (соответственно в формовочной смеси для способа согласно изобретению) особенно предпочтительный пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния в рамках настоящего изобретения содержит типы дисперсного аморфного диоксида кремния (часто называемого также "пирогенной кремниевой кислотой"), какие соответствуют CAS RN 69012-64-2 и CAS RN 112945-52-5. Эти, особенно предпочтительно используемые в способе по изобретению, типы пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния можно получить известными способами, в частности, путем пламенного гидролиза четыреххлористого кремния, восстановлением кварцевого песка углеродом (например, коксом) в дуговой печи (предпочтительно при получении ферросилиция и кремния) или из ZrSiO_4 или при получении ZrO_2 из ZrSiO_4 .

В высшей степени предпочтительно, пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно используемый согласно изобретению, представляет собой дисперсный аморфный диоксид кремния, имеющий номером CAS RN 69012-64-2, предпочтительно полученный восстановлением кварцевого песка углеродом (например, коксом) в дуговой печи (при получении ферросилиция и кремния), или образующийся при получении ферросилиция и кремния как побочный продукт, и/или полученный из ZrSiO_4 , или образующийся при получении ZrO_2 из ZrSiO_4 как побочный продукт. Этот особый пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния называется также в данной области техники "микрокремнеземом".

"CAS RN" относится к регистрационному, или индексационному номеру по CAS (по-английски CAS Registry Number, CAS=Chemical Abstracts Service). Речь идет о международном стандарте обозначений химических веществ. При этом для каждого зарегистрированного в базе данных CAS химического вещества (в том числе биологических последовательностей, сплавов, полимеров) имеется уникальный CAS-

номер.

В одном предпочтительном варианте способа согласно изобретению формовочная смесь содержит в качестве дисперсного аморфного диоксида кремния только пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния.

Слоистые силикаты представляют собой силикаты и, как таковые, являются солями ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Эти соли являются соединениями, образованным тетраэдрами SiO_4 . Слоистыми силикатами называют силикаты, силикатные анионы которых состоят из (двойных) слоев соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 . Эти слои или двойные слои соединяются друг с другом в каркасы дополнительными связями $\text{Si}-\text{O}$. Предпочтительными слоистыми силикатами являются каолинит, метакаолин, монтмориллонит, галлуазит, гекторит, смектит, мусковит, пирофиллит и синтетические слоистые силикаты, то есть слоистые силикаты, которые не встречаются в природе, но были искусственно получены целенаправленными химическими реакциями.

Согласно изобретению, параметр d_{90} всех слоистых силикатов мене чем 45 мкм. Это означает, что 90% содержащихся в формовочной смеси частиц слоистых силикатов имеют размер менее чем 45 мкм. Параметр d_{90} определен из снимков в сканирующий электронный микроскоп (JSM-6510 фирмы Jeol).

В способе согласно изобретению формовочная смесь содержит один или несколько слоистых силикатов для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня.

В способе согласно изобретению формовочная смесь предпочтительно содержит один или несколько слоистых силикатов для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня.

Облегченное разрушение означает, что формы и стержни, полученные из формовочной смеси, после использования в разливке металлов, т.е. после контакта с горячим расплавленным металлом, например, жидким железом, имеют низкую остаточную прочность и уже при низкой механической нагрузке быстро и без остатка могут быть отделены от отливки. Повышенная восстанавливаемость литейной формы или стержня означает, что из смеси, полученной из использованной литейной формы или стержня в результате отделения отливки, можно получить регенерат, который можно снова использовать как базовый формовочный материал в формовочной смеси для получения литейных форм или стержней, причем химический состав и свойства регенерата очень близки к составу и свойствам базового формовочного материала, который использовался для получения первоначальной литейной формы или первоначального стержня.

Благодаря одновременному присутствию дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, и одного или нескольких дисперсных слоистых силикатов в формовочной смеси, используемой для изготовления, разрушение литейных форм или стержней облегчается или повышается их восстанавливаемость по сравнению с литейными формами и

стержнями, которые были получены из формовочных смесей, не содержащих дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, в сочетании с дисперсными слоистыми силикатами. При получении формовочной смеси обычно сначала помещают огнеупорный базовый формовочный материал в смеситель. Затем в него при перемешивании добавляют раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло, которое содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, а также дисперсные слоистые силикаты и, при необходимости, дополнительные компоненты. Продолжительность перемешивания предпочтительно выбирать так, чтобы достичь однородного перемешивания компонентов формовочной смеси.

Формование формовочной смеси включает в себя любые преднамеренные и целенаправленные виды придания формы формовочной смеси, т.е. любое преднамеренное и целенаправленное преобразование формовочной смеси в трехмерную структуру. Предпочтительно, формование формовочной смеси происходит путем введения формовочной смеси в (полую) форму. Альтернативно, формование формовочной смеси можно осуществить и другими известными специалисту способами. Например, можно реализовать формование формовочной смеси в рамках процесса трехмерной печати с помощью 3D-принтера.

Отверждение формовочной смеси включает любой процесс, который повышает прочность формованной формовочной смеси по сравнению с неотвержденной формованной формовочной смесью. Отверждение формовочной смеси не предполагает, что затвердевание должно быть полным. Таким образом, отверждение формовочной смеси включает в себя также неполное затвердевание формовочной смеси. Это соответствует пониманию термина "отверждение" специалистом в данной области, поскольку, исходя из кинетики реакции, не следует ожидать, что все реакционноспособные составляющие в приготовленной или предоставленной формовочной смеси вступают в реакцию в процессе отверждения. В этой связи, специалисту в данной области известно, например, явление доотверждения формовочной смеси.

Согласно изобретению, отверждение формовочной смеси осуществляется путем химических реакций компонентов формовочной смеси друг с другом, в результате чего образуется литейная форма или стержень. Причиной отверждения формовочной смеси, которая содержит раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло, является в основном конденсация жидкого стекла, т.е. соединение силикатных блоков жидкого стекла друг с другом.

В контексте настоящего изобретения говорится, что отверждение формовочной смеси происходит путем химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, если в формованную формовочную смесь для облегчения или инициирования отверждения не требуется добавлять или даже подавать с помощью подходящего оборудования дополнительные вещества извне, которые принимают участие в реакции отверждения или только иницируют ее.

Примерами отверждения формовочной смеси путем химической реакции компонентов смеси друг с другом являются известные специалисту способы, в которых отверждение облегчается или инициируется путем нагрева формованной формовочной смеси, а также способы, в которых отверждение формовочной смеси облегчается или инициируется омылением сложного эфира, являющегося частью смеси базовых формовочных материалов.

Одним примером не соответствующего изобретению отверждения формовочной смеси является способ, в котором отверждение формовочной смеси в подходящих установках и/или с применением подходящего оборудования (такого как трубопроводы, насосы и т.д.) облегчается или инициируется путем насыщения формованной формовочной смеси газом или смесью газов, который/ая содержит более 1 моль% CO_2 . В таком способе, известном как углекислотный способ, для отверждения формовочной смеси затвердевание формовочной смеси базовых происходит не только в результате химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, но также, в частности, путем реакции компонентов формовочной смеси с подводимым извне реагентом, а именно CO_2 . В отличие от литейных форм и стержней, полученных способом, предлагаемым настоящим изобретением, литейные формы и стержни, которые были получены в остальном таким же способом, но отличающимся отверждением по углекислотному способу, не демонстрируют наблюдаемых удивительных преимуществ. В частности, соответствующие литейные формы и стержни имеют по сравнению с литейными формами и стержнями согласно изобретению, худшие характеристики разрушения и заметно более низкую восстанавливаемость.

Понятно, что способ согласно изобретению предпочтительно проводится в условиях окружающей среды, то есть в присутствии окружающего воздуха. Хотя этот окружающий воздух содержит диоксид углерода, но в контексте настоящего изобретения это не соответствует отверждению углекислотным способом, который предусматривает целенаправленное насыщение формовочной смеси газом, обогащенным CO_2 , в частности, в подходящих установках и/или с применением подходящего оборудования (как трубопроводы, насосы и т.д.). И наоборот, при применении углекислотного способа может также в незначительной степени протекать химическое соединение компонентов жидкого стекла, в котором не участвуют подводимые молекулы CO_2 . Однако это не считается отверждением формовочной смеси путем химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом.

Соответственно, согласно изобретению предпочтительными являются способы (предпочтительно определенные выше как предпочтительные), в которых

- отверждение формовочной смеси осуществляется более чем на 95%, предпочтительно более чем на 99% за счет химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, в расчете на число реакций конденсации,

и/или в которых

- отверждение формовочной смеси не осуществляется углекислотным способом.

Предпочтительным является указанный способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный) со следующими этапами для получения литейной формы или стержня:

- предоставление или приготовление формовочной смеси, содержащей
- базовый формовочный материал, предпочтительно дисперсный базовый формовочный материал,

причем средний диаметр частиц базового формовочного материала предпочтительно составляет от 100 мкм до 600 мкм, предпочтительно от 120 мкм до 550 мкм и особенно предпочтительно от 150 мкм до 500 мкм, причем размер или средний диаметр частиц базового формовочного материала предпочтительно определен просеиванием согласно инструкции VDG P 27, октябрь 1999, пункт. 4.3,

- раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло, причем жидкое стекло в формовочной смеси предпочтительно имеет молярный модуль $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в интервале 1,6–4,0, особенно предпочтительно в интервале 1,8–2,5, где M_2O означает суммарное количество оксидов лития, натрия и калия,

- 0,1–3 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,

а также для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня:

- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве от 0,05 до 1,5 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 0,4 вес.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм,

причем процентные доли всегда рассчитаны на полную массу формовочной смеси,

- формование формовочной смеси,
- отверждение формовочной смеси путем химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, что приводит к получению литейной формы или стержня.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором формовочная смесь содержит один или несколько из следующих компонентов:

- 0,3–3 вес.%, предпочтительно 0,57–0,77 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,

- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве 0,1–0,4 вес.%, предпочтительно 0,1–0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм,

- графит и/или сульфид молибдена(IV) в полном количестве до 1 вес.%, предпочтительно до 0,2 вес.%, предпочтительно в полном количестве от 0,01 до 0,2 вес.%, предпочтительно от 0,03 до 0,08 вес.%, причем предпочтительно использовать только графит,

- сложные эфиры в полном количестве до 0,4 вес.%, предпочтительно в полном

количестве от 0,01 вес.% до 0,4 вес.%, причем предпочтительно по меньшей мере один из сложных эфиров выбран из группы, состоящей из продуктов внутримолекулярной или межмолекулярной реакции спирта и кислоты, причем

– спирт выбран из группы, состоящей из одноатомных спиртов C1–C8, двухатомных спиртов C1–C8, предпочтительно двухатомных спиртов C2–C8, и трехатомных спиртов C1–C8, предпочтительно трехатомных спиртов C3–C8, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из этиленгликоля, 1,2–пропандиола и глицерина, и

– кислота выбрана из группы, состоящей из органических монокарбоновых кислот C2–C8, органических дикарбоновых кислот C2–C8, органических трикарбоновых кислот C2–C8, предпочтительно органических трикарбоновых кислот C4–C8, и неорганических кислот, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, пропионовой кислоты, молочной кислоты, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, малоновой кислоты, фосфорной кислоты, серной кислоты, борной кислоты и углекислоты,

причем предпочтительно по меньшей мере один из эфиров является пропиленкарбонатом или γ -бутиролактоном,

– до 4 вес.% дисперсных смешанных оксидов металлов, предпочтительно содержащих по меньшей мере один оксид алюминия и по меньшей мере один оксид циркония,

– одно или несколько поверхностно-активных веществ (ПАВ), выбранных из группы, состоящей из анионных ПАВов, неионных ПАВов, катионных ПАВов и амфотерных ПАВов, в полном количестве от 0,001 до 1 вес.%,

– одно или несколько оксидных соединений бора в полном количестве от 0,002 до 1 вес.%,

причем указанное одно или по меньшей мере одно из оксидных соединений бора предпочтительно выбрано из группы, состоящей из боратов, борных кислот, борных ангидридов, боросиликатов, фосфатов бора и борофосфосиликатов, особенно предпочтительно оно выбрано из группы, состоящей из боратов щелочных и щелочноземельных металлов, причем оксидное соединение бора предпочтительно не содержит органических групп,

– одно или несколько соединений фосфора в полном количестве от 0,05 до 1 вес.%,

причем указанное одно или по меньшей мере одно из соединений фосфора предпочтительно выбрано из группы, состоящей из органических фосфатов и неорганических фосфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из неорганических фосфатов щелочных металлов,

– один или несколько углеводов в полном количестве от 0,01 до 10 вес.%,

причем указанный один или по меньшей мере один из углеводов предпочтительно выбран из группы, состоящей из олигосахаридов и полисахаридов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из целлюлозы, крахмала и декстрина,

– 0,02–5 вес.% сульфата бария,

– один или несколько силанов в полном количестве от 0,1 до 2 вес.%,

причем указанный один или по меньшей мере один из силанов предпочтительно выбран из группы, состоящей из аминсиланов, эпоксисиланов, меркаптосиланов, гидроксисиланов и уреидосиланов,

– одно или несколько соединений лития в полном количестве от 0,01 до 0,2 вес.%,

причем указанное одно или по меньшей мере одно из соединений лития предпочтительно выбрано из группы, состоящей из аморфных силикатов лития, оксидов лития и гидроксидов лития,

– дисперсный оксид алюминия, предпочтительно в альфа–фазе, и/или дисперсный смешанный оксид алюминия–кремния без слоистой силикатной структуры, в полном количестве от 0,05 до 4 вес.%,

причем процентные содержания всегда указаны в расчете на полную массу формовочной смеси.

Соответственно, предпочтительные способы по изобретению в собственных экспериментах оказались особенно выгодными, так как с ними можно получить литейные формы и стержни, которые обладают особенно хорошими характеристиками разрушения и которые можно очень легко восстанавливать, так что полученный восстановленный базовый формовочный материал можно легко снова использовать в качестве базового формовочного материала, в частности, снова в способе согласно изобретению.

Графит и/или сульфид молибдена(IV) действуют как смазки и тем самым улучшают обрабатываемость формовочной смеси, в частности, они облегчают в способе согласно изобретению этап формования формовочной смеси. Неожиданно оказалось, что присутствие этих веществ в формовочной смеси не оказывает отрицательного влияния на характеристики разрушения полученных форм и стержней. Оказалось, что графит предпочтительнее сульфида молибдена(IV), так как в этом случае восстанавливаемость полученных литейных форм и стержней выше.

Другим компонентом, который предпочтительно содержится в формовочной смеси, являются сложные эфиры. Сложные эфиры являются продуктами превращения спирта и кислоты в реакции этерификации, причем реакция этерификации может протекать не только межмолекулярно, но и внутримолекулярно, т.е. путем образования цикла в одной молекуле, которая содержит как кислотную группу, так и группу ОН. Одним примером сложного эфира, являющегося продуктом внутримолекулярной реакции спирта и кислоты, является γ -бутиролактон. Сложные эфиры являются предпочтительными как компоненты формовочной смеси, так как они могут вызывать или способствовать затвердеванию формовочной смеси; соответствующие способы отверждения известны специалисту также под названием "эфирный способ".

В ходе собственных экспериментов было показано, что предоставленная или приготовленная способом согласно изобретению формовочная смесь может с успехом содержать также один или несколько компонентов, выбранных из группы, состоящей из

дисперсных смешанных оксидов металлов, поверхностно–активных веществ, оксидных соединений бора, соединений фосфора, углеводов, сульфата бария, силанов, соединений лития и дисперсного оксида алюминия (предпочтительно указанного выше как предпочтительный) в указанных количествах, без ущерба для преимуществ способа по изобретению, в частности, улучшенных характеристик разрушения и повышенной восстанавливаемости литейных форм и стержней, получаемых способом по изобретению. Это особенно выгодно, потому что с описанными выше компонентами можно привести технологические свойства формовочной смеси и/или свойства полученных литейных форм и стержней (например, прочность литейных форм и стержней или качество поверхности получаемых отливок) в соответствие с требованиями, не теряя при этом преимуществ способа по изобретению.

Сульфат бария можно добавлять в формовочную смесь для дальнейшего улучшения качества поверхности отливки, в частности, алюминиевой отливки. Сульфат бария предпочтительно добавляют в количестве от 0,05 до 3,0 вес.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 2,0 вес.%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

Силаны предпочтительно добавляют в формовочные смеси для улучшения смачиваемости базового формовочного материала или для повышения текучести формовочной смеси.

Дисперсный оксид алюминия, предпочтительно в альфа–фазе, и/или дисперсный смешанный оксид алюминия–кремния, не имеющий слоистой силикатной структуры, и/или дисперсные смешанные оксиды металлов можно добавлять в формовочную смесь для дополнительного улучшения качества поверхности отливки, в частности, стальной и железной отливки, чтобы после удаления литейной формы с отливки не требовалось никакой или почти никакой дополнительной обработки поверхности отливки. Предпочтительными являются концентрации от 0,1 вес.% до 2,0 вес.%, особенно предпочтительно от 0,1 вес.% до 1,5 вес.%, еще более предпочтительно от 0,2 вес.% до 1,2 вес.%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

Соединения фосфора можно добавлять в формовочную смесь, чтобы обеспечить возможность изготовления особенно тонкостенных литейных форм и стержней, которые, тем не менее, имеют высокую прочность и высокую стойкость при использовании в литье металлов. Фосфаты алюминия также могут быть использованы в качестве отвердителя для связующего на основе жидкого стекла.

Поверхностно–активные вещества, в частности, эмульгаторы, можно добавлять в формовочную смесь для улучшения текучести формовочной смеси. Подходящие представители этих соединений описаны, например, в WO 2009/056320 (= US 2010/0326620 A1).

Оксидные соединения бора могут добавляться в формовочную смесь, чтобы обеспечить возможность изготовления особенно влагостойких литейных форм и стержней.

Углеводы могут добавляться в формовочную смесь, чтобы обеспечить

возможность изготовления особенно твердых литейных форм и стержней, имеющих высокую стабильность при хранении.

Соединения лития могут добавляться в формовочную смесь, чтобы обеспечить возможность изготовления особенно стабильных при хранении литейных форм и стержней с высокой влагостойкостью.

Определенные выше предпочтительные содержания дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, и полное количество дисперсного слоистого силиката показали себя в собственных экспериментах как диапазоны, в которых неожиданные эффекты улучшения характеристик разрушения и повышения восстанавливаемости литейных форм и стержней, изготовленных способом согласно изобретению, проявляются особенно четко. Эти эффекты особенно выражены, когда формовочная смесь содержит оба компонента в количествах, указанные как предпочтительные, предпочтительно в количествах, указанных как особенно предпочтительные.

Это означает, что очень предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором формовочная смесь содержит

- 0,3–3 вес.%, предпочтительно 0,57–0,77 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, и
- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве 0,1–0,4 вес.%, предпочтительно 0,1–0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм.

С учетом вышеуказанных преимуществ особенно предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), включающий предоставление или приготовление формовочной смеси, содержащей

- базовый формовочный материал,
- раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло,
- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве 0,1–0,4 вес.%, предпочтительно 0,1–0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм,
- 0,3–3 вес.%, предпочтительно 0,57–0,77 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, и
- 0,01–1 вес.% графита,

причем процентные содержания указаны в расчете на полную массу формовочной смеси.

Особенно предпочтительным является также способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), включающий предоставление или приготовление формовочной смеси, содержащей

- базовый формовочный материал,

- раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло,
- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве 0,1–0,4 вес.%, предпочтительно 0,1–0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм,
- 0,3–3 вес.%, предпочтительно 0,57–0,77 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,
- 0,01–1 вес.% графита и
- одного или нескольких компонентов, выбранных из группы, состоящей из дисперсных смешанных оксидов металлов, поверхностно–активных веществ, оксидных соединений бора, соединений фосфора, углеводов, сульфата бария, силанов, соединений лития и дисперсного оксида алюминия (предпочтительно определенного выше как предпочтительный),

причем процентные содержания указаны в расчете на полную массу формовочной смеси.

Кроме того, предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором жидкое стекло в формовочной смеси имеет молярный модуль $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в диапазоне 1,6–4,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5, где M_2O означает полное количество оксидов лития, натрия и калия.

Соответствующий предпочтительный способ согласно изобретению является выгодным, так как этим способом можно получить особенно прочные литейные формы и стержни с отличными характеристиками разрушения, которые можно легко восстанавливать.

При более высоком молярном модуле жидкого стекла, чем указано выше, начальная прочность изготовленных из формовочной смеси литейных форм или стержней в отдельных случаях является недостаточной, чтобы использовать их при литье металлов, в частности, литье стали, железа или латуни.

При более низком молярном модуле тепловая нагрузка на изготовленные из формовочной смеси литейные формы или стержни в некоторых случаях все еще приводит в процессе литья к сравнительно высокой остаточной прочности, так что характеристики разрушения являются несколько менее предпочтительными, чем у литейных форм и стержней, которые были изготовлены предпочтительным способом согласно изобретению. Кроме того, при повышенной концентрации M_2O , т.е. при более низком молярном модуле, наблюдается несколько менее предпочтительная восстанавливаемость изготовленных из формовочной смеси литейных форм и стержней, в частности, менее предпочтительная многократная восстанавливаемость. Последнее означает, что восстанавливаемость литейной формы или стержня, которые были получены из формовочной смеси, которая уже содержит восстановленный базовый формовочный материал, в этом случае будет ниже. Это менее благоприятное свойство по сравнению с предпочтительным способом по изобретению, вероятно, связано с обогащением

восстановленного формовочного материала оксидами щелочных металлов.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором базовый формовочный материал содержит кварцевый песок, предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 вес.% кварцевого песка, от полной массы формовочного материала.

Соответственно, предпочтительные способы согласно изобретению на практике оказались особенно выгодными, так как при применении кварцевого песка в качестве базового формовочного материала полученные из формовочной смеси литейные формы и стержни демонстрируют особенно хорошее разрушение и, тем самым, хорошую восстанавливаемость, так что этот базовый формовочный материал является предпочтительным с технической точки зрения. Причиной этого может быть то, что кварцевый песок, состоящий из диоксида кремния, проявляет особенно высокую химическую совместимость с используемым в качестве связующего жидким стеклом, также имеющим в основе оксид кремния, а также с дисперсным аморфным диоксидом кремния, предпочтительно пироженным дисперсным аморфным диоксидом кремния. Благодаря комбинации этих компонентов, содержащих в основном кремний и кислород, в восстановленном базовом формовочном материале практически не накапливается никаких посторонних примесей, то есть, например, никаких оксидов других элементов.

Восстановленный базовый формовочный материал, который помимо используемого кварцевого песка содержит также небольшие количества затвердевшего жидкого стекла и остатки дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пироженного дисперсного аморфного диоксида кремния, не загрязняется или лишь несущественно загрязняется химически этими компонентами, так как эти компоненты имеют такой же или по меньшей мере очень близкий химический состав. Напротив, базовый формовочный материал, отличный от кварцевого песка, с каждым процессом восстановления загрязняется очень малыми количествами диоксида кремния, так что свойства и химический состав базового формовочного материала изменяются по сравнению с восстановленным базовым формовочным материалом.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором отверждение формовочной смеси

– поддерживается или инициируется нагревом формованной формовочной смеси, предпочтительно путем нагревания в обогреваемом формовочном инструменте, предпочтительно в обогреваемом формовочном инструменте с температурой в диапазоне 100°C–300°C, и/или путем обработки горячим воздухом, причем в результате нагревания и/или обработки горячим воздухом в формованной формовочной смеси, по меньшей мере местами, предпочтительно устанавливается температура в диапазоне 120°C–180°C,

– поддерживается или инициируется омылением сложного эфира, причем предпочтительно по меньшей мере один из эфиров выбран из группы, состоящей из продуктов внутримолекулярного или межмолекулярного взаимодействия спирта и

кислоты, причем

спирт выбран из группы, состоящей из одноатомных спиртов C1–C8, двухатомных спиртов C1–C8, предпочтительно двухатомных спиртов C2–C8, и трехатомных спиртов C1–C8, предпочтительно трехатомных спиртов C3–C8, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из этиленгликоля, 1,2-пропандиола и глицерина, и

– кислота выбрана из группы, состоящей из органических монокарбоновых кислот C2–C8, органических дикарбоновых кислот C2–C8, органических трикарбоновых кислот C2–C8, предпочтительно органических трикарбоновых кислот C4–C8, и неорганических кислот, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, пропионовой кислоты, молочной кислоты, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, малоновой кислоты, фосфорной кислоты, серной кислоты, борной кислоты и углекислоты,

причем предпочтительно по меньшей мере один из эфиров является пропиленкарбонатом или γ -бутиролактоном,

или

– поддерживается или инициируется обработкой формованной формовочной смеси газом или смесью газов, который/ая содержит менее 1 моль% CO_2 .

Соответственно, предпочтительные способы по изобретению могут быть реализованы особенно легко, надежно и с применением апробированных методов и, кроме того, позволяют изготавливать литейные формы и стержни с в высшей степени благоприятными характеристиками разрушения и с в высшей степени предпочтительной восстанавливаемостью.

Отверждение формовочной смеси может также поддерживаться или инициироваться нагреванием формованной формовочной смеси, поскольку повышенная температура и, возможно, поток горячего воздуха удаляют воду из формовочной смеси. Поскольку вода является одним из продуктов реакции связывания жидкого стекла, химическое равновесие реакции связывания смещается, согласно принципу Ле-Шателье, в сторону конденсированного жидкого стекла, то есть отвержденного жидкого стекла, так что отверждение формовочной смеси облегчается или инициируется.

Отверждение формовочной смеси может также поддерживаться или инициироваться омылением сложного эфира. Реакция омыления удаляет также побочные продукты реакции конденсации жидкого стекла из химического равновесия, которое, согласно принципу Ле-Шателье, сдвигается в направлении конденсированного жидкого стекла, то есть отвержденного жидкого стекла.

Кроме того, вода, присутствующая в формовочной смеси или образующаяся в результате конденсации жидкого стекла, также может удаляться при обработке формовочной смеси газом или газовой смесью, что, как описано выше, способствует или вызывает отверждение. Однако в этом случае необходимо позаботиться, чтобы используемый газ или газовая смесь содержали менее 1 мол.% CO_2 , т.е. чтобы отверждение осуществлялось не углекислотным способом, а способом по изобретению.

Преимуществом предпочтительных способов согласно изобретению является то, что они могут особенно эффективно облегчать или инициировать отверждение формовочной смеси без ухудшения характеристик разрушения и, в частности, восстанавливаемости литейных форм и стержней, изготовленных этими способами. Преимущества способа по изобретению проявляются особенно отчетливо по сравнению со способами, в которых для отверждения формовочной смеси используется углекислотный способ. Литейные формы и стержни, которые были получены путем отверждения формовочной смеси углекислотным способом, демонстрируют значительно худшую восстанавливаемость, что, вероятно, обусловлено образованием карбонатов щелочных металлов в ходе отверждения, что позднее делает невозможным или существенно затрудняет извлечение предпочтительно восстановленного базового формовочного материала, т.е. восстановленного базового формовочного материала, который можно снова использовать для получения литейных форм и стержней.

Другими словами, предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором отверждение формовочной смеси

– не поддерживается или не инициируется путем обработки формовочной смеси газом или смесью газов, содержащей более 1 мол.% CO_2 , с применением газационного оборудования

и/или

– не поддерживается или не инициируется углекислотным процессом.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительные), в котором изготовленную литейную форму или изготовленный стержень по меньшей мере местами временно нагревают до температуры $>900^\circ\text{C}$, чтобы позднее облегчить разрушение, предпочтительно до температуры $<1600^\circ\text{C}$, особенно предпочтительно нагревают до температуры в интервале от 900°C до 1600°C .

Соответствующие способы согласно изобретению являются предпочтительными, так как улучшенные характеристики разрушения у форм и стержней, изготовленных способом согласно изобретению, проявляются особенно заметно, когда они в процессе литья по меньшей мере местами временно нагреваются до температуры $>900^\circ\text{C}$, причем температура предпочтительно не превышает 1600°C . Это означает, что изготовленные литейные формы или стержни предпочтительно по меньшей мере местами временно нагреваются до температуры в интервале от 900°C до 1600°C .

Хотя технические эффекты настоящего изобретения обнаруживаются также за пределами указанного температурного диапазона, указанный температурный диапазон является предпочтительным, так как характеристики разрушения литейных форм и стержней, когда они в ходе процесса литья не нагреваются временно по меньшей мере местами до температуры $>900^\circ\text{C}$, на практике иногда и так уже считаются менее проблематичными, так как при более низких температурах в меньшей степени происходит

спекание или образование жидких фаз расплава в литейных формах или стержнях, что обычно считается причиной или одной из причин неблагоприятных характеристик разрушения. При температурах выше 1600°C , которые не имеют большого значения для литейной практики, иногда также наблюдается, что разрушение литейных форм и стержней является менее проблематичным, и поэтому абсолютное улучшение характеристик разрушения оказывается меньше. Поэтому преимущества способа согласно изобретению особенно заметны в указанном температурном диапазоне.

Причиной того, что преимущества способа согласно изобретению в отношении улучшения разрушения особенно выражены при температурах $>900^{\circ}\text{C}$, предположительно объясняются термически индуцируемыми процессами в формовочной смеси, которые протекают при соответствующих температурах.

Литейные формы или стержни, изготовленные способом согласно изобретению, как правило, в результате контакта с расплавленным металлом при литье временно нагреваются до указанных выше температур ($>900^{\circ}\text{C}$; $<1600^{\circ}\text{C}$). Соответственно, предпочтительным является способ по изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором изготовленная литейная форма или изготовленный стержень по меньшей мере местами при контактировании с расплавленным металлом во время литья временно нагревается до температуры $>900^{\circ}\text{C}$, чтобы затем облегчить разрушение, предпочтительно нагревается до температуры $<1600^{\circ}\text{C}$, особенно предпочтительно до температуры в диапазоне от 900°C до 1600°C .

Нагревание литейной формы или стержня жидким металлом требует, чтобы температура жидкого металла была достаточно высокой. Типичными металлическими расплавами, которые обрабатываются при соответствующих высоких температурах, являются расплавы металлов, которые состоят из железа, железных сплавов, стали, стальных сплавов, латуни или латунных сплавов.

Соответственно, предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором используется расплавленный металл, который состоит из железа, железных сплавов, стали, стальных сплавов, латуни или латунных сплавов.

Соответственно, предпочтительные согласно изобретению способы являются особенно выгодными, потому что использование указанных расплавленных металлов на практике до сих пор часто приводило к особенно плохим характеристикам разрушения используемых литейных форм или стержней, в частности, при использовании формовочных смесей, содержащих жидкое стекло, так что способ по изобретению в этих случаях приводит к особенно значительному абсолютному улучшению характеристик разрушения, а в отдельных случаях вообще впервые делает целесообразным применение в таких процессах литья литейных форм и стержней, связанных жидким стеклом.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором отвержденную формованную формовочную смесь полностью или частично снабжают покрытием из обмазочной

композиции, причем параметр d_{90} всех содержащихся в обмазочной композиции твердых частиц предпочтительно меньше 200 мкм, причем обмазочная композиция предпочтительно является обмазкой на водной или спиртовой основе, особенно предпочтительно обмазкой на водной основе.

Соответствующие способы согласно изобретению являются предпочтительными, так как использование литейных форм и стержней при литье железа обычно требует, чтобы литейные формы или стержни полностью или по меньшей мере частично были снабжены покрытием из обмазочной композиции. Соответствующие обмазанные литейные формы и стержни с успехом можно изготовить способом согласно изобретению, не оказывая при этом значительного неблагоприятного влияния на эффекты и преимущества, связанные с изобретением.

Обмазки представляют собой суспензии тонкозернистых неорганических материалов, от огнеупорных до высокоогнеупорных, в жидкости-носителе, например, воде или спирте. В первом случае специалисты говорят об обмазках на водной основе, а во втором случае об обмазках на спиртовой основе. Обмазки наносят подходящим способом нанесения, например, распылением, окунанием, струйным обливом или нанесением кистью на литейную форму или стержень и на них сушат, так что образуется покрытие обмазочной композицией.

Выгодно, что изготовленные способом согласно изобретению, еще не обмазанные литейные формы и стержни являются особенно стойкими к воде и влажности воздуха, так что для покрытия этих литейных форм и стержней можно также использовать обмазку на водной основе без потери выгодной базовой прочности и хороших характеристик разрушения литейных форм и стержней. Использование обмазок на водной основе является особенно выгодным, так как они более экологически безвредны, чем обмазки на спиртовой основе и приводят к меньшему загрязнению рабочего места выделениями.

Необходимость обмазывания литейных форм и стержней для определенных целей применения с точки зрения восстанавливаемости форм и стержней часто считается невыгодной, так как обмазка по своему вещественному составу отличается от отвержденной формовочной смеси, и ее после разрушения литейной формы или стержня лишь с трудом можно снова отделить, так что восстановленный базовый формовочный материал может быть загрязнен компонентами обмазочной композиции. Этот эффект тем сильнее выражен, чем чаще восстанавливается базовый формовочный материал.

Было показано, что восстанавливаемость обмазанных литейных форм и стержней, изготовленных способом согласно изобретению, улучшается, если параметр d_{90} для всех содержащихся в обмазочной композиции твердых частиц меньше 200 мкм. Оказалось, в частности, что базовый формовочный материал с размером частиц >200 мкм, который обычно присутствует в "обмазанных" литейных формах и стержнях, изготовленным способом согласно изобретению, во время восстановления можно особенно просто отделить от компонентов обмазочной композиции, причем можно с успехом применять тот же способ отделения, какой применяется для отделения от восстанавливаемого

базового формовочного материала других компонентов, используемых для получения формовочной смеси, в частности, используемого дисперсного слоистого силиката. Предпочтительно, отделение компонентов обмазочной композиции проводится путем физического отделения, особенно предпочтительно путем физического отделения пыли.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный) для получения восстановленного базового формовочного материала из изготовленной литейной формы или изготовленного стержня после нагревания, со следующими дополнительными этапами:

- механическое воздействие на изготовленную литейную форму или изготовленный стержень, чтобы разрушить литейную форму или стержень,
- получение восстановленного базового формовочного материала из разрушенной литейной формы или разрушенного стержня, предпочтительно включающее отделение и удаление пыли, причем отделение предпочтительно включает физическое отделение.

Соответствующий предпочтительный способ согласно изобретению является выгодным, так как этим способом из изготовленной литейной формы или изготовленного стержня особенно простым и легко поддающимся автоматизации способом можно получить восстановленный базовый формовочный материал.

Восстановленный базовый формовочный материал с особенно выгодным качеством, т.е. особенно хорошо подходящий для нового использования в способе получения литейных форм и стержней, получается в том случае, когда получение восстановленного базового формовочного материала включает отделение и удаление пыли. При этом термином "пыль" обозначаются все частицы диаметром <200 мкм. Это означает, в частности, что отделяются фракции дисперсного слоистого силиката, используемого в формовочной смеси согласно изобретению, а также при необходимости и другие, содержащиеся в пыли компоненты с диаметром частиц <200 мкм, как, например, твердые частицы обмазочной композиции.

Отделение и удаление пыли предпочтительно включает физическое отделение пыли. Это можно осуществить, например, путем вымывания пыли. Однако особенно предпочтительным является физическое отделение путем воздушной сепарации, т.е. отделения пыли от остальных компонентов в потоке газа. Соответствующий способ является предпочтительным, так как воздушная сепарация особенно легко может быть встроена в систему рециркуляции базового формовочного материала и приводит к особенно основательному отделению пыли. Выгодно также, что полученный восстановленный базовый формовочный материал не загрязняется в результате этого процесса и, например, не требует стадии сушки.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором предоставленная или приготовленная формовочная смесь содержит фракцию восстановленного базового формовочного материала, который получен способом, указанным выше как предпочтительный.

Соответствующий предпочтительный способ согласно изобретению является особенно выгодным, так как хорошие прочностные и отличные характеристики разрушения неожиданно демонстрируются также изготовленными литейными формами и стержнями, у которых, формовочная смесь, предоставленная или приготовленная способом согласно изобретению, уже содержит фракцию базового формовочного материала, восстановленного согласно изобретению. В других способах, известных из уровня техники, использование восстановленного базового формовочного материала в некоторых случаях оказывается невыгодным, и необходимо мириться с потерями прочностных и характеристик разрушения литейных форм и стержней, если на первом месте стоят экологические и экономические преимущества использования восстановленного базового формовочного материала.

В частности, преимуществом предпочтительного способа согласно изобретению является то, что восстанавливаемость изготовленных литейных форм и стержней из-за использования восстановленного базового формовочного материала не ухудшается или лишь незначительно ухудшается по сравнению со способами, известными из уровня техники, так что способ по изобретению может быть особенно легко реализован так, чтобы он включал контур рециркуляции базового формовочного материала, то есть систему повторного использования базового формовочного материала. Это означает, что постепенное ухудшение качества базового формовочного материала с каждым повторным использованием предпочтительно является особенно незначительным. В частности, способом согласно изобретению можно с успехом получать восстановленный базовый формовочный материал, химический состав которого особенно близок к химическому составу соответствующего еще не использованного базового формовочного материала.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (предпочтительно определенный выше как предпочтительный),

– в котором формование формовочной смеси и/или отверждение формовочной смеси осуществляется с помощью 3D-принтера,

и/или

– в котором формование формовочной смеси осуществляется способом трехмерной печати, а отверждение формовочной смеси происходит в процессе трехмерной печати и/или после процесса трехмерной печати.

Соответствующие предпочтительные способы согласно изобретению являются выгодными, так как получение литейных форм и стержней с помощью 3D-принтера и/или в процессе трехмерной печати позволяет изготавливать литейные формы и стержни, которые имеют сложную геометрию и одновременно имеют особенно однородную структуру и особенно гомогенное распределение компонентов в формованной формовочной смеси.

Литейные формы и стержни, изготовленные соответствующим предпочтительным способом согласно изобретению, предпочтительно демонстрируют отсутствие или лишь незначительные неоднородности или градиенты концентраций в формованной и/или

отвержденной формовочной смеси, которые могли бы привести к нежелательному комкованию или к локально сниженным характеристикам разрушения.

Таким образом, характеристики разрушения соответствующих литейных форм и стержней независимо от сложности их геометрии являются особенно однородными, стабильными и воспроизводимыми, благодаря чему при изготовлении литейных форм и стержней с успехом достигается высокая надежность процесса.

Кроме того, восстанавливаемость соответствующих литейных форм и стержней является особенно высокой, так как они, благодаря их однородному составу, уже при легкой механической нагрузке дают особенно тонкозернистый продукт разрушения, который содержит очень малую долю агломерированных частиц базового формовочного материала, которые могут образовываться в противном случае, например, из-за локально особенно высокой концентрации связующего или локально особенно низкого молярного модуля жидкого стекла.

Кроме того, изобретение относится к смеси для соединения с раствором или дисперсией, содержащими жидкое стекло, для получения литейных форм и/или стержней, содержащей

- 10–98 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,
- 0–15 вес.% графита,
- один или несколько дисперсных смешанных оксидов металлов, содержащих по меньшей мере один оксид алюминия и/или по меньшей мере один оксид циркония, в полном количестве от 0 до 80 вес.%,

а также для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня:

- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве от 2 до 80 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм, причем процентные доли рассчитаны на полную массу смеси.

Соответствующая смесь является выгодной, так как формовочную смесь, предоставленную или приготовленную способом по изобретению, можно особенно легко получить путем соединения смеси согласно изобретению с раствором или дисперсией, содержащими жидкое стекло, а также с базовым формовочным материалом. Неожиданно оказалось, что соответствующие смеси согласно изобретению являются также особенно стабильными при хранении.

Предпочтительной является смесь согласно изобретению, содержащая

- 25–95 вес.%, предпочтительно 40–95 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,
- 1,5–12,5 вес.%, предпочтительно 1,5–6 вес.% графита,
- один или несколько дисперсных смешанных оксидов металлов, содержащей по меньшей мере один оксид алюминия и/или по меньшей мере один оксид циркония, в полном количестве 0–65,5 вес.%, предпочтительно 0–45 вес.%,

– один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве 5–50 вес.%, предпочтительно 15–50 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов меньше 45 мкм,

причем процентные доли рассчитаны на полную массу смеси.

Такие предпочтительные смеси согласно изобретению являются выгодными, потому что текучесть смеси и ее технологичность являются особенно высокими. Соответствующие смеси по изобретению можно особенно легко транспортировать по трубопроводам, в частности, на установках с непрерывной работой.

Предпочтительной является смесь согласно изобретению (предпочтительно определенная выше как предпочтительная), дополнительно содержащая одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из поверхностно–активных веществ, оксидных соединений бора, соединений фосфора, углеводов, силанов, соединений лития, дисперсного оксида алюминия, дисперсных смешанных оксидов алюминия–кремния без слоистой силикатной структуры и сульфата бария,

– причем поверхностно–активные вещества предпочтительно выбраны из группы, состоящей из анионных ПАВов, неионных ПАВов, катионных ПАВов, амфотерных ПАВов и их смесей,

– причем оксидные соединения бора предпочтительно выбраны из группы, состоящей из боратов, борных кислот, борных ангидридов, боросиликатов, фосфатов бора и борофосфосиликатов и их смесей,

– причем соединения фосфора предпочтительно выбраны из группы, состоящей из органических фосфатов, неорганических фосфатов и их смесей,

– причем углеводы предпочтительно выбраны из группы, состоящей из олигосахаридов, полисахаридов и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из целлюлозы, крахмала, декстрина и их смесей,

– причем силаны предпочтительно выбраны из группы, состоящей из аминсиланов, эпоксисиланов, меркаптосиланов, гидроксисиланов и уреидосиланов и их смесей,

– причем соединения лития предпочтительно выбраны из группы, состоящей из аморфных силикатов лития, оксидов лития, гидроксидов лития и их смесей.

Соответствующие предпочтительные смеси согласно изобретению являются выгодными, поскольку их можно особенно легко использовать для получения формовочных смесей, предпочтительных для способа по изобретению, и присутствие указанных соединений не оказывает какого–либо негативного влияния на срок годности и технологичность смеси. Таким образом, изложенное выше справедливо, *mutatis mutandis*, в отношении предпочтительных компонентов используемой согласно изобретению формовочной смеси и, соответственно, ее преимуществ.

В этом отношении особенно выгодно то, что при использовании соответствующих смесей нет необходимости индивидуально хранить и обрабатывать отдельные компоненты; напротив, они могут добавляться в виде отдельных компонентов в

формовочную смесь, получаемую согласно изобретению, а именно в качестве смеси, предпочтительной согласно изобретению.

Предпочтительной является смесь согласно изобретению (предпочтительно определенная выше как предпочтительная), которая представляет собой твердофазную смесь или дисперсию из двух или более фаз.

При этом особенно предпочтительной является смесь согласно изобретению (предпочтительно определенная выше как предпочтительная), которая представляет собой дисперсию из двух или более фаз.

В соответствующих смесях согласно изобретению по меньшей мере одна фаза является жидкой фазой. Таким образом, можно выгодным образом влиять на технологические свойства соответствующих, предпочтительных согласно изобретению, смесей, поскольку эти смеси можно особенно легко проводить по трубопроводам с помощью насосных систем и, следовательно, они особенно выгодны для крупных и, возможно, непрерывно работающих установок. Кроме того, соответствующие смеси особенно выгодны с точки зрения безопасности и гигиены труда, так как соответствующие смеси не пылят и, следовательно, не приводят к образованию мелких и сверхтонких частиц пыли на рабочем месте при обработке, тем самым риск заболеваний дыхательных путей может быть с успехом минимизирован.

Кроме того, соответствующие предпочтительные смеси согласно изобретению могут быть особенно легко, быстро и полностью смешаны с другими компонентами формовочной смеси, используемой в способе согласно изобретению, так что получается особенно однородная формовочная смесь, не имеющая градиентов концентрации. Особенно выгодно, что водорастворимые компоненты формовочной смеси при использовании соответствующих смесей могут добавляться уже в растворенной форме, в результате чего можно избежать локальных градиентов концентраций в формовочной смеси, которые могут быть обусловлены медленным и/или неполным растворением.

Далее, изобретение относится к многокомпонентной связующей системе, которая содержит в виде пространственно разделенных или смешанных друг с другом компонентов

(А) смесь согласно изобретению, которая определена выше, предпочтительно определенную выше как предпочтительная,

(В) раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло, предпочтительно жидкое стекло с молярным модулем $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в интервале 1,6–4,0, предпочтительно 1,8–2,5, где M_2O обозначает полное количество оксидов лития, натрия и калия.

Соответствующие многокомпонентные связующие системы согласно изобретению являются выгодными, поскольку с ними можно особенно легко получать формовочные смеси, используемые в способе по изобретению, в частности, также предпочтительные формовочные смеси. Таким образом, изложенное выше справедливо, *mutatis mutandis*, в отношении предпочтительных компонентов используемой согласно изобретению

формовочной смеси и, соответственно, ее преимуществ. Особенно выгодными являются соответствующие многокомпонентные связующие системы при применении конечным потребителем, т.е. в литейном производстве, применяющем способ согласно изобретению, так как манипуляции и обработка используемой в способе по изобретению формовочной смеси могут быть выполнены особенно легко и надежно и при этом без ошибок, например, при дозировке. Из этих соображений многокомпонентная связующая система согласно изобретению предпочтительно содержит компоненты в виде смешанных друг с другом компонентов, благодаря чему дополнительно минимизируется восприимчивость к ошибкам применения у конечного потребителя.

Предпочтительной является многокомпонентная связующая система согласно изобретению (предпочтительно определенная выше как предпочтительная), содержащая в компоненте (B) и/или в дополнительном компоненте (C) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из поверхностно-активных веществ, оксидных соединений бора, соединений фосфора, углеводов, силанов и соединений лития,

- причем поверхностно-активные вещества предпочтительно выбраны из группы, состоящей из анионных ПАВов, неионных ПАВов, катионных ПАВов, амфотерных ПАВов и их смесей,

- причем оксидные соединения бора предпочтительно выбраны из группы, состоящей из боратов, борных кислот, борных ангидридов, боросиликатов, фосфатов бора и борофосфосиликатов и их смесей, особенно предпочтительно они выбраны из группы, состоящей из боратов щелочных и щелочноземельных металлов, причем оксидное соединение бора предпочтительно не содержит органических групп,

- причем соединения фосфора предпочтительно выбраны из группы, состоящей из органических фосфатов, неорганических фосфатов и их смесей, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из неорганических фосфатов щелочных металлов,

- причем углеводы предпочтительно выбраны из группы, состоящей из олигосахаридов, полисахаридов и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из целлюлозы, крахмала и декстрина,

- причем силаны предпочтительно выбраны из группы, состоящей из аминосиланов, эпоксисиланов, меркаптосиланов, гидроксисиланов и уреидосиланов и их смесей,

- причем соединения лития предпочтительно выбраны из группы, состоящей из аморфных силикатов лития, оксидов лития, гидроксидов лития и их смесей.

Соответственно, предпочтительные согласно изобретению многокомпонентные связующие системы являются выгодными, так как с ними можно особенно легко и надежно получать предпочтительные формовочные смеси или формовочные смеси для предпочтительных способов согласно изобретению. Таким образом, изложенное выше справедливо, *mutatis mutandis*, в отношении предпочтительных компонентов используемой согласно изобретению формовочной смеси и, соответственно, ее преимуществ.

Изобретение относится также к формовочной смеси, содержащей

- по меньшей мере компоненты (А) и (В), какие определены выше,

а также

- в качестве компонента (D) огнеупорный базовый формовочный материал.

Соответствующие формовочные смеси согласно изобретению являются выгодными, так как они могут напрямую и без дальнейших стадий обработки использоваться в способе согласно изобретению и перерабатываться в литейные формы и стержни с отличными характеристиками разрушения и очень хорошей восстанавливаемостью.

Предпочтительной является формовочная смесь согласно изобретению (предпочтительно определенная выше как предпочтительная), содержащая в качестве огнеупорного базового формовочного материала или в качестве компонента огнеупорного базового формовочного материала восстановленный базовый формовочный материал, причем указанный восстановленный базовый формовочный материал предпочтительно получен способом согласно изобретению.

Соответствующая, предпочтительная согласно изобретению, формовочная смесь является выгодной из соображений экологичности, сбережения ресурсов и безотходного производства, а также с экономической точки зрения.

Особенно предпочтительная конфигурация, в которой восстановленный базовый формовочный материал может быть получен способом согласно изобретению, является особенно выгодной, так как с соответствующим восстановленным базовым формовочным материалом можно достичь преимуществ способа согласно изобретению и при многократном восстановлении базового формовочного материала из изготовленных литейных форм и стержней, т.е. и при применении системы рециркуляции базового формовочного материала.

Предпочтительной является формовочная смесь согласно изобретению (предпочтительно определенная выше как предпочтительная), в которой

- жидкое стекло имеет молярный модуль $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в диапазоне 1,6–4,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5, где M_2O означает полное количество оксидов лития, натрия и калия,

и/или

- используемый базовый формовочный материал содержит кварцевый песок, предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 вес.% кварцевого песка, от полной массы формовочного материала.

Соответствующие формовочные смеси согласно изобретению являются предпочтительными, так как они могут напрямую и без дополнительных стадий обработки использоваться в способе, предпочтительном согласно изобретению. Таким образом, изложенное выше справедливо, *mutatis mutandis*, в отношении предпочтительных компонентов используемой согласно изобретению формовочной смеси и, соответственно, ее преимуществ.

Кроме того, изобретение относится к смеси базовых формовочных материалов, содержащей

(X) 0–99 вес.%, предпочтительно 0–90 вес.% нового базового формовочного материала,

а также

(Y) 1–100 вес.%, предпочтительно 10–100 вес.% восстановленного базового формовочного материала,

причем процентные доли рассчитаны на полную массу смеси базовых формовочных материалов

и

причем восстановленный базовый формовочный материал (Y) может быть получен способом согласно изобретению.

Соответствующая смесь базовых формовочных материалов согласно изобретению является выгодной, так как она может использоваться в формовочных смесях согласно изобретению, а также в способе согласно изобретению в качестве базового формовочного материала и при этом содержит по меньшей мере 1 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 70 вес.% восстановленного базового формовочного материала, что выгодно из вышеописанных экологических и экономических соображений.

С соответствующей смесью базовых формовочных материалов согласно изобретению можно способом по изобретению получать литейные формы и стержни, которые, в свою очередь, обладают очень хорошими характеристиками разрушения и высокой восстанавливаемостью. При этом тот факт, что литейные формы и стержни получены из базового формовочного материала, который, согласно изобретению, по меньшей мере частично уже состоит из восстановленного базового формовочного материала, предпочтительно не отражается или лишь в незначительной степени отражается на прочности, характеристиках разрушения и восстанавливаемости полученных литейных формы и стержней.

Далее, изобретение относится к литейной форме или стержню,

– которые могут быть получены способом согласно изобретению, определенным выше,

и/или

– которые содержат смесь согласно изобретению, определенную выше,

и/или

– которые содержат отвержденную многокомпонентную связующую систему согласно изобретению, определенную выше,

и/или

– которые содержат формовочную смесь согласно изобретению, определенную выше,

и/или

– которые содержат смесь базовых формовочных материалов согласно изобретению, определенную выше.

Соответствующие литейные формы или стержни согласно изобретению имеют, как описано выше для способа по изобретению, хорошую прочность и особенно выгодные характеристики разрушения, а также высокую восстанавливаемость. Таким образом, изложенное выше справедливо, *mutatis mutandis*, в отношении предпочтительных компонентов используемой согласно изобретению формовочной смеси и, соответственно, ее преимуществ.

Кроме того, изобретение относится к применению некоторого количества дисперсного слоистого силиката с d_{90} меньше 45 мкм или смеси согласно изобретению, какая определена выше, в качестве добавки для получения формовочной смеси или в качестве добавки в формовочную смесь, содержащую жидкое стекло, а также дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, которая отверждается в результате химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом,

при изготовлении литейной формы или стержня для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня.

Таким образом, изложенное выше справедливо, *mutatis mutandis*, в отношении предпочтительных смесей согласно изобретению и, соответственно, их преимуществ. Благодаря применению в соответствии с изобретением, можно, как было объяснено выше для способа по изобретению, получать литейные формы и стержни, которые имеют хорошую прочность и особенно выгодные характеристики разрушения и высокую способность к восстановлению.

Предпочтительным является применение согласно изобретению (предпочтительно определенное выше как предпочтительное), в котором

– жидкое стекло имеет молярный модуль $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в диапазоне 1,6–4,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5, где M_2O означает полное количество оксидов лития, натрия и калия,

и/или

– базовый формовочный материал, используемый при изготовлении литейной формы или стержня, содержит кварцевый песок, предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 вес.% кварцевого песка, от полной массы формовочного материала,

и/или

– отверждение формовочной смеси при изготовлении литейной формы или стержня

– поддерживается или инициируется нагревом формованной формовочной смеси, предпочтительно путем нагревания в обогреваемом формовочном инструменте, и/или путем обработки горячим воздухом, причем в результате нагревания и/или обработки горячим воздухом в формованной формовочной смеси по меньшей мере местами

предпочтительно устанавливается температура в диапазоне 120°C–180°C,

– поддерживается или инициируется омылением сложного эфира, причем эфир предпочтительно выбран из группы, состоящей из диацетата этиленгликоля, диацетина, триацетина, пропиленкарбоната и γ -бутиролактона,

или

– поддерживается или инициируется обработкой формованной формовочной смеси газом, который содержит менее 1 моль% CO_2 .

Соответствующее, предпочтительное согласно изобретению, применение является выгодным, так как неожиданное улучшение характеристик разрушения, а также улучшение восстанавливаемости изготовленных литейных форм и стержней проявляется особенно отчетливо в случае соответствующего применения, как объяснено выше для способа по изобретению. Что касается преимуществ вариантов применения изобретения, которые называются здесь предпочтительными, то справедливы, *mutatis mutandis*, сказанное выше в отношении предпочтительных способов и, соответственно, их преимуществ.

Примеры

Далее изобретение описывается более подробно на примерах.

Примеры V1 – V5 и E1 – E5

1. Составы и получение образцов

Сначала исследовали 5 стержней согласно изобретению, которые были изготовлены способом согласно изобретению из формовочных смесей согласно изобретению (E1–E5), а также пять сравнительных примеров не по изобретению (V1–V5). Составы соответствующих формовочных смесей, из которых получали соответствующие стержни, указаны в таблице 1.

Таблица 1. Состав используемых формовочных смесей (все значения указаны в весовых частях)

пример	базовый формовочный материал ^{a)}	связующее ^{b)}	добавка ^{c)}	силикат ^{d)}
V1	100	2,2	–	–
V2	100	2,2	1,0	–
V3	100	2,2	–	0,3 (силикат–1)
V4	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–X)
V5	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–Y)
E1	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–2)
E2	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–3)
E3	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–4)
E4	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–5)

пример	базовый формовочный материал ^{a)}	связующее ^{b)}	добавка ^{c)}	силикат ^{d)}
E5	100	2,2	1,0	0,3 (силикат–1)

a) В качестве базового формовочного материала во всех случаях использовался кварцевый песок (крупный литейный кварцевый песок 1К 0,20/0,315/0,40) фирмы Grudzen Las.

b) В качестве связующего во всех случаях использовалось щелочное жидкое стекло с молярным модулем $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ (M_2O =полное количество Na_2O и Li_2O), равным 1,95 и содержанием твердой фазы 35 вес.%.

c) В качестве добавки во всех случаях использовалась смесь, состоящая из 95,625 весовых частей пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния (CAS RN 69012–64–2) и 4,375 весовых частей графита.

d) В качестве силикатов в примерах, указанных в таблице 1, использовались:

Силикат–1: прокаленный дисперсный слоистый силикат с $d_{90}<45$ мкм (приобретен у Werba–Chem GmbH под торговым названием Werbalink® МК–I)

Силикат–2: природный дисперсный слоистый силикат (галлуазит) с $d_{90} <45$ мкм (приобретен у группы Osthoff Omega под торговым названием Галлуазит JM1 Минеральные пигменты)

Силикат–3: синтетический дисперсный слоистый силикат с $d_{90} <45$ мкм (приобретен у ВУК Additives & Instruments GmbH под торговым названием лапонит® RDS)

Силикат–4: термоактивированный дисперсный слоистый силикат (метакаолин) с $d_{90} <45$ мкм (приобретен у BASF SE под торговым названием MetaMax®)

Силикат–5: природный дисперсный слоистый силикат (монтмориллонит) с $d_{90} <45$ мкм (приобретен у Alfa Aesar/Thermo Fischer (Kandel) GmbH под торговым названием Монтмориллонит К10)

силикат–X: природный островной силикат (андалузит) с $d_{90} <45$ мкм (приобретен у Eggerding B.V. Industrial Minerals под торговым названием Андалузит 200 меш) (примечание: не является дисперсным слоистым силикатом)

Силикат–Y: природный слоистый силикат (монтмориллонит) с $d_{90} >45$ мкм (приобретен у Damolin GmbH под торговым названием SorbixUS Premium (0,3–0,7 мм)) (примечание: значение d_{90} не ниже 45 мкм)

Из указанных в таблице 1 формовочных смесей с помощью обогреваемого формовочного инструмента для получения изгибных стержней получали образцы для

испытаний, как описано в инструкции VDG M11, март 1974, путем впрыска. Во-первых, были приготовлены изгибные стержни размером 22,4мм x 22,4мм x 165мм, которые образуют основу для последующих исследований прочности при изгибе, а во-вторых, другие цилиндрические образцы высотой 50 мм и диаметром 50 мм, которые использовались при определении характеристик разрушения.

С этой целью указанные в таблице 1 компоненты смешивали в лабораторной лопастной мешалке (фирма Multiserw). Для этого сначала загружали кварцевый песок и вмешивали порошкообразную добавку, а также при необходимости силикат. Затем добавляли связующее. Затем смесь перемешивали в течение двух минут. Формовочные смеси вводили с помощью сжатого воздуха (4 бара) в формовочный инструмент, стержневой ящик которого находился при температуре 180°C. Время впрыска составляло 3 сек, после чего следовало время отверждения 30 сек (время задержки 3 сек). Для ускорения отверждения смесей в течение 30 сек периода отверждения через формовочный инструмент проводился горячий воздух (давление газации 2 бара, температура газа и шланга для газа 150°C).

2. Определение прочности при изгибе

Для определения прочности при изгибе полученные испытательные стержни вводили в прибор для испытания на прочность фирмы Georg Fischer, оснащенный устройством трехточечного изгиба (фирма Multiserw), и измеряли усилие, которое ведет к разрыву испытательного стержня. Прочность при изгибе измеряли через 1 час после извлечения из формовочного инструмента (так называемая прочность в холодном состоянии). Полученные результаты измерений указаны в таблице 2 под заголовком "прочность при изгибе" как среднее по 3 измерениям.

3. Исследование характеристик разрушения

Для исследования характеристик разрушения полученные цилиндрические образцы высотой 50 мм и диаметром 50 мм подвергали термической нагрузке в муфельной печи (фирма Nabertherm) при температуре 900°C в течение 10 минут. После извлечения образцов из муфельной печи и охлаждения до комнатной температуры образцы помещали на вибросито с размером ячеек 1,40 мм (сито размещали на виброплатформе LPzE-3e, фирма Multiserw) и затем встряхивали 60 сек при максимально возможной амплитуде (100% от максимально возможной настройки устройства). С помощью весов определяли массу остатка на сите, а также измельченное количество в поддоне (рассыпавшаяся фракция). Частное от деления массы распавшейся фракции на полную массу обеих фракций называется степенью прохождения через сито, она указана в таблице 2 под заголовком "прохождение через сито" как среднее значение по 4 измерениям. Улучшенные характеристики разрушения проявляются, в частности, в высоких значениях степени прохождения через сито.

4. Определение качества восстановленного базового формовочного материала

Качество восстановленного базового формовочного материала и его пригодность для использования при изготовлении связанных жидким стеклом литейных формы и

стержней с хорошими характеристиками разрушения можно, в частности, назвать хорошим, если концентрация водорастворимых солей и оксидов, в частности, водорастворимых солей и оксидов щелочных металлов в восстановленном базовом формовочном материале является особенно низкой. Это свойство можно оценить с помощью измерений проводимости.

4.1 Для каждого измерения сначала для получения исходного раствора вводили в химический стакан 100 мл чистой воды и смешивали с 0,05 мл раствора KCl 1M. Проводимость полученного исходного раствора определяли с помощью измерителя рН/проводимости от фирмы Mettler Toledo; она принимается за пустое значение.

4.2 Для получения восстановленного базового формовочного материала соответствующие изгибные стержни размерами 22,4мм x 22,4мм x 165мм подвергали термической нагрузке в муфельной печи (фирма Nabertherm) при температуре 900°C в течение 5 минут. После извлечения образца из муфельной печи и охлаждения до комнатной температуры образцы путем механического воздействия рукой приводили в сыпучее состояние. 50 г каждого полученного восстановленного базового формовочного материала без дальнейшей обработки вводили в химический стакан с исходным раствором (смотри пункт 4.1 выше), который затем накрывали часовым стеклом. Полученную суспензию нагревали на электроплитке до 100°C, выдерживали 5 минут при этой температуре и затем охлаждали до комнатной температуры. Фракцию твердой фазы суспензии отделяли фильтрацией и измеряли проводимость полученного фильтрата, как описано выше в пункте 4.1. В таблице 2 под заголовком "проводимость" указаны значения, полученные как усреднение по 4 измерениям разности между измеренной проводимостью и определенным ранее пустым значением.

4.3 Качество восстановленного базового формовочного материала можно также оценить путем определения потребности в кислоте (в этой связи смотри инструкцию VDG P26, октябрь 1999). Потребность в кислоте для выбранных образцов определялась согласно предписаниям инструкции VDG P26 P26, октябрь 1999, причем использованный при этом восстановленный базовый формовочный материал был описан в пункте 4.2. В таблице 2 под заголовком "потребность в кислоте" указаны значения, которые получались усреднением по 4 измерениям.

4.4 Результаты измерений и выводы

Таблица 2. Результаты измерений

пример	прочность при изгибе Н/см ²)	прохождение через сито (%)	проводимость (мкСм/см)	потребность в кислоте (мг HCl/100г)
V1	300	8	2730	–
V2	470	52	3340	213
V3	340	25	1870	–
V4	460	76	2830	176

пример	прочность при	прохождение через	проводимость	потребность в
V5	440	73	2100	–
E1	520	95	1130	75
E2	450	100	1370	–
E3	390	100	790	–
E4	400	99	1070	–
E5	450	99	1420	–

4.4.1 Из таблицы 2 видно, что способом согласно изобретению можно получить литейные формы и стержни с хорошей прочностью при изгибе.

4.4.2 Таблица 2 четко показывает, что для всех примеров, полученных способом по изобретению, измерения дают отличные степени прохождения через сито (как меру характеристик разрушения), 95%–100%, причем все эти значения лежат значительно выше степени прохождения через сито, установленной для сравнительных примеров и составляющей от 8% до 76%.

При этом оказалось, в частности, что ни использование исключительно дисперсного слоистого силиката (пример V3, отсутствие (пирогенного) аморфного дисперсного диоксида кремния), ни исключительно (пирогенного) дисперсного, аморфного диоксида кремния (пример V2, отсутствие дисперсного слоистого силиката) не ведет к такому выраженному повышению прохождения через сито, как комбинация согласно изобретению (примеры E1–E5). В примерах по настоящему изобретению наблюдается синергический эффект, который становится особенно заметным тем, что суммарная степень прохождения через сито для примеров V2 и V3 составляет всего 77%, т.е. лежит значительно ниже самого низкого значения, какое было определено для примеров E1–E5.

Кроме того, сравнение примеров E1–E5 с примером V4 ясно показывает, что выгодный технический эффект достигается только для дисперсных слоистых силикатов и что, например, использование островного силиката, такого как андалузит (силикат X), приводит к значительному ухудшению степени прохождения через сито.

Кроме того, сравнение примера E4 конкретно с примером V5 показывает, что технический эффект имеется только для дисперсных слоистых силикатов, параметр d_{90} которых соответствует изобретению, тогда как крупнозернистые варианты химически тождественных слоистых силикатов (силикат Y в примере V5) приводят к заметно худшему прохождению через сито.

Кроме того, четко видно, что технический эффект улучшенного прохождения через сито наблюдается для всех исследованных дисперсных слоистых силикатов (примеры E1–E5), независимо от химических различий, существующих между используемыми дисперсными слоистыми силикатами.

4.4.3 Качество полученных восстановленных базовых формовочных материалов можно дополнительно оценить с помощью значений проводимости, при этом выгодны

низкие проводимости.

Из таблицы 2 четко следует, что для всех примеров, полученных способом согласно изобретению, измерения показывают низкую проводимость (790–1420 мкСм/см), все эти значения существенно ниже высоких проводимостей (1870–3340 мкСм/см), которые были установлены для сравнительных примеров.

При этом оказалось, что ни применение исключительно дисперсного слоистого силиката (пример V3, отсутствие (пирогенного) аморфного дисперсного диоксида кремния), ни исключительно (пирогенного) дисперсного, аморфного диоксида кремния (пример V2, отсутствие дисперсного слоистого силиката) не ведет к такому выраженному снижению проводимости, как комбинация согласно изобретению (примеры E1–E5). В частности, использование исключительно (пирогенного) дисперсного аморфного диоксида кремния (пример V2) приводит даже к повышению проводимости по сравнению с примером V1 (отсутствие аморфного диоксида кремния; отсутствие силиката), тем самым синергический эффект комбинации согласно изобретению (примеры E1–E5) становится особенно четким.

Кроме того, сравнение примеров E1–E5 с примерами V4 и V5 ясно показывает, что эти выгодные технические эффекты получаются только для дисперсных слоистых силикатов, в частности, дисперсных слоистых силикатов, параметр d_{90} которых соответствует изобретению, тогда как использование островного силиката (V4; силикат–X), как и использование крупнозернистого варианта слоистого силиката (V5, силикат–Y) ведет к нежелательно высокому значению проводимости.

Далее, четко видно, что технический эффект улучшения степени проходимости через сито демонстрируется для всех исследованных дисперсных слоистых силикатов (E1–E5), независимо от химических различий, существующих между используемыми соединениями.

4.4.4 Анализ приведенных в таблице 2 результатов измерений потребности в кислоте показывает, что потребность в кислоте может напрямую коррелировать с указанной выше в пункте 4.4.3 проводимостью, и что потребность в кислоте тем меньше, чем меньше проводимость.

4.4.5 Помимо результатов измерений, сведенных в таблице 2, в собственных исследованиях было установлено, что физическое отделение (отсеивание) пылевидной фракции <125 мкм из восстановленных базовых формовочных материалов в случае формовочных смесей согласно изобретению (примеры E2 и E3) ведет к дополнительному снижению проводимости в пределах от 10% до более 20%. Напротив, в смеси не по изобретению (пример V2) после отделения наблюдается снижение проводимости всего примерно на 5%.

5. Дальнейшие исследования

Кроме того, были исследованы стержни, полученные с применением формовочных смесей согласно изобретению или сравнительных формовочных смесей. Компонентам формовочных смесей в таблице 3 были присвоены сокращенные обозначения. Согласно

таблице 4, исследованные стержни разделяли на группы в соответствии с их компонентами и качественно оценивали в отношении их прочности, характеристик разрушения и восстанавливаемости.

Таблица 3. Компоненты используемых в способе формовочных смесей.

Сокращение	Компонент
A	базовый формовочный материал
B	раствор или дисперсия, содержащие жидкое стекло
C	0,1–3 вес.% (пирогенного) дисперсного аморфного диоксида кремния
D	0,05–1,5 вес.% островного силиката
E	0,05–1,5 вес.% слоистых силикатов, $d_{90} > 45$ мкм
F	0,05–1,5 вес.% дисперсных слоистых силикатов, $d_{90} < 45$ мкм

Таблица 4. Качественная оценка стержней, полученных из используемых формовочных смесей, в отношении их прочности, характеристик разрушения и восстанавливаемости. При этом используются символы: (—) = очень плохо, (–) = скорее плохо, (+) = хорошо и (++) = очень хорошо.

№	компоненты формовочной смеси	прочность	разрушение	восстанавливаемость
1	A+B	--	--	--
2	A+B+C	++	–	--
3	A+B+F	–	--	+
4	A+B+C+D	++	+	--
5	A+B+C+E	+	+	–
6	A+B+C+F	+	++	++

Качественная оценка согласно таблице 4 подтверждает, что очень хорошие характеристики разрушения и очень хорошую восстанавливаемость демонстрируют только формовочные смеси или стержни (F) согласно изобретению, и что для них одновременно наблюдается хорошая прочность.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения литейных форм, стержней и восстановленного из них базового формовочного материала, со следующими этапами для получения литейной формы или стержня:

- предоставление или приготовление формовочной смеси, содержащей
- базовый формовочный материал,
- раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло,
- 0,1–3 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния,

а также для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня:

- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в общем количестве от 0,05 до 1,5 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов менее чем 45 мкм, причем процентные доли рассчитаны на полную массу формовочной смеси,
- формование формовочной смеси,
- отверждение формовочной смеси путем химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, с получением в результате литейной формы или стержня.

2. Способ по п.1, причем жидкое стекло в формовочной смеси имеет молярный модуль $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в интервале от 1,6 до 4,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5, где M_2O означает полное количество оксидов лития, натрия и калия.

3. Способ по одному из предыдущих пунктов, причем средний диаметр частиц базового формовочного материала составляет от 100 мкм до 600 мкм.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, причем формовочная смесь содержит пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, и/или дисперсный аморфный диоксид кремния является пирогенным дисперсным аморфным диоксидом кремния.

5. Способ по п. 1, причем указанные, один или несколько, дисперсных слоистых силикатов присутствуют в формовочной смеси в полном количестве от 0,1 до 0,4 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов менее чем 45 мкм.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, включающий предоставление или приготовление формовочной смеси, содержащей

- базовый формовочный материал,
- раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло,
- один или несколько дисперсных слоистых силикатов в общем количестве 0,1–0,4 вес.%, предпочтительно 0,1–0,3 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов менее чем 45 мкм,
- 0,3–3 вес.%, предпочтительно 0,57–0,77 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния, и
- 0,01–1 вес.% графита,

причем процентные содержания указаны в расчете на полную массу формовочной смеси.

7. Способ по одному из предыдущих пунктов,

– причем базовый формовочный материал содержит кварцевый песок, предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 вес.% кварцевого песка, от полной массы формовочного материала,

и/или

– причем отверждение формовочной смеси

– поддерживается или инициируется нагревом формованной формовочной смеси, предпочтительно путем нагревания в обогреваемом формовочном инструменте, предпочтительно в обогреваемом формовочном инструменте с температурой в диапазоне 100°C–300°C, и/или путем обработки горячим воздухом, причем в результате нагревания и/или обработки горячим воздухом в формованной формовочной смеси по меньшей мере местами предпочтительно устанавливается температура в диапазоне 120°C–180°C,

– поддерживается или инициируется омылением сложного эфира, причем, предпочтительно, по меньшей мере один из эфиров выбран из группы, состоящей продуктов внутримолекулярного или межмолекулярного взаимодействия спирта и кислоты, причем

– спирт выбран из группы, состоящей из одноатомных спиртов C1–C8, двухатомных спиртов C1–C8, предпочтительно двухатомных спиртов C2–C8, и трехатомных спиртов C1–C8, предпочтительно трехатомных спиртов C3–C8, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из этиленгликоля, 1,2–пропандиола и глицерина, и

– кислота выбрана из группы, состоящей из органических монокарбоновых кислот C2–C8, органических дикарбоновых кислот C2–C8, органических трикарбоновых кислот C2–C8, предпочтительно органических трикарбоновых кислот C4–C8, и неорганических кислот, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, пропионовой кислоты, молочной кислоты, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, малоновой кислоты, фосфорной кислоты, серной кислоты, борной кислоты и углекислоты,

причем предпочтительно по меньшей мере один из эфиров является пропиленкарбонатом или γ -бутиролактоном,

или

– поддерживается или инициируется обработкой формованной формовочной смеси газом или смесью газов, который/ая содержит менее 1 моль% CO₂.

8. Способ по одному из предыдущих пунктов,

– причем полученную литейную форму или полученный стержень временно нагревают, по меньшей мере местами, до температуры >900°C, чтобы позднее облегчить разрушение, предпочтительно до температуры <1600°C, особенно предпочтительно до температуры в интервале от 900°C до 1600°C,

и/или

– причем полученную литейную форму или полученный стержень по меньшей мере местами временно нагревают путем контакта с расплавленным металлом при литье до температуры $>900^{\circ}\text{C}$, чтобы позднее облегчить разрушение, предпочтительно до температуры $<1600^{\circ}\text{C}$, особенно предпочтительно до температуры в диапазоне от 900°C до 1600°C , причем предпочтительно используется расплавленный металл, состоящий из железа, железных сплавов, стали, стальных сплавов, латуни или латунных сплавов.

9. Способ по п. 8, в котором для получения восстановленного базового формовочного материала из изготовленной литейной формы или изготовленного стержня после нагревания, предусмотрены последующие дополнительные этапы:

– механическое воздействие на изготовленную литейную форму или изготовленный стержень, чтобы разрушить литейную форму или стержень,

– получение восстановленного базового формовочного материала из разрушенной литейной формы или разрушенного стержня, предпочтительно включающее отделение и удаление пыли, причем отделение предпочтительно включает физическое отделение.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, причем предоставленная или приготовленная формовочная смесь содержит фракцию восстановленного базового формовочного материала, полученного согласно п. 9,

и/или

– причем формование формовочной смеси и/или отверждение формовочной смеси осуществляется с помощью 3D-принтера,

и/или

– причем формование формовочной смеси осуществляется способом трехмерной печати, а отверждение формовочной смеси происходит в процессе трехмерной печати и/или после процесса трехмерной печати.

11. Смесь для соединения с раствором или дисперсией, содержащими жидкое стекло, для получения литейных форм и/или стержней, содержащая

– 10–98 вес.% дисперсного аморфного диоксида кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,

– 0–15 вес.% графита,

– один или несколько дисперсных смешанных оксидов металлов, содержащих по меньшей мере один оксид алюминия и/или по меньшей мере один оксид циркония, в общем количестве от 0 до 80 вес.%,

а также для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости литейной формы или стержня:

– один или несколько дисперсных слоистых силикатов в общем количестве от 2 до 80 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов менее чем 45 мкм,

причем процентные доли рассчитаны на полную массу смеси,

предпочтительно содержащая

– 25–95 вес.%, предпочтительно 40–95 вес.%, дисперсного аморфного диоксида

кремния, предпочтительно пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,

– 1,5–12,5 вес.%, предпочтительно 1,5–6 вес.% графита,

– один или несколько дисперсных смешанных оксидов металлов, содержащих по меньшей мере один оксид алюминия и/или по меньшей мере один оксид циркония, в полном количестве 0–65,5 вес.%, предпочтительно 0–45 вес.%,

– один или несколько дисперсных слоистых силикатов в полном количестве 5–50 вес.%, предпочтительно 15–50 вес.%, причем параметр d_{90} всех слоистых силикатов менее чем 45 мкм,

причем процентные доли рассчитаны на полную массу смеси,

причем смесь особенно предпочтительно является твердофазной смесью или дисперсией из двух или более фаз.

12. Многокомпонентная связующая система, содержащая в виде пространственно разделенных или смешанных друг с другом компонентов

(А) смесь по п. 11,

(В) раствор или дисперсию, содержащие жидкое стекло, предпочтительно жидкое стекло с молярным модулем $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в интервале 1,6–4,0, предпочтительно 1,8–2,5, где M_2O обозначает полное количество оксидов лития, натрия и калия.

13. Формовочная смесь, содержащая

– по меньшей мере компоненты (А) и (В) по п. 12, а также

– в качестве компонента (D) огнеупорный базовый формовочный материал,

предпочтительно содержащая в качестве огнеупорного базового формовочного материала или в качестве компонента огнеупорного базового формовочного материала восстановленный базовый формовочный материал, причем указанный восстановленный базовый формовочный материал особенно предпочтительно может быть получен способом по п. 9.

14. Применение некоторого количества дисперсного слоистого силиката с d_{90} менее чем 45 мкм или смеси по п. 11 в качестве добавки для получения формовочной смеси, содержащей жидкое стекло, а также дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, которая отверждается в результате химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом,

при изготовлении литейной формы или стержня

для облегчения разрушения и/или для повышения восстанавливаемости восстанавливаемости литейной формы или стержня.

По доверенности