

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037287**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.04

(51) Int. Cl. **B22C 1/20 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201891302

(22) Дата подачи заявки
2016.12.01

(54) СПОСОБ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ И ФИДЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЛИТЕЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ФИДЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(31) **10 2015 120 866.0**

(72) Изобретатель:

(32) **2015.12.01**

**Леманн Сандра, Риманн Клаус,
Циммер Нильс, Либер Херманн,
Хюберт Юрген (DE)**

(33) **DE**(43) **2019.01.31**(86) **PCT/EP2016/079371**

(74) Представитель:

(87) **WO 2017/093371 2017.06.08****Медведев В.Н. (RU)**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

(56) **US-A1-2015174255****ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС****US-A-5948438****ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ****JP-A-2015199660****МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)****DE-A1-102012200967****DE-A1-102006030875****DE-A1-102005011644****US-A-3341339**

(57) Описан способ для производства фидерного элемента для литейной промышленности, содержащий следующие стадии: (a) производство композитных частиц, имеющих размер менее 2 мм, определяемый путем грохочения, с помощью способа матричной инкапсуляции со следующими стадиями: (a1) производство капелек суспензии, по меньшей мере, из следующих исходных материалов: (i) одного или более огнеупорных веществ, выбираемых из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ, (ii) одного или более уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из облегченных наполнителей, имеющих соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, предпочтительно в диапазоне от 10 до 250 г/л и более предпочтительно в диапазоне от 10 до 100 г/л, расширителей и пиролизуемых наполнителей, (iii) затвердевающей жидкости в качестве непрерывной фазы, (a2) отверждение затвердевающей жидкости так, чтобы капельки превратились в затвердевшие капельки, и огнеупорное вещество или вещества, а также уменьшающее плотность вещество или вещества были инкапсулированы в затвердевающей непрерывной фазе, (a3) обработка (предпочтительно термообработка) затвердевших капелек так, чтобы получились упомянутые композитные частицы, (b) смешивание композитных частиц, произведенных на стадии (a), со связующим веществом, а также опционально с дополнительными компонентами для того, чтобы получить фидерный состав, (c) формование и отверждение фидерного состава для того, чтобы получить фидерный элемент. Также описано использование способа матричной инкапсуляции для производства композитных частиц, использование герметизированных композитных частиц, способ для производства огнеупорных композитных частиц, а также их использование.

B1**037287****037287****B1**

Настоящее изобретение относится к способу для производства фидерного элемента для литейной промышленности, к такому фидерному элементу, к использованию способа матричной инкапсуляции для производства композитных частиц, а также к использованию герметизированных композитных частиц. Настоящее изобретение относится к способу для производства огнеупорных композитных частиц и к их использованию. Настоящее изобретение определяется в приложенной формуле изобретения и в соответствующих параграфах описания.

Термин "фидер" (иногда называемый "прибылью при литье") или "фидерный элемент" для целей данных работ охватывает не только фидерные рубашки, фидерные вставки и фидерные колпаки, но также и нагревательные плиты.

В производстве формованных металлических компонентов на литейном заводе жидкий металл вводится в литейную форму, где он затвердевает. Процесс отверждения сопровождается уменьшением объема металла, и обычно поэтому фидеры, являющиеся открытыми или закрытыми пространствами в или на литейной форме, используются для того, чтобы компенсировать дефицит объема во время отверждения литья, предотвращая тем самым формирование пустот в литье. Фидеры соединяются с литьем или с той областью литья, которая подвержена риску, и обычно располагаются над и/или сбоку от полости формы. В фидерных составах для производства фидеров, а также в самих фидерах, которые производятся из этих составов, в настоящее время обычно используются облегченные наполнители, которые имеют хороший изолирующий эффект при высокой термостойкости и малом весе.

Главной составной частью изолирующих и экзотермических фидеров и фидерных составов являются один, два или более огнеупорных наполнителей. С одной стороны они формируют каркасную структуру фидера, а с другой стороны они являются главными детерминантами изолирующей способности или положительного теплового баланса в фидере и, следовательно, хорошей эффективности фидера.

Помимо объемной плотности термостойкость является одним из самых важных критериев для выбора подходящего огнеупорного наполнителя для фидеров. Природа состава наполнителя, то есть, является ли его активность изолирующей или экзотермической, а также эксплуатационный диапазон фидеров являются критическими детерминантами требований к огнеупорному наполнителю.

Патентный документ EP 2139626 B1 относится к "жидкому материалу наполнителя для использования в качестве наполнителя для фидерных составов для производства фидеров" (см. п.1 формулы изобретения). Этот материал наполнителя содержит частицы со структурой ядро-оболочка. Параграф [0023] раскрывает предпочтительную объемную плотность, составляющую от 85 до 500 г/л.

Патентный документ WO 2013/014118 A2 относится к "Фидеру и формуемому составу для его производства" (название). Зола рисовой шелухи используется в качестве наполнителя.

Патентный документ DE 102012200967 A1 относится к "Фидеру и формуемому составу для его производства, содержащему обожженный кизельгур" (название). Эти фидеры производятся с помощью способов, включающих в себя процесс изготовления стержней в холодных ящиках из полиуретана. Упомянуется, что раскрытый обожженный кизельгур имеет объемную плотность 600 г/л или больше.

Дополнительно предшествующий уровень техники раскрывается в патентных документах US 2012/0295026 A1, DE 102010045479 A1 и DE 112008000701 B4.

В промышленной практике обычным является использовать в фидерах сферы (особенно сферы из летучей золы). Эти сферы могут быть разделены на сорта различного качества, в частности в зависимости от содержания Al_2O_3 , доли щелочных металлов и щелочно-земельных металлов, а также сопутствующих элементов, таких как железо. Для литья из меди, железа и стали, в частности, на практике требуются особенно высококачественные сферы; однако такие высококачественные сферы являются ограниченными в количестве и/или очень дорогими, и таким образом существует постоянная потребность в альтернативах, которые были бы доступны возобновляемым образом.

Примеры известных облегченных наполнителей включают в себя ячеистое стекло производства компании Liaver и пеностекло производства компании Rogaver, полую стеклянную дробь типа K20 производства компании Omega, а также вспененные перлиты. Это сырье, однако, обычно является неподходящим для использования в литье меди и чугуна, и особенно в литье стали и в литье с экзотермическими составами без дополнительного улучшения (например, использования огнеупорного кожуха), поскольку температура плавления сырья составляет менее 1000°C и обычно находится в диапазоне от 700 до 900°C, и эта температура превышает во время литья (см. также таблицу "Необходимая термостойкость").

Таблица "Необходимая термостойкость"

Тип литья в фидерной промышленности	Алюминиевое литье	Медное литье	Чугунное литье	Стальное литье	Экзотермические составы
Минимальная требуемая термостойкость	800°C	1200°C	1400°C	1500°C	1700°C

Одним сырьем, которое имеет термостойкость вплоть до приблизительно 2000°C и поэтому может использоваться в фидерах для медного, чугунного и стального литья, является полая дробь из корунда (Al_2O_3). Однако из-за его высокой объемной плотности, составляющей приблизительно 750-1000 г/л (в зависимости от производственного процесса), использование полой дроби из корунда в фидерах обычно

является экономически нецелесообразным. Кроме того, высокая удельная теплопроводность поллой дробы из корунда является недостатком для использования в фидерах, где, естественно, важным является хороший изоляционный эффект.

Обычным сырьем для фидеров является песок из кремнезема и шамот. Это недорогое сырье обладает термостойкостью в диапазоне температур 1700-1800°C, но при этом обладает высокой объемной плотностью и сравнительно плохими изолирующими свойствами. Огнеупорным изолирующим сырьем для фидеров для использования в чугунном и стальном литье с более низкой объемной плотностью, чем у полых шариков из корунда сварного шва, кремнеземного песка и шамота, являются частицы типа ядро-оболочка, производимые компанией Chemex GmbH. Эти частицы обладают стеклянным ядром и огнеупорной оболочкой, и их объемная плотность часто находится в диапазоне 470-500 г/л. Объемная плотность, указанная выше, все еще воспринимается как слишком высокая для некоторых целей.

В ходе внутренних исследований было найдено, что морфология (облегченных) наполнителей в фидерном элементе для литейной промышленности оказывает значительное влияние на механические свойства упомянутого элемента (прочность, газопроницаемость и т.д.). Сферические облегченные наполнители являются предпочтительными во многих случаях для достижения высокой прочности и газопроницаемости.

Главным предметом настоящего изобретения было определить улучшенный способ для производства фидерного элемента для литейной промышленности, который мог бы легко адаптироваться к практическим требованиям, относящимся к свойствам частиц, присутствующих в этом фидере. Этот способ должен привести к фидеру, содержащему частицы с размером менее 2 мм. Эти частицы в зависимости от индивидуального варианта осуществления способа должны обладать низкой объемной плотностью и/или высокой термостойкостью.

Этот способ должен предпочтительно охватывать или позволять использование или производство частиц наполнителя, обладающих одним или более, и предпочтительно всеми следующими свойствами:

- особенно высокая термостойкость,
- превосходные изоляционные характеристики,
- высокая текучесть,
- высокая сферичность,
- свободная жидкотекучесть и
- объемная плотность меньше чем 350 г/л.

Этот способ для производства фидерного элемента для литейной промышленности должен быть гибко регулируемым относительно производства и использования частиц наполнителя переменной длины; в частности этот способ должен обеспечивать производство и использование частиц наполнителя с размером меньше чем 2 мм (предпочтительно меньше чем 0,8 мм) в производстве фидерного элемента. Частицы наполнителя, которые будут производиться и использоваться, должны быть в состоянии иметь переменные составы. За счет этой изменчивости и гибкости способа должно быть возможным производство фидерного элемента, физические свойства которого индивидуально адаптируются к требованиям каждого конкретного случая. Следовательно, этот способ для производства фидерного элемента для литейной промышленности должен быть более независимым от рыночной доступности частиц наполнителя определенного размера и состава, чем существующие способы для производства фидерного элемента для литейной промышленности.

В частности, этот способ должен быть подходящим для производства экзотермического фидерного элемента и экзотермического или изолирующего (неэкзотермического) фидерного элемента для использования в литье чугуна, стали или меди.

Дополнительным предметом настоящего изобретения было определить соответствующий фидерный элемент. Другие предметы настоящего изобретения будут очевидными, с соответствующими поправками, из вышеупомянутых наблюдений и из соответствующих объяснений в дальнейшем тексте.

Заявленный первичный предмет, относящийся к способу, достигается в соответствии с настоящим изобретением посредством способа для производства фидерного элемента для литейной промышленности, содержащего следующие стадии:

(a) производство (предпочтительно огнеупорных, более предпочтительно чрезвычайно огнеупорных) композитных частиц, имеющих размер менее 2 мм, определяемый путем грохочения, с помощью способа матричной инкапсуляции со следующими стадиями:

(a1) производство капелек суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

(i) одного или более огнеупорных веществ, выбираемых из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) одного или более уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из облегченных наполнителей, имеющих соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, предпочтительно в диапазоне от 10 до 250 г/л и более предпочтительно в диапазоне от 10 до 100 г/л, расширителей и пиролизируемых наполнителей,

(iii) затвердевающей жидкости в качестве непрерывной фазы,

(a2) отверждение затвердевающей жидкости так, чтобы капельки превратились в затвердевшие ка-

пельки, и огнеупорное вещество или вещества, а также уменьшающее плотность вещество или вещества были инкапсулированы в затвердевающей непрерывной фазе,

(a3) обработка (предпочтительно термообработка) затвердевших капелек так, чтобы получились упомянутые композитные частицы,

(b) смешивание композитных частиц, произведенных на стадии (a) или фракции этих композитных частиц со связующим веществом, а также опционально с дополнительными компонентами для того, чтобы получить фидерный состав,

(c) формование и отверждение фидерного состава для того, чтобы получить фидерный элемент.

Настоящее изобретение основано на той находке, что посредством матричной инкапсуляции исходных материалов, обозначенных на стадии (a1) (см. секции (i)-(iii) на стадии (a1)), возможно произвести композитные частицы, которые обладают вышеперечисленными главными свойствами.

Композитные частицы, произведенные с помощью способа по настоящему изобретению, обладают размером частиц менее 2 мм, определяемым путем грохочения. Определение путем грохочения выполняется в соответствии со стандартом DIN 66165-2 (4,1987) с использованием описанного в нем способа F (машинное грохочение с перемешиваемым единственным ситом или набором сит в стационарной газообразной текучей среде). Для этого используется управляемая машина вибрационного грохочения Retsen AS 200 с амплитудной установкой 2, без интервального грохочения и со временем грохочения 1 мин.

Термин "огнеупорные твердые вещества" охватывает твердые вещества, являющиеся "огнеупорными" в соответствии со стандартом DIN 51060; термин "огнеупорные твердые вещества" дополнительно охватывает твердые вещества из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида циркония, диоксида титана, графита, диоксида кремния, оксида магния, оксида кальция, силиката кальция, филлосиликатов (предпочтительно слюды), силиката алюминия, силиката алюминия-магния (предпочтительно кордиерита), карбида кремния, нитрида бора, смешанных оксидов, содержащих один или более атомов металла вышеупомянутых оксидов металла, а также смешанных силикатов, содержащих один или более атомов металла вышеупомянутых силикатов металлов.

"Прекурсоры огнеупорных твердых веществ" являются материалами, которые при обработке отвержденных капелек (на стадии (a3)) превращаются в определенные выше "огнеупорные твердые вещества" посредством, например, термообработки.

Для целей настоящего изобретения частица или материал (например, некоторое количество частиц одинакового состава) считаются термически устойчивыми, если эта частица или материал не плавится, не размягчается с потерей трехмерной формы или даже не разлагается ниже заданной верхней предельной температуры (например 1600 или 1700°C). Некоторое количество частиц одинакового состава считается термически устойчивым, когда они не спекаются при испытании на спекаемость при определенной температуре. Что касается реализации испытания на спекаемость, см. "Способ для определения термостойкости (испытание на спекаемость)" ниже.

Особенность "образования капелек суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов" охватывает "образование капелек суспензии исключительно из следующих исходных материалов", а также "образование капелек суспензии из следующих исходных материалов и дополнительных исходных материалов".

"Способ матричной инкапсуляции" в настоящем тексте понимается как способ, в котором прежде всего производятся капельки дисперсии, содержащей вещество, которое присутствует в твердом или жидком состоянии и находится во взвешенном состоянии в матрице (непрерывной фазе). Из этих капелек путем отверждения и дополнительной последующей обработки производятся композитные частицы. Способ по настоящему изобретению содержит на своей стадии (a) конкретный способ матричной инкапсуляции, имеющий определенные выше подстадии. Способ матричной инкапсуляции отличается от типичного способа для производства частиц типа ядро-оболочка в том, что в частицах типа ядро-оболочка материал оболочки окружает только одно ядро. Это одно ядро типичной частицы типа ядро-оболочка обычно не содержит связующего вещества, которое связывает другие составные части ядра. Обычно, и это также справедливо в частности для композитных частиц, производимых посредством конкретного способа матричной инкапсуляции согласно стадии (a) способа по настоящему изобретению, композитная частица, произведенная посредством способа матричной инкапсуляции, содержит больше чем 5, предпочтительно больше чем 50, дискретных микрочастиц, состоящих из огнеупорного твердого вещества; и предпочтительные огнеупорные твердые вещества будут описаны ниже. Композитные частицы этого вида являются предпочтительными в соответствии с настоящим изобретением.

"Уменьшающие плотность вещества" являются веществами, которые при их использовании в способе по настоящему изобретению дают уменьшенную объемную плотность композитных частиц, получаемых на стадии (a3), по сравнению с обычным (сравнительным) способом, который выполняется точно так же, но в котором, с целью сравнения, эти "уменьшающие плотность вещества" не используются. В зависимости от обработки отвержденной капельки используемый расширитель или используемый пиролизующий наполнитель может или не может расширяться или пиролизироваться. Только в том случае, если (на стадии (a3)) используемый расширитель расширяется или используемый пиролизующий наполнитель пиролизуется, он соответствует критерию "уменьшающего плотность" наполнителя.

"Облегченные наполнители", используемые в соответствии с настоящим изобретением, являются наполнителями, имеющими в каждом случае объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л. Облегченными наполнителями, обычно используемыми в литейном производстве и являющимися предпочтительными для использования в способе по настоящему изобретению, являются сферы, предпочтительно сферы летучей золы, такие как сферы "Fillite 106" производства компании Omya GmbH, - вспененный перлит, такой как, например, вспененный перлит с названиями "Eurocell 140", "Eurocell 145", "Eurocell 150" или "Eurocell 300" производства компании RS Rohstoff-Sourcing GmbH, или стекло, такое как, например, стекло с названием "GHL 450" производства компании LUH Georg H. Luh GmbH, а также продукт с названием "JJ Glass Bubbles" производства компании Jebsen&Jessen GmbH&Co. KG, продукт с названием "Q-cel@300" производства компании Potters Industries или продукты "K1", "K15" или "K20" производства компании 3M.

"Расширители" являются веществами, которые, когда отвержденные капельки обрабатываются на стадии (a3), например при нагревании, расширяются или выделяют расширяющиеся газы, и тем самым образуют полости в композитной частице.

"Пиролизуемые наполнители" являются наполнителями, которые, когда отвержденные капельки обрабатываются на стадии (a3), например при нагревании, подвергаются частичному или полному, предпочтительно полному пиролизу.

Пиролизуемый наполнитель может в то же самое время быть облегченным наполнителем, имеющим соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л. Пиролизуемый наполнитель может в то же самое время быть расширителем. Расширитель может в то же самое время быть облегченным наполнителем, имеющим соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л.

За счет использования уменьшающих плотность веществ на стадии (ii), композитные частицы, произведенные на стадии (a) способа по настоящему изобретению, обладают особенно низкой объемной плотностью, но объемной плотностью, приспособленной индивидуально в соответствии с требованиями каждого конкретного случая, и, особенно при использовании расширителей и/или пиролизуемых наполнителей, обладают высокой пористостью, но пористостью, приспособленной индивидуально в соответствии с требованиями каждого конкретного случая, и таким образом получаемые индивидуально произведенные композитные частицы обладают высокой изоляционной способностью одновременно с низкой объемной плотностью.

На стадии (b) способа по настоящему изобретению композитные частицы, произведенные на стадии (a), или фракция этих частиц, смешиваются со связующим веществом, а также опционально с дополнительными составляющими для получения фидерного состава. Фракция композитных частиц, произведенных на стадии (a), может быть отделена любым желаемым способом, с определенным ограничением на размер композитных частиц или без него. В частности, если на стадии (b) из композитных частиц, полученных на стадии (a3), должны использоваться только частицы, имеющие определенный размер частиц, предпочтительным является фракционирование грохочением.

В способе по настоящему изобретению для производства фидерного элемента для литейной промышленности, стадия (b) предпочтительно использует одно или более связующих веществ, выбираемых из группы, состоящей из

органических связующих веществ, например (i) компонентов связующего вещества холодного стержневого ящика, предпочтительно компонентов двухкомпонентной системы связующего вещества для производства полиуретана из смолы бензилового эфира и полиизоцианата, (ii) компонентов связующего вещества горячего стержневого ящика, (iii) крахмала и (iv) полисахаридов и неорганических связующих веществ, например жидкого стекла, опционально в комбинации с аморфным диоксидом кремния.

Особенно предпочтительным в этом контексте является способ по настоящему изобретению, в котором общее количество связующих веществ, используемых на стадии (b), находится в диапазоне от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 30 мас.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 10 до 20 мас.% по общей массе фидерного состава, произведенного на стадии (b).

В связи с настоящим изобретением особое внимание следует обратить на следующие документы, с которыми специалист в данной области техники может консультироваться в зависимости от требований каждого конкретного случая.

Патентный документ DE 2214073 A1 раскрывает "Способ и устройство для производства вспученных керамических продуктов" (название). Такие керамические продукты предпочтительно имеют диаметр менее 5 мм и объемную плотность от 0,1 до 1 кг/л.

Патентный документ DE 2418027 A1 относится к "Формованным изделиям из диоксида титана" (название). Патентный документ DE 2714139 A1 относится к "Способу для производства огнеупорного материала". Патентный документ GB 2034678 B относится к "Шарикам, содержащим карбид вольфрама" (название).

Патентный документ DE 69122393 T (соответствующий патентному документу EP 0538350 B1) относится к "Конгломератному материалу носителя" (название). Этот материал может быть произведен путем добавления подходящих ионов металла к альгинатам.

Патентный документ DE 69424232 T2 (соответствующий патентному документу EP 0639544 B1) относится к "Покрытым сетчатым узором керамическим частицам" (название).

Патентный документ DE 19706743 A1 относится к "Огнеупорному составу" (название).

Патентный документ DE 19830795 A1 относится к "Пористой керамике" (название).

Патентный документ DE 69914207 T (соответствующий патентному документу EP 1117626 B1) относится к "Вспененной керамике" (название).

Патентный документ DE 69817009 T (соответствующий патентному документу EP 1030734 B1) относится к

"Инкапсулированию активного вещества в матрице альгината" (название).

Патентный документ DE 10058221 A1 относится к "Способу и устройству для производства высокопрочной дробы из альгината".

Патентный документ DE 60103638 T (соответствующий патентному документу EP 1280732 B1) относится к "Микрогранулам фосфата кальция" (название).

Патентный документ DE 10217138 относится к "Сферическим частицам оксидов актинидов".

Патентный документ EP 1794277 B1 относится к "Моющим и чистящим средствам, содержащим связанные активные ингредиенты" (название). Патентный документ DE 102008036094 A1 раскрывает "Сферические гранулы из полупроводниковых металлов" (название).

Патентный документ DE 4125133 C2 относится к "Способу и устройству для производства дробы из альгината" (название).

Предпочтительным является способ по настоящему изобретению, описанный выше (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором на стадии (a1) капельки производятся посредством одного или более сопел, предпочтительно вибрационных сопел, и/или на стадии (a2) отверждение затвердевающей жидкости вызывается охлаждением, сушкой или химической реакцией.

Использование одного или более сопел, предпочтительно вибрационных сопел, является предпочтительным на стадии (a1) для того, чтобы произвести композитные частицы за короткое время и с чрезвычайно однородным размером частиц.

Предпочтение отдается описанному выше способу по настоящему изобретению (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором затвердевающая жидкость, используемая на стадии (a1), является жидкостью, которая отверждается химической реакцией, и на стадии (a2) затвердевание затвердевающей жидкости вызывается химической реакцией.

Отверждение затвердевающей жидкости химической реакцией имеет то преимущество, что эта операция является обычно необратимой, и кроме того является достаточно быстрой, чтобы во время капельного введения и следовательно во время отверждения затвердевающей жидкости она сохраняла форму капельки. Отверждение физическими способами, такими как, например, охлаждение или сушка, в некоторых случаях является обратимым, и в таких случаях может быть (по меньшей мере частично) реверсировано путем подачи, например, тепла или влаги.

Особенно предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором затвердевающая жидкость является жидкостью, отверждаемой за счет реакции катионного обмена, предпочтительно жидкостью, отверждаемой за счет реакции с ионами кальция и/или ионами бария и/или ионами марганца, предпочтительно за счет реакции с ионами кальция.

Реакции катионного обмена обладают на практике тем преимуществом, что они обычно завершаются за сравнительно короткий период времени.

Предпочтительной на стадии (a2) является реализация такой реакции катионного обмена, в которой затвердевающая жидкость содержит одновалентные катионы и контактирует с ионами кальция, чтобы таким образом отвердить затвердевающую жидкость; вместо ионов кальция, однако, могут также использоваться ионы бария или ионы марганца. Одновалентные катионы, присутствующие в затвердевающей жидкости, замещаются ионами кальция в ходе предпочтительной процедуры для того, чтобы тем самым отвердить затвердевающую жидкость. Ионы кальция обладают сбалансированным соотношением между зарядом и подвижностью ионов. Фактически имеет место следующее: заряд на катионе, который должен быть замещен одновалентным катионом, присутствующим в затвердевающей жидкости, должен быть настолько высоким, насколько это возможно, чтобы в ходе катионного обмена были сформированы плохо растворимые соединения. Этот катион, однако, должен также иметь очень высокую подвижность ионов, чтобы желаемая химическая реакция протекала как можно быстрее. Подвижность катионов понижается с увеличением катионного заряда.

Особенно предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором затвердевающая жидкость является жидкостью, затвердевающей за счет реакции с ионами кальция, которая содержит одно или более связующих веществ, выбираемых из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксэтилцеллюлозы, и/или (предпочтительно "и") является водным раствором, и в этом случае затвердевающая жидкость предпочтительно является водным раствором альгината, причем затвердеваю-

шая жидкость более предпочтительно является водным раствором альгината натрия.

Растворы альгината, более конкретно растворы альгината натрия, предпочтительно в форме водного раствора, являются особенно подходящими для использования в качестве жидкости, затвердевающей за счет реакции с ионами кальция в способе по настоящему изобретению, поскольку они являются экологичными, разлагаемыми, и в частности нетоксичными. Кроме того, растворы альгината этого вида могут быть отверждены воспроизводимым и стандартизированным образом. Полученные в ходе внутренних исследований композитные частицы, произведенные с использованием растворов альгината в качестве затвердевающей жидкости, обладали унитарной конструкцией с равномерно распределенными или расположенными частицами огнеупорных веществ.

Предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором

облегченный наполнитель или по меньшей мере один из облегченных наполнителей, используемых на стадии (a) в качестве уменьшающего плотность вещества компонента (ii), предпочтительно имеющий размер частиц меньше чем 0,8 мм, более предпочтительно меньше чем 0,5 мм и еще более предпочтительно меньше чем 0,3 мм, определяемый путем грохочения (относительно способа определения см. выше), выбирается из группы, состоящей из

неорганической полрой дробы, органической полрой дробы, частиц пористого и/или вспененного материала, золы рисовой шелухи, частиц типа ядро-оболочка и обожженного кизельгура и/или

в котором расширитель или по меньшей мере один из расширителей, используемых на стадии (a) в качестве компонента (ii), выбирается из группы, состоящей из:

карбонатов, гидрокарбонатов и оксалатов, предпочтительно с катионами из группы, состоящей из щелочных металлов и щелочно-земельных металлов, предпочтительно карбонатов кальция, гидрокарбонатов кальция и оксалатов кальция,

муки из скорлупы кокосовых орехов, предпочтительно муки из скорлупы кокосовых орехов под названием "Coconut 300" производства компании Mahlwerk Neubauer Friedrich Geffers GmbH,

муки из скорлупы грецкого ореха, предпочтительно муки из скорлупы грецкого ореха под названием "Walnusschalenmehl 200m" производства компании Ziegler Minerals,

муки из виноградных косточек, предпочтительно муки из виноградных косточек под названием "Traubenkernmehl M100" производства компании A+S BioTec,

муки из оливковых косточек, предпочтительно муки из оливковых косточек под названиями "OM2000" или "OM3000" производства компании JELU-Werk,

крахмала,

пшеничной муки, предпочтительно пшеничной муки под названием "Mehl 405" производства компании Hummel,

кукурузной муки, предпочтительно кукурузной муки под названием "Maismehl MK100" производства компании Hummel,

картофельного декстрина,

сахаров, например сахарозы,

семян растений,

древесной муки, предпочтительно древесной муки под названием "Holzmehl Ligno-Tech 120mesh TR" производства компании Brandenburg Holzmühle, и

золы рисовой шелухи, предпочтительно золы рисовой шелухи с большой долей углерода, например золы рисовой шелухи под названием "Nermat AF (<80 мкм)" производства компании Refratech,

и/или

в котором пиролизуемый наполнитель или по меньшей мере один из пиролизуемых наполнителей, используемых на стадии (a) в качестве компонента (ii), выбирается из группы, состоящей из

пластмассовой дробы, предпочтительно пластмассовой дробы "Expancel® 091 DE 80 d30" производства компании Akzo Nobel или пластмассовой дробы "Sphere One Extendspheres™ PM 6550 Hollow Plastic Spheres" производства компании KISH Company Inc. и

дробы из стиропора, предпочтительно дробы из стиропора "F655-N" производства компании BASF.

Более конкретно предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором

общее количество используемых облегченных наполнителей находится в диапазоне вплоть до 30 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 1 до 10 мас.% и особенно предпочтительно в диапазоне от 3 до 5 мас.% по общей массе суспензии, приготовленной на стадии (a1),

и/или

общее количество используемых расширителей находится в диапазоне вплоть до 30 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 1 до 20 мас.%, и особенно предпочтительно в диапазоне от 3 до 10 мас.% по общей массе суспензии, приготовленной на стадии (a1),

и/или

общее количество используемых пиролизуемых наполнителей находится в диапазоне вплоть до 30 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 1 до 20 мас.% и особенно предпочтительно в диапазоне от 3 до 10 мас.% по общей массе суспензии, приготовленной на стадии (a1).

Общее количество уменьшающих плотность используемых веществ предпочтительно находится в диапазоне от 3 до 10 мас.% по общей массе суспензии, приготовленной на стадии (a1).

Вышеупомянутые пиролизуемые наполнители, используемые в качестве компонента (ii), могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Особенно предпочтительным является способ по настоящему изобретению, в котором по меньшей мере один из расширителей, используемых в качестве компонента (ii) на стадии (a), выбирается из группы, состоящей из

древесной муки, предпочтительно древесной муки под названием "Holzmehl Ligno-Tech 120mesh TR" производства компании Brandenburg Holzmühle,

кукурузной муки, предпочтительно кукурузной муки под названием "Maismehl MK100" производства компании Hummel,

сахаров, например сахарозы.

Вышеупомянутые расширители, используемые в качестве компонента (ii), могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Описанные выше уменьшающие плотность вещества (такие как, например, облегченные наполнители, расширители или пиролизуемые наполнители) для производства композитных частиц с особенно низкой объемной плотностью являются легкодоступными на рынке. Их использование в способе по настоящему изобретению позволяет производить облегченные фидерные элементы для литейной промышленности с высокой изолирующей способностью воспроизводимым образом.

Предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором огнеупорное твердое вещество или по меньшей мере одно из огнеупорных твердых веществ, используемых на стадии (a1) в качестве огнеупорного вещества компонента (i), выбирается из группы, состоящей из

оксидов, нитридов и карбидов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca, и

графита,

в котором предпочтительно огнеупорное твердое вещество или по меньшей мере одно из огнеупорных твердых веществ, используемых на стадии (a1) в качестве огнеупорного вещества компонента (i), выбирается из группы, состоящей из

оксида алюминия (например CAS № 21645-51-2),

оксида циркония (например CAS № 1314-23-4),

диоксида титана (например CAS № 13463-67-7),

графита (например CAS № 7782-42-5),

диоксида кремния (например кварца с номером CAS: 14808-60-7 или стекловидного SiO₂ с номером CAS: 60676-86-0),

оксида магния (например CAS № 1309-48-4),

оксида кальция (например CAS № 1305-78-8),

оксида магния (например CAS № 1344-95-2),

филлосиликатов, предпочтительно слюды,

силикатов алюминия,

силикатов алюминия-магния, предпочтительно кордиерита,

карбида кремния и

нитрида бора и/или

прекурсор или по меньшей мере один из прекурсоров огнеупорных твердых веществ, которые используются на стадии (a1) в качестве огнеупорного вещества компонента (i), выбирается из группы, состоящей из

гидроксида алюминия (например CAS № 1344-28-1),

гидроксида магния (например CAS № 1309-42-8),

филлосиликатов, предпочтительно каолинита,

монтмориллонита и иллита,

глин, предпочтительно каолина и бентонита,

фосфатов, таких как трикальцийфосфат (например CAS №: 7758-87-4) и

карбонатов, таких как карбонат кальция и

карбоната магния (например CAS № 546-93-0 (безводного), 13717-00-5 (моногидрата), 5145-48-2 (дигидрата), 14457-83-1 (тригидрата), 61042-72-6 (пентагидрата)).

Особенно предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором общее количество

огнеупорных веществ, используемых на стадии (a1), находится в диапазоне от 1 до 70 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 50 мас.% и еще более предпочтительно в диапазоне от 10 до 30 мас.% по общей массе суспензии, произведенной на стадии (a1).

Все из вышеупомянутых веществ могут также использоваться в смеси друг с другом, например карбонаты/фосфаты в форме костной золы.

Огнеупорные вещества

Огнеупорные твердые вещества, перечисленные выше, могут использоваться по отдельности или в комбинации. Вышеупомянутые прекурсоры могут использоваться по отдельности или в комбинации. Возможно использовать исключительно огнеупорные твердые вещества или исключительно прекурсоры, или и те, и другие в комбинации друг с другом.

Филлосиликаты

Предпочтительными филлосиликатами для использования в качестве огнеупорных твердых веществ являются следующие:

"Pyrax® RG-140" производства компании C. H. Erbslöh,

"Mica G" производства компании Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH,

"Mica - MG 160" производства компании Denain-Anzin Minéraux и слюда производства компании Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH под названием "Glimmer CMG".

Вышеперечисленные предпочтительные филлосиликаты могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Оксиды

В некоторых случаях, однако, выгодно использовать некоторые оксиды в качестве огнеупорного вещества компонента (i) на стадии (a1), причем по меньшей мере один из этих оксидов выбирается из группы, состоящей из

оксида алюминия (например CAS № 21645-51-2),

оксида циркония (например CAS № 1314-23-4),

диоксида титана (например CAS № 13463-67-7),

диоксида кремния (например кварца с номером CAS: 14808-60-7 или стекловидного SiO₂ с номером CAS: 60676-86-0),

оксида магния (например CAS № 1309-48-4) и

оксида кальция (например CAS № 1305-78-8).

Вышеупомянутые оксиды могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Предпочтительными оксидами алюминия являются оксид алюминия "Nabalox® N0315" производства компании Nabaltec AG, оксид алюминия "Alodur® EK S1" производства компании Treibacher Schleifmittel, оксид алюминия "Alumina DF2" производства компании MAL Magyar Aluminium, а также оксид алюминия "Edelkorund weiß EK - Filterstaub" производства компании Wester Mineralien.

Предпочтительной комбинацией оксидов металлов является смесь оксида алюминия и оксида циркония, такая как, например, "Alodur® ZKSF" производства компании Treibacher Schleifmittel.

Предпочтительными оксидами кремния являются оксид кремния "Sillimat GS (<80 мкм)" производства компании Refratech, оксид кремния "Kalzinierte Reisspelzen" производства компании Ziegler Mineralstoffe, оксид кремния "Aerosil 200" производства компании Evonik, оксид кремния "SiO₂ RW-Füller Q1 plus" производства компании RW Silicium GmbH, и оксид кремния "Millisil-Mehl W8" производства компании Quarzwerke.

Предпочтительным силикатом кальция является силикат кальция "China Wollastonit TMM S.G." производства компании Possehl Erzkontor.

Силикаты алюминия

Предпочтительными силикатами алюминия для использования в качестве огнеупорных твердых веществ и/или прекурсоров являются силикаты алюминия-магния и следующие силикаты алюминия:

"Andalusit 200mesh", "Andalusit 120mesh" или "Kysil 58" производства компании Europe Minerals,

"Marlusit DIN 80" производства компании Cofermin Rohstoffe,

"Кюанит 100mesh/200mesh" производства компании Possehl Erzkontor,

"Кюанит 40-120mesh" производства компании Ziegler Mineralstoffe,

"Kaolinschamotte PrimaCal 50" производства компании Sibelco Deutschland Westerwald,

"Porzellanmehl" производства компании Franz Mandt,

"Molochit 120/200" производства компании IMERYS UK и

муллит.

Силикаты магния-алюминия и/или вышеупомянутые предпочтительные силикаты алюминия могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Предпочтительными силикатами магния-алюминия для использования в качестве огнеупорных твердых веществ являются кордиериты, предпочтительно "Cordierit C 65" производства компании České Lupkové Závody S. A., "Cordierit B" производства компании Alroko GmbH & Co KG, а также "Cordierit 0-1

mm" или "Cordierit DIN 70" производства компании Spitzer Rohstoffhandelsgesellschaft mbH.

Эти предпочтительные силикаты магния-алюминия могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Вышеупомянутые соединения или смеси могут использоваться в комбинации друг с другом в качестве огнеупорных твердых веществ для целей настоящего изобретения. Специалист в данной области техники сможет, например, отрегулировать желаемую термостойкость композитных частиц и объемную плотность, которая зависит от термостойкости только до известной степени, используя природу и количество огнеупорных твердых веществ. То же самое относится к описываемым ниже предпочтительным прекурсорам огнеупорных твердых веществ, к комбинациям этих предпочтительных прекурсоров, а также к комбинациям предпочтительных прекурсоров огнеупорных твердых веществ с описанными выше предпочтительными огнеупорными твердыми веществами.

Прекурсоры

Предпочтительной смесью для использования в качестве прекурсоров огнеупорных твердых веществ является костная зола, например, "CALTAN Knochenasche" производства компании Neue Leimfabrik Tangermünde GmbH.

Особенно предпочтительными каолинами для использования в качестве прекурсоров огнеупорных твердых веществ являются:

"Chinafill 100" или "Kaolin TEC" производства компании Amberger Kaolinwerke

"Karlicher Blautonmehl" производства компании Kärlicher Ton- und Schamottewerke Mannheim & Co.

KG

"Satintone W" производства компании Solvadis Chemag GmbH и

"Kaolin Burgess No.20" или "Kaolin Burgess BSC SD" производства компании Omya.

Вышеперечисленные особо предпочтительные каолины могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Особенно предпочтительными бентонитами для использования в качестве прекурсоров огнеупорных твердых веществ являются:

"Bentone 27" или "Bentone EW" производства компании Elementis Specialities,

"Bentonit B" (например CAS №: 1302-78-9) производства компании C. H. Erbslöh и

"Bentonit Volclay" производства компании Süd Chemie. Вышеперечисленные особо предпочтительные бентониты могут использоваться по отдельности или в комбинации.

Использование вышеупомянутых предпочтительных огнеупорных веществ приводит к композитным частицам, имеющим конкретную термостойкость (огнеупорность).

Следует понимать, что огнеупорные вещества на стадии (a1) присутствуют предпочтительно в форме неагрегированных и неагломерированных частиц, с отношением максимального размера частиц (как определено выше) огнеупорных веществ к максимальному размеру композитных частиц, произведенных с помощью способа по настоящему изобретению, находящимся предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 0,2. Таким образом в одной композитной частице может располагаться множество частиц огнеупорных веществ.

Огнеупорные вещества, используемые на стадии (a1), предпочтительно являются частицами, более предпочтительно частицами огнеупорных твердых веществ, предпочтительно огнеупорными твердыми веществами, имеющими размер частиц меньше чем 0,1 мм, определяемый грохочением в соответствии со стандартом DIN 66165-2 (4,1987) с использованием описанного в этом стандарте способа D (машинное грохочение с покоящимся единственным ситом в перемешиваемой газообразной текучей среде с воздушно-струйным ситом).

Предпочтительным является описанный выше способ по настоящему изобретению (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором

обработка согласно стадии (a3) выполняется таким образом, что объемная плотность получаемых композитных частиц является более низкой, чем объемная плотность отвержденных капелек в высушенном состоянии (это достигается особенно легко, например, при использовании уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из расширителей и пиролизуемых наполнителей, когда обработка выполняется таким образом, что она приводит к расширению расширителей и/или пиролизу пиролизуемых наполнителей), и/или

упомянутые композитные частицы обладают объемной плотностью <700 г/л, предпочтительно <400 г/л, и более предпочтительно <300 г/л.

В контексте настоящего изобретения было установлено, что при целенаправленном выборе составляющих (i), (ii) и (iii), используемых на стадии (a1), посредством целенаправленной обработки отвержденных капелек на стадии (a3) возможно достичь уменьшения объемной плотности, что является необходимым во многих случаях (например, с помощью пиролиза составляющих или их реакции с выделением расширяющихся газов). Удивительно, что это не оказывает негативного влияния на стабильность размеров или термостойкость композитной частицы, получаемой из отвержденной капельки.

Композитные частицы, имеющие объемную плотность <700 г/л, предпочтительно <400 г/л и более

предпочтительно <300 г/л, объединяют преимущества низкой объемной плотности, высокого изоляционного эффекта и подходящей термостойкости;

следовательно, их использование в способе по настоящему изобретению является особенно предпочтительным.

Во многих случаях предпочтение отдается описанному выше способу по настоящему изобретению (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором композитные частицы, получаемые на стадии (а3), и/или композитные частицы, используемые на стадии (b), по меньшей мере, частично обладают размером частиц в диапазоне от 0,125 мм до 0,5 мм, определяемым путем грохочения. Композитные частицы, имеющие размер частиц меньше чем 0,5 мм, обычно обладают особенно хорошей текучестью и могут быть обработаны особенно эффективно для того, чтобы получить фидерный элемент; их производство на стадии (а) способа по настоящему изобретению и их использование на стадии (b) являются предпочтительными.

Композитные частицы, имеющие размер частиц меньше чем 0,125 мм, часто являются неподходящими, особенно для процессов изготовления стержней в холодных ящиках (см. стадию (с) способа по настоящему изобретению), поскольку когда используются относительно мелкие частицы, гидравлическое сопротивление во время введения газов становится слишком большим. Кроме того, при соответственно более высокой полной площади поверхности частиц необходимо использовать больше связующего вещества на стадии (b), что является невыгодным. Следовательно, предпочтительно, чтобы по меньшей мере 95 мас.% композитных частиц, произведенных на стадии (а), по общей массе композитных частиц, произведенных на стадии (а), и/или 95 мас.% композитных частиц, используемых на стадии (b), по общей массе композитных частиц, используемых на стадии (b),

имели размер частиц 0,125 мм или больше; это является особенно важным, если на стадии (с) способа по настоящему изобретению формование и отверждение фидерного состава для получения фидерного элемента протекают в соответствии с процессом изготовления стержней в холодных ящиках.

Предпочтение часто также отдается описанному выше способу по настоящему изобретению (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором компонент (ii) содержит в качестве уменьшающего плотность вещества или веществ

один или более расширителей, и обработка согласно стадии (а3) выполняется таким образом, что этот расширитель или эти два или более расширителей расширяются и тем самым образуют полости в получаемой композитной частице и/или

один или более пиролизуемых наполнителей, и обработка согласно стадии (а3) выполняется таким образом, что пиролизуемый наполнитель или два или более пиролизуемых наполнителя пиролизуются и тем самым образуют полости в получаемой композитной частице.

При использовании расширителей и/или пиролизуемых наполнителей формирование полостей на стадии (а3) является одним конкретным подаспектом настоящего изобретения, поскольку таким образом объемная плотность получаемых композитных частиц резко уменьшается, а их изоляционная способность увеличивается. Количество и размер частиц расширителей и/или пиролизуемых наполнителей являются соответствующими параметрами для объемной плотности и пористости получаемых композитных частиц.

Предпочтение отдается описанному выше способу по настоящему изобретению (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором компонент (i) содержит в качестве огнеупорных веществ один или более прекурсоров огнеупорных твердых веществ, а обработка согласно стадии (а3) содержит термообработку, при которой эти прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество (это может быть обнаружено посредством измерения XRD),

в котором предпочтительно прекурсор или по меньшей мере один из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глиной или содержащим глину минералом, а обработка согласно стадии (а3) содержит термообработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C, чтобы глина была преобразована в огнеупорное твердое вещество, и в этом случае глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит (что может быть обнаружено посредством измерения XRD).

Примеры глины или содержащего глину минерала для использования в качестве прекурсоров включают в себя каолин и бентонит.

Одной конкретной пользой настоящей патентной заявки является установление факта того, что некоторые прекурсорные материалы (каолины, например "Chinafill 100" или "Kaolin TEC" производства компании Amberger Kaolinwerke и "Kärlicher Blautonmehl" производства компании Kärlicher Ton- und Schamottewerke Mannheim & Co. KG) при термообработке на стадии (а3) даже при сравнительно низких температурах подвергаются переходу в другую фазу, обладающую конкретной термостойкостью, и тем самым способствующую еще лучшей термостойкости со стороны композитных частиц, произведенных с помощью способов по настоящему изобретению. Когда каолин используется в качестве прекурсора, отвержденная капелька на стадии (а3) способа по настоящему изобретению нагревается предпочтительно до температуры в диапазоне от 900 до 980°C, так что, например, каолинит подвергается переходу через промежуточные фазы для того, чтобы сформировать огнеупорный твердый муллит.

Одним примером прекурсора огнеупорного твердого вещества является каолин (соответствующую

дифрактограмму XRD каолина см. на фиг. 16). Фиг. 17 показывает дифрактограмму XRD отвержденных капелек, произведенных согласно стадии (a2), после их высыхания; эти капельки содержали каолинит. Отвержденные и высушенные капельки затем обрабатывались в соответствии со стадией (a3) (спекание/нагревание при 900 или 980°C), и XRD измерялась на полученных композитных частицах после спекания/нагревания при 900°C (см. фиг. 18) и после спекания/нагревания при 980°C (см. фиг. 19).

Дифрактограмма XRD перед обработкой согласно стадии (a3) значительно отличается от дифрактограмм XRD композитных частиц после обработки согласно стадии (a3). В частности, принадлежащие каолиниту отражения под углом приблизительно 12, 20 и 25° (2-тета), полностью исчезли после спекания/нагревания при 900°C (см. фиг. 18), а также после спекания при 980°C (см. фиг. 19).

Отражения XRD, помеченные на фиг. 19 словом "муллит", которые присутствуют в отличие от фиг. 18 и 17, происходят прежде всего от муллита, который сформировался в результате термического превращения каолинита и который имеет очень высокую термостойкость.

Использование прекурсоров огнеупорных твердых веществ, особенно использование описанных выше предпочтительных прекурсоров огнеупорных твердых веществ, так же, как и прямое использование огнеупорных твердых частиц, вносит вклад в увеличение термостойкости композитных частиц, произведенных в соответствии с настоящим изобретением.

Особенно предпочтительным является описанный выше способ (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором температура во время термообработки предпочтительно не превышает 1000°C.

В конструкции реакторов, температура обработки в которых превышает 1000°C, необходимо принимать специальные технические меры. Соответственно термообработка при температуре 980°C или меньше способствует уменьшению сложности реактора и требует значительно меньше энергии.

Термостойкость композитных частиц, произведенных в соответствии с настоящим изобретением, становится особенно удивительной при сравнении с термостойкостью стандартного материала, представленного полый дробью из корунда. Для производства полый дробь из корунда обычно производится расплав оксида алюминия, который затем выдувается. Для того, чтобы произвести расплав оксида алюминия, обычно необходимы температуры в области приблизительно 2000°C в соответствии с температурой плавления Al_2O_3 . Керамические или стеклоподобные полые микрошарики производятся, например, в соответствии с патентным документом EP1832560, в диапазонах температур 1000-2000°C. Композитные частицы, произведенные в соответствии с настоящим изобретением с использованием подходящих прекурсоров, обладают улучшенной термостойкостью даже после обработки при относительно низких температурах (спекании/нагревании; см. выше).

Предпочтение отдается описанному выше способу (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором на стадии (a3) отвержденные капельки промываются, и полученные промытые капельки предпочтительно сушатся. После промывки (и опционально сушки) выполняются стадии дополнительной обработки, предпочтительно стадии обработки, определенные выше как предпочтительные.

Композитные частицы, произведенные на стадии (a), предпочтительно являются текучими; на стадии (b) предпочтительно используются текучие композитные частицы, произведенные на стадии (a), или текучая фракция композитных частиц, произведенных на стадии (a).

Предпочтение отдается описанному выше способу (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором на стадии (a3) отвержденные капельки обрабатываются так, чтобы в качестве промежуточных были получены твердые частицы, и в котором впоследствии поверхность этих твердых частиц герметизируется, предпочтительно посредством органического материала покрытия, так, чтобы получить упомянутые композитные частицы. В конкретном случае выгодным является использование неорганического материала покрытия.

В производстве фидерных элементов с помощью способа по настоящему изобретению, и, следовательно, с использованием композитных частиц, произведенных в соответствии с настоящим изобретением, во многих случаях высокая пористость упомянутых композитных частиц часто приводит к увеличенному расходу связующих веществ; особенно при использовании органических связующих веществ, что является нежелательным. Это приводит с одной стороны к увеличенным затратам, а с другой стороны к увеличенным выбросам во время литья. Для того, чтобы уменьшить расход связующего вещества и соответствующие затраты, выгодно герметизировать поверхность упомянутых композитных частиц и тем самым предотвратить ненужное проникновение связующего вещества в поры.

Предпочтение отдается описанному выше способу (более конкретно способу, определенному выше или ниже как предпочтительный), в котором на стадии (b) органическое связующее вещество используется в качестве связующего вещества, предпочтительно связующего вещества холодного стержневого ящика, и в котором на стадии (c) отверждение выполняется способом холодного стержневого ящика путем вдувания органического амина.

Одним особенно предпочтительным органическим материалом покрытия является альбумин, который применяется предпочтительно в форме водного раствора.

Водный раствор альбумина производится предпочтительно путем смешивания порошка яичного

белка с водой. Соответствующие растворы альбумина производятся, например, с использованием

Стандартного порошка яичного белка (продукт номер 150061) производства компании NOVENTUM Foods,

порошка яичного белка High Whip (продукт номер 150062) производства компании NOVENTUM Foods и

порошка яичного белка High Gel (продукт номер 150063) производства компании NOVENTUM Foods.

Поскольку упомянутые композитные частицы, как описано выше, в некоторых случаях имеют высокую пористость, особенно выгодно герметизировать их одним из предпочтительных материалов покрытия. Описанные выше предпочтительные материалы покрытия являются легкодоступными на рынке, нетоксичными и легкообрабатываемыми.

Альбумин в качестве органического материала покрытия является особенно предпочтительным, потому что он очень хорошо герметизирует поверхность композитных частиц и тем самым выгодно уменьшает их способность к поглощению связующего вещества.

Особенно предпочтительным является описанный выше способ (более конкретно способ, определенный выше или ниже как предпочтительный), в котором на стадии (b) используются один или более дополнительных составляющих компонентов, которые выбираются из группы, состоящей из летучей золы, золы рисовой шелухи, частиц типа ядро-оболочка (предпочтительно в соответствии с раскрытием патентного документа EP 2139626 B1), обожженного кизельгура, алюминия, магния, кремния, оксида железа, оксида марганца, диоксида кремния (например в форме кремнеземного песка), шамота, муллита, нитрата калия и нитрата натрия. Особенно предпочтительным в этом контексте является способ по настоящему изобретению, в котором общее количество дополнительных составляющих компонентов из описанной выше группы, используемых на стадии (b), находится в диапазоне от 1 до 90 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 70 мас.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 10 до 50 мас.% по общей массе фидерного состава, произведенного на стадии (b).

Способ по настоящему изобретению для производства экзотермического фидерного элемента для литейной промышленности предпочтительно содержит на стадии (b) смешивание композитных частиц, произведенных на стадии (a), или фракции этих композитных частиц со связующим веществом, а также с металлом, выбираемым из группы, состоящей из алюминия, магния и кремния, и/или окислителем, выбираемым из группы, состоящей из оксида железа, нитрата калия и нитрата натрия, а также опционально с дополнительными составляющими для того, чтобы получить фидерный состав.

Настоящее изобретение также относится к фидерному элементу, производимому описанным выше способом (более конкретно способом, определенным выше или ниже как предпочтительный). Фидерный элемент по настоящему изобретению содержит описанные выше композитные частицы. Когда производится фидерный элемент по настоящему изобретению, в соответствии с одним предпочтительным способом по настоящему изобретению возникают конкретные характеристики и типичные свойства продукта (например, физический состав и термостойкость, изолирующий эффект и низкий вес фидера).

Настоящее изобретение также относится к использованию в производстве фидерных элементов для литейной промышленности процесса матричной инкапсуляции, предпочтительно с использованием сопла, более предпочтительно с использованием вибрирующего сопла для производства композитных частиц, имеющих объемную плотность <700 г/л, предпочтительно <400 г/л, более предпочтительно <300 г/л.

Этот аспект настоящего изобретения основан на неожиданном обнаружении того, что использование композитных частиц, приготовленных соответствующим образом, имеющих объемную плотность <700 г/л, предпочтительно <400 г/л и более предпочтительно <300 г/л, производит сильно облегченные, чрезвычайно изолирующие фидерные элементы, имеющие предпочтительно высокую термостойкость. Что касается предпочтительных вариантов осуществления такого использования, для них справедливы объяснения, данные относительно способа по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение дополнительно относится к использованию герметизированных композитных частиц, состоящих из композитной частицы, которая может быть произведена посредством процесса матричной инкапсуляции, и оболочки, которая окружает и герметизирует композитную частицу и состоит из органического материала покрытия (например, альбумина; см. выше), в качестве наполнителя в фидерном элементе, предпочтительно в фидерном элементе, производимом посредством процесса холодного стержневого ящика.

Использование соответствующих герметизированных композитных частиц в процессе холодного стержневого ящика имеет то преимущество, что используется меньшее количество связующего вещества и что используемое связующее вещество является также более доступным для последующего продувания аминами; см. вышеописанные наблюдения.

Что касается предпочтительных вариантов осуществления использования в соответствии с настоящим изобретением, для них справедливы объяснения, данные относительно способа по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение также относится к способу для производства огнеупорных (предпочтитель-

но чрезвычайно огнеупорных) композитных частиц, имеющих определяемый путем грохочения размер частиц меньше чем 2 мм, содержащему следующие стадии:

(a1) производство капелек суспензии, по меньшей мере, из следующих исходных материалов:

(i) одного или более огнеупорных веществ, выбираемых из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) одного или более уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из облегченных наполнителей, имеющих соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, расширителей и пиролизуемых наполнителей,

(iii) затвердевающей жидкости в качестве непрерывной фазы,

(a2) отверждение затвердевающей жидкости так, чтобы капельки превратились в затвердевшие капельки, и огнеупорное вещество или вещества, а также уменьшающее плотность вещество или вещества были инкапсулированы в затвердевающей непрерывной фазе,

(a3) обработка отвержденных капелек так, чтобы получить упомянутые огнеупорные композитные частицы.

Настоящее изобретение соответственно относится также к применению этого способа по настоящему изобретению в способе по настоящему изобретению для производства фидерного элемента для литейной промышленности; вышеупомянутые наблюдения касательно способа по настоящему изобретению для производства фидерного элемента для литейной промышленности являются справедливыми для способа по настоящему изобретению для производства огнеупорных композитных частиц.

Настоящее изобретение также относится к использованию огнеупорных (предпочтительно чрезвычайно огнеупорных) композитных частиц, которые производятся или были произведены с помощью способа по настоящему изобретению для производства огнеупорных композитных частиц, имеющих определяемый путем грохочения размер частиц меньше чем 2 мм, в качестве составной части фидерного элемента. Вышеупомянутые наблюдения относительно способа по настоящему изобретению для производства фидерного элемента для литейной промышленности справедливы соответственно и для использования в соответствии с настоящим изобретением огнеупорных композитных частиц (которые предпочтительно являются термостойкими при 1700°C). Предпочтительным является использование в соответствии с настоящим изобретением огнеупорных композитных частиц (предпочтительно композитных частиц, которые являются термостойкими при 1700°C), имеющих объемную плотность <700 г/л, предпочтительно <400 г/л и более предпочтительно <300 г/л.

Настоящее изобретение более подробно объясняется ниже со ссылками на чертежи и с помощью примеров.

Чертежи

Фиг. 1 показывает остаток в тигле после испытания на спекаемость при 1600°C композитных частиц В36 в соответствии с настоящим изобретением.

Как можно заметить на фиг. 1, небольшая доля композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением спеклась вместе, но в то же самое время все еще существует значительная доля этих частиц в свободно текучей форме.

Фиг. 2 показывает остаток в тигле после испытания на спекаемость при 1600°C композитных частиц W250-6, не соответствующих настоящему изобретению.

Как видно на фиг. 2, остаток в тигле спекся вместе, формируя связный "тигельный слиток".

Фиг. 3 показывает фотографию содержимого тигля после испытания на спекаемость при 1600°C композитных частиц КНР 108, не соответствующих настоящему изобретению.

Как можно легко заметить, содержимое тигля сплывилось и образовало непрерывную массу.

Фиг. 4 показывает микрофотографию композитных частиц В36 в соответствии с настоящим изобретением после испытания на спекаемость при 1600°C.

Как можно легко заметить, композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением после испытания на спекаемость еще не сформировали шейки агломерата.

Фиг. 5 показывает микрофотографию композитных частиц W250-6, не соответствующих настоящему изобретению, после испытания на спекаемость при 1600°C.

Как можно легко заметить, шейки агломерата сформировались между этими композитными частицами и поэтому все композитные частицы объединились вместе, образовав связный "тигельный слиток".

Фиг. 6 показывает остаток в тигле после испытания на спекаемость при 1700°C композитных частиц В36 в соответствии с настоящим изобретением.

Небольшая доля композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением спеклась вместе. Однако значительная их доля осталась в свободнотекучей форме.

Фиг. 7 показывает остаток в тигле после испытания на спекаемость при 1700°C полых композитных частиц "Hargreaves" из корунда, не соответствующих настоящему изобретению.

Можно заметить, что все эти композитные частицы объединились вместе, образовав связный "тигельный слиток".

Фиг. 8 показывает остаток в тигле после испытания на спекаемость при 1700°C полых композитных

частиц "ККW" из корунда, не соответствующих настоящему изобретению.

Как можно легко заметить, все эти композитные частицы объединились вместе, образовав связный "тигельный слиток".

Фиг. 9 показывает полученную с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографию композитных частиц В36 в соответствии с настоящим изобретением после испытания на спекаемость при 1700°C.

Как можно легко заметить, композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением после испытания на спекаемость еще не сформировали шейки агломерата.

Фиг. 10 показывает микрофотографию полых композитных частиц "Hargreaves" из корунда, не соответствующих настоящему изобретению, после испытания на спекаемость при 1700°C.

Эти частицы подверглись поверхностному плавлению во время испытания на спекаемость, что привело к их объединению во время отверждения и образованию связного "тигельного слитка".

Фиг. 11 показывает увеличенную микрофотографию фиг. 10 полых композитных частиц "ККW" из корунда, не соответствующих настоящему изобретению, после испытания на спекаемость при 1700°C.

Эти частицы подверглись поверхностному плавлению во время испытания на спекаемость, что привело к их объединению во время отверждения и образованию связного "тигельного слитка".

Фиг. 12 показывает образец для испытания в соответствии с настоящим изобретением, произведенный с использованием композитных частиц "В36-альбумин", поверхность которых была герметизирована.

Фиг. 13 показывает образцы для испытания в соответствии с настоящим изобретением, произведенные с использованием композитных частиц В36 (без герметизации поверхности).

Фиг. 14 показывает две полусекции чугунной отливки, произведенной в "кубиковом" тесте с использованием фидерных элементов, не соответствующих настоящему изобретению.

Фиг. 15 показывает две полусекции чугунной отливки, произведенной в "кубиковом" тесте с использованием фидерных элементов в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 16 показывает дифрактограмму XRD каолина. Ось Y показывает количество отсчетов (соответствующее интенсивности отражений), а ось X показывает угол по шкале 2θ .

Главные отражения каолинита легко видны при углах 2θ приблизительно 12, 20 и 25°.

Фиг. 17 показывает дифрактограмму XRD отвержденных капелек, произведенных на стадии (a2), после их сушки. Ось Y показывает количество отсчетов (соответствующее интенсивности отражений), а ось X показывает угол по шкале 2θ .

Здесь, опять же, главные отражения каолинита легко видны при углах 2θ приблизительно 12, 20 и 25°. Дополнительно к этому обнаруживается корунд, добавленный в качестве огнеупорного наполнителя.

Фиг. 18 показывает дифрактограмму XRD произведенных в соответствии с настоящим изобретением композитных частиц после спекания при 900°C. Ось Y показывает количество отсчетов (соответствующее интенсивности отражений), а ось X показывает угол по шкале 2θ .

Можно легко заметить, что после спекания при 900°C отражения каолинита больше не видны. Главной обнаруженной фазой является корунд, который был добавлен в качестве огнеупорного наполнителя.

Фиг. 19 показывает дифрактограмму XRD произведенных в соответствии с настоящим изобретением композитных частиц после спекания при 980°C. Ось Y показывает количество отсчетов (соответствующее интенсивности отражений), а ось X показывает угол по шкале 2θ .

После спекания при 980°C невозможно обнаружить какие-либо отражения каолинита; вместо этого рентгеновская дифракция обнаруживает вновь сформированную фазу муллита (пики при углах 2θ 16,5, 26 и 41°). Также обнаруживается корунд, который был добавлен в качестве огнеупорного наполнителя.

Фиг. 20 показывает полученную с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографию произведенных в соответствии с настоящим изобретением композитных частиц с обозначением "В36" (см. примеры далее в тексте).

Фиг. 21 показывает увеличенную микрофотографию произведенных в соответствии с настоящим изобретением композитных частиц с обозначением "В36" (см. примеры далее в тексте).

Легко видеть, что различные огнеупорные наполнители индивидуально окружены непрерывной фазой, и поэтому более крепко удерживаются вместе, придавая произведенным в соответствии с настоящим изобретением композитным частицам желаемую стабильность размеров и желаемую термостойкость.

Фиг. 22 показывает значительно увеличенную микрофотографию произведенных в соответствии с настоящим изобретением композитных частиц "В36".

Фиг. 23 показывает световую микрофотографию произведенных в соответствии с настоящим изобретением композитных частиц с обозначением "F3" (см. табл. 1 далее в тексте) непосредственно перед обработкой в муфельной печи.

Хорошо видно, что частицы непосредственно перед обработкой в муфельной печи являются очень компактными и имеют лишь спорадические полости.

Фиг. 24 показывает световую микрофотографию произведенных в соответствии с настоящим изобретением

бретением композитных частиц с обозначением "F3" (см. табл. 1 далее в тексте) после обработки в муфельной печи.

Хорошо видно, что частицы после обработки в муфельной печи имеют значительное количество полостей, сформированных за счет расширения используемого расширителя во время термообработки.

Далее настоящее изобретение объясняется более подробно с использованием примеров:

Способы измерения

1. Определение размера частиц

Определение размеров композитных частиц путем грохочения выполняется в соответствии со стандартом DIN 66165-2 (4,1987) с использованием описанного в нем способа F (машинное грохочение с перемешиваемым единственным ситом или набором сит в стационарной газообразной текучей среде). Для этого используется управляемая машина вибрационного грохочения Retsch AS 200 с амплитудной установкой 2, без интервального грохочения и со временем грохочения 1 мин.

Определение размеров частиц облепченных наполнителей, используемых на стадии (а) в качестве уменьшающего плотность вещества компонента (ii), выполняется аналогично в соответствии со стандартом DIN 66165-2 (4,1987) с использованием описанного в нем способа F (машинное грохочение с перемешиваемым единственным ситом или набором сит в стационарной газообразной текучей среде). Для этого опять же используется управляемая машина вибрационного грохочения Retsch AS 200 с амплитудной установкой 2, без интервального грохочения, и со временем грохочения 1 мин.

Определение размеров частиц огнеупорных твердых веществ, имеющих размер частиц меньше чем 0,1 мм, выполняется посредством грохочения в соответствии со стандартом DIN 66165-2 (4,1987) с использованием описанного в этом стандарте способа D (машинное грохочение с покоящимся единственным ситом в перемешиваемой газообразной текучей среде с воздушно-струйным ситом).

2. Определение объемной плотности

Объемная плотность определялась в соответствии со стандартом DIN EN ISO 60 2000-1.

3. Определение водопоглощения

Определение водопоглощения выполнялось с использованием прибора Enslin. Оценка производилась в соответствии со стандартом DIN 18132.

4. Определение фазового состава

Порошковые дифрактограммы получались с использованием порошкового дифрактометра Siemens D 5005 с медным анодом. Измерения выполнялись с дифракционным углом 2θ в диапазоне $3-70^\circ$, с шагом $0,020^\circ$ и временем отсчета 4 шага/с. Оценка производилась с использованием стандартного программного обеспечения EVA и базы данных ICDD PC-PDF.

5. Определение химического состава и морфологии

Морфология образцов определялась с помощью прибора JSM 6510 SEM производства компании Jeol. Химический состав определялся посредством анализа EDX с использованием EDX производства Oxford INCA.

Дополнительно к этому для определения морфологии использовался оптический микроскоп VisiScore ZTL 350 с камерой Visicam 3,0.

6. Способ для определения термостойкости (испытание на спекаемость)

Испытание на спекаемость в настоящем изобретении выполнялось для того, чтобы определить термостойкость различного сырья по образцу таблицы VDG P26 "Тестирование формуемых основных материалов". Некоторое количество частиц одного и того же состава для анализа подвергалось определенной термообработке (например при 1600 или 1700°C в течение получаса в каждом случае) в печи Carbolite HTF 1800 с устройством регулирования температуры типа E 3216, а затем оценивалось путем определенной механической нагрузки посредством грохочения.

Прежде всего исследуемое количество частиц просеивалось с использованием сита с размером отверстия $0,5$ мм (см. табл. 2 ниже) или $0,71$ мм (см. табл. 3 ниже) для того, чтобы гарантировать воспроизводимость и сравнимость различных экспериментов.

Просеянные частицы подвергались затем определенной термообработке в тигле из оксида алюминия со следующими стадиями:

предварительное спекание образцов, 30 мин при 900°C в предварительно подогретой печи, для того, чтобы гарантировать идентичную тепловую нагрузку как для сравнительных образцов, так и композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением,

нагревание образцов с определенным температурным профилем (печь Carbolite HTF 1800 с устройством регулирования температуры типа E 3216): от 25 до 200°C со скоростью 1 К/мин, затем со скоростью 3 К/мин до конечной температуры (1600°C в течение получаса, см. табл. 2 ниже, или 1700°C в течение получаса, см. табл. 3 ниже), с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 3 К/мин.

После этого охлажденные частицы были сфотографированы вместе с тиглем из оксида алюминия (см. фиг. 3 (сплавленные частицы), фиг. 6 и фиг. 7), или без тигля из оксида алюминия (см. фиг. 1, 2 и 8), и в том случае, когда исследуемые частицы не плавилась во время определенной термообработки, тигель из оксида алюминия, в котором нагревались исследуемые частицы, зажимался в башне грохочения и

подвергался механическому напряжению с помощью определенного грохочения с использованием контрольного сита на машине Retsch AS 200 в течение 1 мин в каждом случае с амплитудой 2 без интервального грохочения, то есть с постоянным грохочением. Размер отверстий в контрольном сите устанавливался на максимальный ожидаемый размер исследуемых частиц (либо 0,5 мм, см. табл. 2 ниже, либо 0,71 мм, см. табл. 3 ниже). Отношение остатка на сите к прошедшему через сито материалу используется в качестве оценочного критерия (см. для сравнения таблицу VDG P26 "Тестирование формуемых основных материалов", октябрь 1999). При значении коэффициента остаток на сите/прошедший через сито материал, большем чем 1, считалось, что образец подвергся спеканию и поэтому не обладает термостойкостью.

Специфические для образцов параметры, такие как размер частиц соответствующего образца, принимались во внимание при оценке.

Экспериментальная секция (Части 1-3):

Экспериментальная часть 1 - производство согласно стадии

(а) способа по настоящему изобретению композитных частиц (B36, B37, B31), имеющих размер частиц менее 2 мм (также упоминаемых ниже как "композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением"):

(a1) Производство капелек суспензии из исходных материалов:

Был подготовлен водный раствор альгината натрия с концентрацией 1% (1 мас.% альгината натрия производства компании Alpicchem с CAS № 9005-38-3 по общей массе водного раствора).

Диспергирующий агент Sokalan® FTCP 5 производства компании BASF был разбавлен водой для получения соответствующего диспергирующего раствора; массовое отношение Sokalan® FTCP 5 к воде составляло 1:2.

Приготовленный водный раствор альгината натрия с концентрацией 1% и приготовленный диспергирующий раствор были затем смешаны в соотношении, указанном в табл. 1, чтобы получить затвердевающую жидкость (затвердевающую жидкость для использования в качестве непрерывной фазы как компонента (iii) согласно стадии (a1)).

Затем прекурсоры огнеупорных твердых веществ и огнеупорные твердые вещества, выбранные в соответствии с табл. 1 (компонент (i) согласно стадии (a1)), добавлялись при перемешивании к затвердевающей жидкости до тех пор, пока не сформировалась кремообразная суспензия.

После этого к кремообразной суспензии при перемешивании была добавлена боросиликатная дробь в количестве, показанном в табл. 1 ниже, в качестве примера облегченного наполнителя (компонент (ii) согласно стадии (a1)), а затем была добавлена вода в количестве, указанном в табл. 1. В результате была получена разбавленная суспензия.

Таблица 1. Ингредиенты для производства композитных частиц по настоящему изобретению и их полученная объемная плотность

Начальный материал	Ингредиенты		Состав суспензии (мас. долей)					
	Компонент	Производитель						
Прекурсор огнеупорных твердых веществ [мас. %]	(i)	Каолин TEC	Amberger Kaolinwerke	11,00	10,0	11,0	10,0	15,0
	(i)	Karlicher Blauton	Karlicher Ton- und Schamottewerke Mannheim & Co. KG	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	(i)	Каолин (Satintone® (Whitetex))	BASF	--	--	10,85	10,0	--
Огнеупорное вещество [мас. %]	(i)	Nabalox® NO315	Nabaltec AG	10,85	10,0	--	--	--
Легкий наполнитель [мас. %]	(ii)	Дробь из боросиликатного стекла (название продукта: 3M Glass Bubbles K1) с объемной плотностью 60 г/л	3M Deutschland GmbH	3,15	5,00	3,15	--	--
		Вспученный перлит (название продукта: Eurocell 140) с объемной плотностью 120 г/л	RS Rohstoff-Sourcing GmbH	--	--	--	--	8,00
Расширитель (мас. %)	(ii)	Древесная мука Ligno-Tech 120 mesh TR с объемной плотностью 110 г/л	Brandenburg Holzmuhle	--	--	--	10,0	--
Расширитель (мас. %)	(ii)	Мука из скорлупы кокосовых орехов Coconit 300 с объемной плотностью 500 г/л	Mahlwerk Neubauer-Friedrich Geffers GmbH	--	--	--	--	5,00
Расширитель (мас. %)	(ii)	Сахар с объемной плотностью 850 г/л	Sudzucker AG	--	--	--	--	5,00
1%-ый раствор альгината натрия [мас. %]	---	Альгинат натрия; CAS: 9005-38-3	Applichem	65,0	65,0	65,00	60,0	57,0
Диспертирующий раствор	---	Sokalan® FT CP5 в воде (1,2)	BASF	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
[мас. %]								
Вода [мас. %]				20,0	20,0	25,0	45,0	25,0
Полученные композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением				B36	B37	B31	F3	E6
Объемная плотность непосредственно перед обработкой в муфельной печи [г/л]				350	260	320	390	300
Объемная плотность после обработки в муфельной печи (композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением) [г/л]				340	250	305	300	250

(a2) Отверждение затвердевающей жидкости

Разбавленная суспензия была введена в пластмассовые шприцы и помещена в шприцевой насос LA-30. Скорость подачи составила 12-15 мл/мин. Разбавленная суспензия в шприцах затем выдавливалась через вибрационное сопло, заставляя разведенную суспензию выходить из вибрационного сопла в виде однородных капелек. Капельки из вибрационного сопла падали в 2%-ный водный раствор хлористого кальция (CaCl₂, название продукта "Calcium Chloride 2-hydrate powder for analysis ACS" производства компании Applichem, CAS № 10035-04-8, 2 мас.% по общей массе раствора хлористого кальция) и затвердевали так, что они превращались в отвержденные капельки, и в то же самое время огнеупорные вещества, а также дробь из боросиликатного стекла инкапсулировались в затвердевающей смеси (со-

стоящей из 1% раствора альгината натрия и диспергирующего раствора).

Примечание: Размер отвержденных капелек зависит от состава разбавленной суспензии, производительности насоса и частоты вибрации сопла.

(а3) Обработка отвержденных капелек

Отвержденные капельки были затем собраны и промыты в воде.

После этого промытые и отвержденные капельки сушились в сушильной печи при 180°C в течение 40 мин. После сушки полученные отвержденные капельки были текучими и их объемная плотность "непосредственно перед обработкой в муфельной печи" показана в табл. 1.

Текучие отвержденные капельки затем нагревались в подогретой муфельной печи при 900°C в течение 30 мин. После их охлаждения были получены композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением.

Как видно из последней строки табл. 1, объемная плотность, измеренная для произведенных композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением, составляет менее 350 г/л. Посредством подходящего выбора огнеупорных веществ или прекурсоров огнеупорных веществ, а также облегченных наполнителей, объемная плотность получаемых композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением фактически может быть уменьшена до 250 г/л (см. композитные частицы В37 и Е6 в табл. 1).

Испытание на спекаемость при 1600°C для сравнения термостойкости композитных частиц, соответствующих настоящему изобретению и не соответствующих настоящему изобретению

В соответствии с описанным выше испытанием на спекаемость композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением сравнены с композитными частицами, не соответствующими настоящему изобретению: "КНР 108" (частицы типа ядро-оболочка производства компании Chemex) и "W 205-6" (продукт "Weiße Spheres W250-6" производства компании Omega Minerals). Частицы, соответствующие настоящему изобретению и не соответствующие настоящему изобретению, имели размер частиц в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм. Температура спекания составляла 1600°C. Контрольное сито для определения остатка на сите и прошедшего через сито материала имело размер отверстий 0,5 мм.

Таблица 2. Результаты испытания на спекаемость при 1600°C
(предварительное спекание образцов, 30 мин при 900°C в подогретой печи, затем спекание при температуре 1600°C в течение 30 мин)

	композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением	композитные частицы, не соответствующие настоящему изобретению	композитные частицы, не соответствующие настоящему изобретению
Обозначение протестированных частиц	«В36»	«W250-6»	«КНР 108»
Размер частиц [мм]	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5
Объемная плотность [г/л]	340	390	540
Результат грохочения на контрольном сите	остаток на сите/просеянный материал=0,4	остаток на сите/просеянный материал=28,4	полностью расплавленный, просеивание
с размером отверстий 0,5 мм			невозможно
Макроскопический внешний вид после спекания	См. Фиг. 1	См. Фиг. 2	См. Фиг. 3
Микроскопический внешний вид после спекания	См. Фиг. 4	См. Фиг. 5	---
Результат	не спеченный	спеченный	сплавленный

Результаты испытаний на спекаемость показаны в табл. 2.

Как видно из табл. 2, отношение остатка на сите к прошедшему через сито материалу для композитных частиц "В36" в соответствии с настоящим изобретением после спекания составило менее 1, в то время как это отношение составило более 1 для композитных частиц после спекания, не соответствующих настоящему изобретению. Соответственно, термостойкость композитных частиц "В36" в соответствии с настоящим изобретением при 1600°C является более высокой, чем у композитных частиц, не соответствующих настоящему изобретению.

Испытание на спекаемость при 1700°C композитных частиц, соответствующих настоящему изобретению, и не соответствующих настоящему изобретению

В соответствии с описанным выше испытанием на спекаемость композитные частицы "В36" в соответствии с настоящим изобретением были сравнены с не соответствующими настоящему изобретению композитными частицами "Hargreaves" (полой дробью из корунда с содержанием Al₂O₃ >98,8% производства компании Hargreaves raw material services GmbH), а также с не соответствующими настоящему изобретению композитными частицами "ККВ" (полой дробью из корунда с содержанием Al₂O₃ >98,8% производства компании Imerys Fused Minerals Zschornowitz GmbH). Размер композитных частиц всегда находился в заданном диапазоне от 0,18 до 0,71 мм. Температура спекания составляла 1700°C. Кон-

трольное сито для определения остатка на сите и прошедшего через сито материала имело размер отверстий 0,71 мм. Результаты этого теста показаны в табл. 3.

Таблица 3. Таблица 2: Результаты испытания на спекаемость при 1700°C (предварительное спекание образцов, 30 мин при 900°C в подогретой печи, затем спекание при температуре 1700°C в течение 30 мин)

Таблица 3. Результаты испытания на спекаемость при 1700°C (предварительное спекание образцов, 30 мин при 900°C в подогретой печи, затем спекание при температуре 1700°C в течение 30 мин)

	композитные частицы в соответствии с настоящим изобретением	композитные частицы, не соответствующие настоящему изобретению	композитные частицы, не соответствующие настоящему изобретению
Обозначение протестированных частиц	«B36»	«Hargreaves»	«KKW»
Размер частиц [мм]	0,18-0,71	0,18-0,71	0,18-0,71
Объемная плотность [г/л]	340	980	770
Результат грохочения на контрольном сите с размером отверстий 0,71 мм	остаток на сите/просеянный материал=0,7	остаток на сите/просеянный материал > 1 *	остаток на сите/просеянный материал > 1 *
Макроскопический внешний вид после спекания	См. Фиг. 6	См. Фиг. 7	См. Фиг. 8
Микроскопический внешний вид после спекания	См. Фиг. 9	См. Фиг. 10	См. Фиг. 11
Результат	не спеченный	спеченный	спеченный

*дробление агломерационного пирога при грохочении невозможно

Как видно из табл. 3, отношение остатка на сите к прошедшему через сито материалу для композитных частиц "B36" в соответствии с настоящим изобретением после спекания составило менее 1, в то время как это отношение составило более 1 для композитных частиц после спекания, не соответствующих настоящему изобретению. Соответственно, термостойкость композитных частиц "B36" в соответствии с настоящим изобретением при 1700°C является более высокой, чем у композитных частиц, не соответствующих настоящему изобретению.

Экспериментальная часть 2 - "Герметизация поверхности"

Композитные частицы B36 в соответствии с настоящим изобретением (см. табл. 1) после их нагрева в подогретой печи при 900°C в течение 30 мин были поверхностно герметизированы следующим образом.

Поверхностная герметизация выполнялась с помощью водного раствора альбумина, содержащего 6 мас.% порошка яичного белка High Gel (продукт номер 150063) производства компании NOVENTUM Foods по общей массе сформированного водного раствора.

Композитные частицы B36 в соответствии с настоящим изобретением были после этого смешаны с готовым раствором альбумина в массовом соотношении композитных частиц к раствору альбумина 2:1 и перемешивались в полученной смеси до тех пор, пока раствор альбумина не был полностью поглощен. После этого композитные частицы, обработанные раствором альбумина, сушились в сушильной печи при 110°C в течение 40 мин. Полученные композитные частицы упоминаются как B36-альбумин.

Определение водопоглощения композитных частиц B36 в соответствии с настоящим изобретением (без альбуминного покрытия) и B36-альбумин (с альбуминным покрытием) с использованием прибора Enslin показало, что водопоглощение композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением уменьшается за счет альбуминного покрытия с 1,6 мл/г (B36) до 0,1 мл/г (B36-альбумин).

Затем с использованием компонентов, показанных в табл. 4, процесс холодного стержневого ящика (с катализатором N,N-диметилпропиламин) использовался для того, чтобы произвести образцы для испытания, прочность на изгиб которых определялась способом, основанным на стандарте VDG P 73, способ А (использовался смеситель BOSCH Profi 67, обработка осуществлялась при комнатной температуре и окружающей влажности, производство осуществлялось путем набивки, тестовые значения определялись после 1 и после 24 ч, в каждом случае делалось три измерения) с использованием устройства тестирования прочности PFG с манометром низкого давления N (с приводом от двигателя).

Таблица 4. Использование композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением с альбуминным покрытием (то есть с герметизацией поверхности) и без него. Значения массовых процентов индивидуальных компонентов определены по общей массе соответствующих фидерных составов (с композитными частицами "В36-альбумин" или с композитными частицами "В36").

Составляющие	Компоненты фидерного состава с поверхностно-герметизированными композитными частицами «В36-альбумин»	Компоненты фидерного состава с негерметизированными композитными частицами «В36»
КНР 108 0,25-0,5 мм	17,1	17,1
(Chemex raw material) [мас. %]		
КНР 69 0,1-0,3 мм (Chemex raw material) [мас. %]	42,74	42,74
Композитные частицы В36 в соответствии с настоящим изобретением [мас. %]	---	25,64
Композитные частицы В36-альбумин в соответствии с настоящим изобретением [мас. %]	25,64	---
Полиизоцианатный компонент (Aktivator 6324, Hüttenes-Albertus) [мас. %]	7,26	7,26
Компонент бензилэфирной смолы (Gasharz 7241, Hüttenes-Albertus) [мас. %]	7,26	7,26
Полученный фидерный элемент в соответствии с настоящим изобретением	«V 1» (см. Фиг. 12)	«KS 7» (см. Фиг. 13)
Прочности на изгиб через 24 час образца для испытания, сделанного из фидерного состава (VDG standard P 73) [Н/мм ²] (среднее для трех измерений)	170	70

Табл. 4 показывает, что когда альбумин используется в качестве агента для герметизации поверхности композитных частиц, произведенных в соответствии с настоящим изобретением, получают образцы для испытания, которые имеют увеличенную прочность на изгиб. Поэтому соответствующие фидерные элементы являются особенно механически устойчивыми.

Предполагается, что композитные частицы В36 (без альбумина) абсорбируют сравнительно большое количество связующего вещества, которое в результате становится недоступным для формирования стойкого к изгибу связывания образцов для испытания; то же самое по аналогии справедливо и для соответствующих фидерных элементов.

Экспериментальная часть 3: Производство фидерного элемента по настоящему изобретению (упоминаемого в дальнейшем как фидерный элемент в соответствии с настоящим изобретением)

Фидерный элемент в соответствии с настоящим изобретением и не соответствующий настоящему изобретению фидерный элемент были произведены для того, чтобы сравнить их с точки зрения их изолирующих свойств, термостойкости и практической полезности, следующим образом:

фидерный элемент "KS 6II" в соответствии с настоящим изобретением с композитными частицами "В36-альбумин" в соответствии с настоящим изобретением с герметизированной поверхностью (см. выше), и не соответствующий настоящему изобретению фидерный элемент "STANDARD" с не соответствующими настоящему изобретению частицами КНР 108 (см. выше) вместо композитных частиц "В36-альбумин" в соответствии с настоящим изобретением.

(а) Производство или обеспечение композитных частиц в соответствии с настоящим изобретением и не соответствующих настоящему изобретению частиц типа ядро-оболочка соответственно.

Композитные частицы "В36-альбумин" с герметизированной поверхностью были произведены как описано выше; композитные частицы КНР 108 были обеспечены.

(b) Смешивание произведенных композитных частиц с герметизированной поверхностью в соот-

ветствии с настоящим изобретением и не соответствующих настоящему изобретению частиц типа ядро-оболочка со связующим веществом холодного стержневого ящика для получения фидерного состава.

Компоненты фидерных составов для не соответствующего настоящему изобретению фидерного элемента "STANDARD" и фидерного элемента "KS 611" в соответствии с настоящим изобретением показаны в табл. 5. Каждый из них был смешан для того, чтобы получить однородный фидерный состав.

(с) Формование и отверждение фидерного состава для того, чтобы получить фидерный элемент.

Фидерные составы для не соответствующего настоящему изобретению фидерного элемента "STANDARD" и фидерного элемента "KS 6II" в соответствии с настоящим изобретением были затем сформованы в пескострельной стержневой машине и наполнены газом в соответствии с процессом холодного стержневого ящика (катализатор N,N-диметилпропиламин). В результате были получены не соответствующий настоящему изобретению фидерный элемент "STANDARD" и фидерный элемент "KS 6II" в соответствии с настоящим изобретением.

Таблица 5. Составляющие фидеров, использованных для литья (кубиковый тест). Значения массовых процентов индивидуальных компонентов определены по общей массе соответствующих фидерных составов (для фидерного элемента "STANDARD" и фидерного элемента "KS 6II" соответственно).

Составляющие	Компоненты фидерного состава для фидерного элемента «STANDARD» (не соответствующего настоящему изобретению)	Компоненты фидерного состава для фидерного элемента «KS 6II» (в соответствии с настоящим изобретением)
КНР 69 [мас. %]	59,83	59,83
Композитные частицы КНР 108 с негерметизированной поверхностью, не соответствующие настоящему изобретению [мас. %]	25,65	---
Композитные частицы В36-альбумин в соответствии с настоящим изобретением [мас. %]	---	25,65
Полиизоцианатный компонент (Aktivator 6324, Hüttenes-Albertus) [мас. %]	7,26	7,26
Компонент бензилэфирной смолы (Gasharz 7241, Hüttenes-Albertus) [мас. %]	7,26	7,26

(d) Литье кубика из чугуна с использованием фидера "KS 611" в соответствии с настоящим изобретением и не соответствующего настоящему изобретению фидера "STANDARD"

Фидер "KS 6II" в соответствии с настоящим изобретением и не соответствующий настоящему изобретению фидер "STANDARD" (как описано выше) были протестированы на их полезность с использованием так называемых кубиковых тестов. Эти тесты определяют в частности, какой фидерный элемент показывает лучшую фидерную способность при выполнении литья в форме куба.

Каждый из фидеров, произведенных в соответствии с составами из табл. 5, отливались в блоки размером 1,2 см при 1400°C из чугуна (GGG40) в кубиковом тесте.

Произведенное таким образом чугунное литье в форме прямоугольного параллелепипеда с остаточными железными фидерами показано в распиленном на две половины состоянии на фиг. 14 (для не соответствующего настоящему изобретению фидера) и на фиг. 15 (для фидера в соответствии с настоящим изобретением).

Фиг. 14 показывает боковые полости, которые проходят вниз на глубину 4 мм в литом кубике (см. надпись "-4" на фиг. 14; расстояние между верхней начерченной линией и нижней начерченной линией = 4 мм, верхняя линия отмечает границу между литьем и остаточным металлическим фидером, нижняя линия отмечает самую низкую точку проникновения боковой полости).

Фиг. 15 показывает полости только в остаточном металлическом фидере; никакие полости не заходят в литой кубик (см. надпись "7" и "13" на фиг. 15; расстояние между верхней начерченной линией и нижней начерченной линией = 7 и 13 мм соответственно, нижняя линия отмечает границу между литьем и остаточным металлическим фидером, верхняя линия отмечает самую низкую точку полости в остаточном металлическом фидере; различные значения "7 мм" и "13 мм" получены за счет ширины полотна пилы).

Из фиг. 14 и 15 видно, что фидерный элемент "KS 6II" в соответствии с настоящим изобретением обладает улучшенной фидерной емкостью по сравнению с обычным фидерным элементом "STANDARD".

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства фидерного элемента для литейной промышленности, включающий сле-

дующие стадии:

(а) производство композитных частиц, имеющих размер менее 2 мм, определяемый путем грохочения, с помощью способа матричной инкапсуляции со следующими стадиями:

(а1) производство капелек суспензии, по меньшей мере, из следующих исходных материалов:

(i) одного или более огнеупорных веществ, выбираемых из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

при этом огнеупорные твердые вещества выбирают из группы, состоящей из

оксидов, нитридов и карбидов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca, и

графита,

а прекурсоры огнеупорных твердых веществ выбирают из группы, состоящей из гидроксида алюминия, гидроксида магния, филлосиликатов, глин, фосфатов и карбонатов;

(ii) одного или более уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из облегченных наполнителей, имеющих соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, расширителей и пиролизуемых наполнителей, при этом облегченные наполнители выбирают из группы, состоящей из неорганической поллой дробы, органической поллой дробы, частиц пористого и/или вспененного материала, золы рисовой шелухи, частиц типа ядро-оболочка и обожженного кизельгура, расширители выбирают из группы, состоящей из карбонатов, гидрокарбонатов и оксалатов, муки из скорлупы кокосовых орехов, муки из скорлупы грецкого ореха, муки из виноградных косточек, муки из оливковых косточек, крахмала, пшеничной муки, кукурузной муки, картофельного декстрина, сахаров, семян растений, древесной муки и золы рисовой шелухи, а пиролизуемые наполнители выбирают из группы, состоящей из пластмассовой дробы и дробы из стиропора;

(iii) затвердевающей жидкости в качестве непрерывной фазы, при этом затвердевающая жидкость представляет собой жидкость, которая отверждается реакцией с ионами кальция, при этом затвердевающая жидкость содержит одно или более связующих веществ, выбираемых из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтилцеллюлозы;

(а2) отверждение затвердевающей жидкости путем приведения в контакт с ионами кальция так, чтобы капельки превратились в затвердевшие капельки и огнеупорное вещество или вещества, а также уменьшающее плотность вещество или вещества были инкапсулированы в затвердевающей непрерывной фазе;

(а3) термообработка отвержденных капелек при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, чтобы получить упомянутые композитные частицы,

(b) смешивание композитных частиц, произведенных на стадии (а), или фракции этих композитных частиц, по меньшей мере, со связующим веществом для того, чтобы получить фидерный состав, в котором общее количество связующего вещества находится в диапазоне от 1 до 50 мас.% по общей массе фидерного состава,

(с) формование и отверждение фидерного состава для того, чтобы получить фидерный элемент.

2. Способ по п.1, в котором на стадии (а1) капельки производятся посредством одного или более сопел, предпочтительно вибрационных сопел.

3. Способ по п.1, в котором затвердевающая жидкость является водным раствором, предпочтительно водным раствором альгината.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором облегченный наполнитель или по меньшей мере один из облегченных наполнителей, используемых на стадии (а) в качестве уменьшающего плотность вещества компонента (ii), имеет размер частиц меньше чем 0,8 мм, более предпочтительно меньше чем 0,5 мм и еще более предпочтительно меньше чем 0,3 мм, определяемый путем грохочения.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором огнеупорное твердое вещество или по меньшей мере одно из огнеупорных твердых веществ, используемых на стадии (а1) в качестве огнеупорного вещества компонента (i), выбирают из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида циркония, диоксида титана, графита, диоксида кремния, оксида магния, оксида кальция, силиката кальция, филлосиликатов, предпочтительно слюды, силикатов алюминия, силикатов алюминия-магния, предпочтительно кордиерита, карбида кремния и нитрида бора и/или

прекурсор или по меньшей мере один из прекурсоров огнеупорных твердых веществ, которые используются на стадии (а1) в качестве компонента (i), выбирают из группы, состоящей из филлосиликатов, выбранных из каолинита, монтмориллонита и иллита, глин, выбранных из каолина и бентонита.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором термообработка согласно стадии (а3) выполняется таким образом, что объемная плотность получаемых композитных частиц является более низкой, чем объемная плотность отвержденных капелек в высушенном состоянии, и/или упомянутые композитные частицы обладают объемной плотностью <700 г/л, предпочтительно <400 г/л и более предпочтительно <300 г/л.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором композитные частицы, получаемые на стадии (а3), и/или композитные частицы, используемые на стадии (b), по меньшей мере, частично имеют размер частиц в диапазоне от 0,125 до 0,5 мм, определяемый путем грохочения.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором компонент (ii) содержит в качестве уменьшающего плотность вещества или веществ один или более расширителей и термообработка согласно стадии (а3) выполняется таким образом, что этот расширитель или эти два или более расширителей расширяются и тем самым образуют полости в получаемой композитной частице и/или один или более пиролизуемых наполнителей, и термообработка согласно стадии (а3) выполняется таким образом, что пиролизуемый наполнитель или два или более пиролизуемых наполнителя пиролизуются и тем самым образуют полости в получаемой композитной частице.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором компонент (i) содержит в качестве огнеупорных веществ один или более прекурсоров огнеупорных твердых веществ и термообработка согласно стадии (а3) включает в себя термообработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество, в котором предпочтительно прекурсор или по меньшей мере один из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глиной, и в этом случае глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии (а3) отвержденные капельки обрабатываются так, чтобы в качестве промежуточных были получены твердые частицы, и в котором впоследствии поверхность этих твердых частиц герметизируется, предпочтительно посредством органического материала покрытия так, чтобы получить упомянутые композитные частицы.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии (b) органическое связующее вещество используется в качестве связующего вещества, предпочтительно связующего вещества холодного стержневого ящика, и в котором на стадии (c) отверждение выполняется способом холодного стержневого ящика путем вдувания органического амина.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии (b) композитные частицы, произведенные на стадии (a), или фракцию этих композитных частиц, и связующее вещество дополнительно смешивают с одним или более дополнительных составляющих компонентов, выбранных из группы, состоящей из сфер летучей золы, золы рисовой шелухи, частиц типа ядро-оболочка, обожженного кизельгура, алюминия, магния, кремния, оксида железа, оксида марганца, диоксида кремния, шамота, муллита, нитрата калия и нитрата натрия.

13. Фидерный элемент, производимый с помощью способа по любому из предшествующих пунктов.

14. Применение герметизированных композитных частиц, состоящих из композитной частицы, которая произведена посредством процесса матричной инкапсуляции, включающего в себя следующие стадии:

(a1) производство капелек суспензии, по меньшей мере, из следующих исходных материалов:

(i) одного или более огнеупорных веществ, выбираемых из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

при этом огнеупорные твердые вещества выбирают из группы, состоящей из оксидов, нитридов и карбидов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca, и графита,

а прекурсоры огнеупорных твердых веществ выбирают из группы, состоящей из гидроксида алюминия, гидроксида магния, филлосиликатов, глин, фосфатов и карбонатов;

(ii) одного или более уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из облегченных наполнителей, имеющих соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, расширителей и пиролизуемых наполнителей, при этом облегченные наполнители выбирают из группы, состоящей из неорганической полой дроби, органической полой дроби, частиц пористого и/или вспененного материала, золы рисовой шелухи, частиц типа ядро-оболочка и обожженного кизельгура, расширители выбирают из группы, состоящей из карбонатов, гидрокарбонатов и оксалатов, муки из скорлупы кокосовых орехов, муки из скорлупы грецкого ореха, муки из виноградных косточек, муки из оливковых косточек, крахмала, пшеничной муки, кукурузной муки, картофельного декстрина, сахаров, семян растений, древесной муки и золы рисовой шелухи, а пиролизуемые наполнители выбирают из группы, состоящей из пластмассовой дроби и дроби из стиропора;

(iii) затвердевающей жидкости в качестве непрерывной фазы, при этом затвердевающая жидкость представляет собой жидкость, которая отверждается реакцией с ионами кальция, при этом затвердевающая жидкость содержит одно или более связующих веществ, выбираемых из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтилцеллюлозы,

(a2) отверждение затвердевающей жидкости путем приведения в контакт с ионами кальция так, чтобы капельки превратились в затвердевшие капельки и огнеупорное вещество или вещества, а также

уменьшающее плотность вещество или вещества были инкапсулированы в затвердевающей непрерывной фазе;

(а3) термообработка отвержденных капелек при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, чтобы получить упомянутые композитные частицы, и оболочки, которая окружает и герметизирует композитную частицу и состоит из органического материала покрытия, в качестве наполнителя в фидерном элементе.

15. Применение по п.14, в котором фидерный элемент произведен посредством процесса холодного стержневого ящика.

16. Способ производства огнеупорных композитных частиц, имеющих определяемый путем грохочения размер частиц меньше чем 2 мм, включающий следующие стадии:

(а1) производство капелек суспензии, по меньшей мере, из следующих исходных материалов:

(i) одного или более огнеупорных веществ, выбираемых из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ, при этом огнеупорные твердые вещества выбирают из группы, состоящей из

оксидов, нитридов и карбидов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, каждый из которых содержит один или более элементов из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca, и

графита,

а прекурсоры огнеупорных твердых веществ выбирают из группы, состоящей из гидроксида алюминия, гидроксида магния, филлосиликатов, глин, фосфатов и карбонатов;

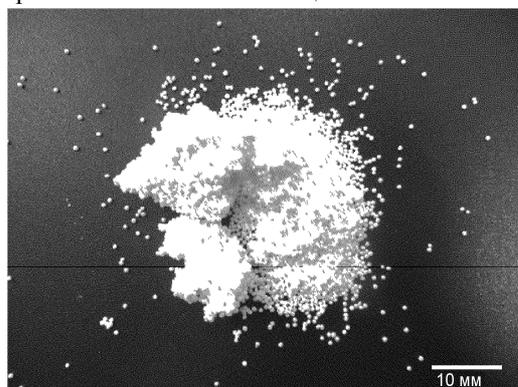
(ii) одного или более уменьшающих плотность веществ, выбираемых из группы, состоящей из облегченных наполнителей, имеющих соответствующую объемную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, расширителей и пиролизуемых наполнителей,

при этом облегченные наполнители выбирают из группы, состоящей из неорганической полой дроби, органической полой дроби, частиц пористого и/или вспененного материала, золы рисовой шелухи, частиц типа ядро-оболочка и обожженного кизельгура, расширители выбирают из группы, состоящей из карбонатов, гидрокарбонатов и оксалатов, муки из скорлупы кокосовых орехов, муки из скорлупы грецкого ореха, муки из виноградных косточек, муки из оливковых косточек, крахмала, пшеничной муки, кукурузной муки, картофельного декстрина, сахаров, семян растений, древесной муки и золы рисовой шелухи, а пиролизуемые наполнители выбирают из группы, состоящей из пластмассовой дроби и дроби из стиропора;

(iii) затвердевающей жидкости в качестве непрерывной фазы, при этом затвердевающая жидкость представляет собой жидкость, которая отверждается реакцией с ионами кальция, при этом затвердевающая жидкость содержит одно или более связующих веществ, выбираемых из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтилцеллюлозы;

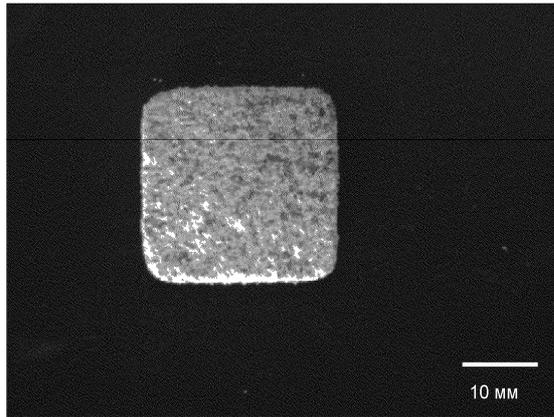
(а2) отверждение затвердевающей жидкости путем приведения в контакт с ионами кальция так, чтобы капельки превратились в затвердевшие капельки и огнеупорное вещество или вещества, а также уменьшающее плотность вещество или вещества были инкапсулированы в затвердевающей непрерывной фазе;

(а3) термообработка отвержденных капелек при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, чтобы получить упомянутые огнеупорные композитные частицы.

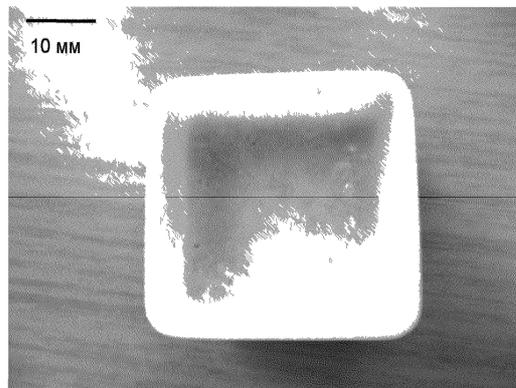


Фиг. 1

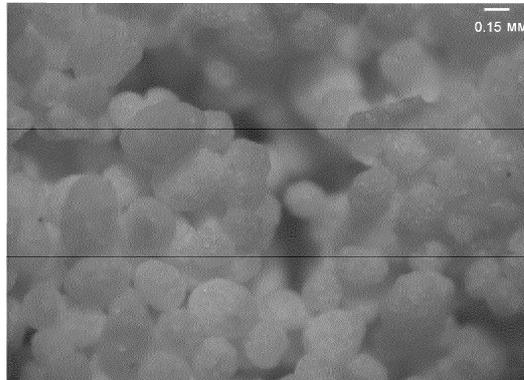
037287



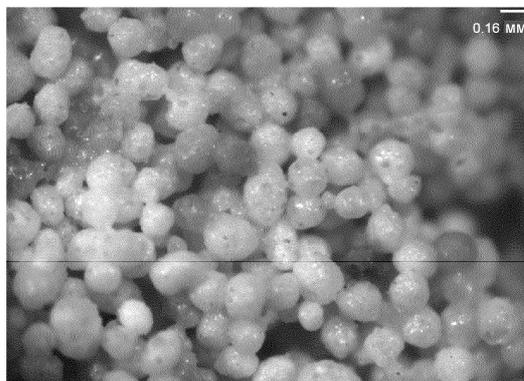
Фиг. 2



Фиг. 3

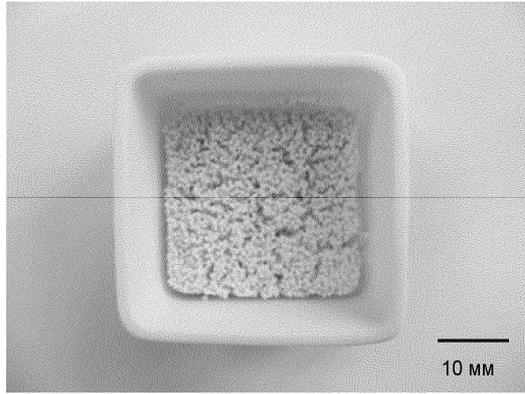


Фиг. 4

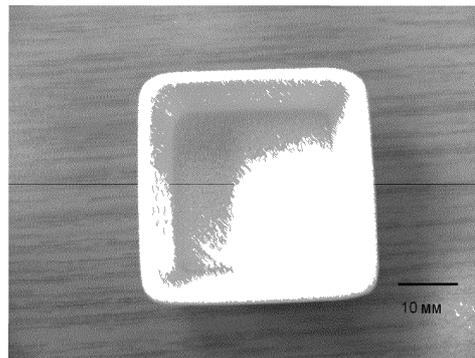


Фиг. 5

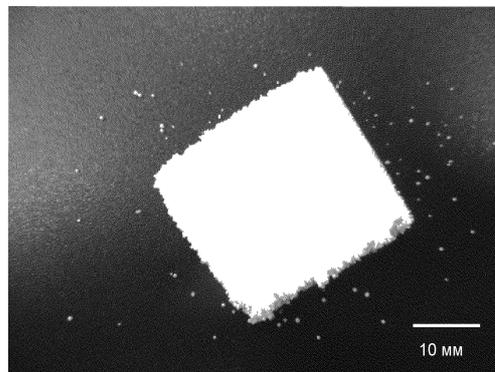
037287



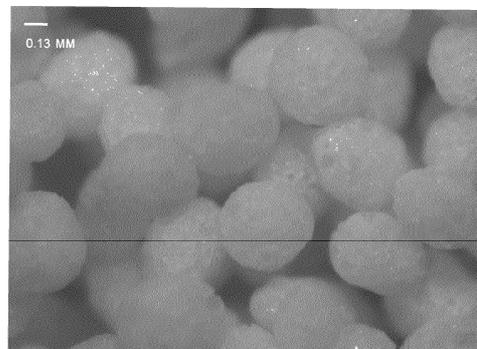
Фиг. 6



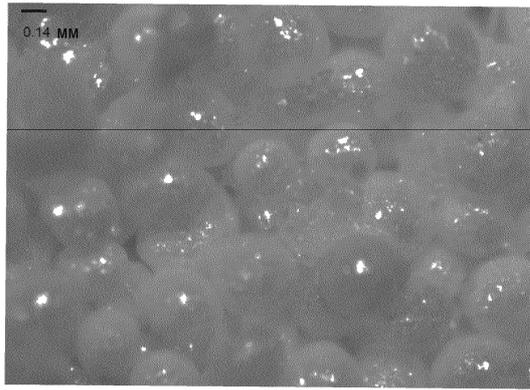
Фиг. 7



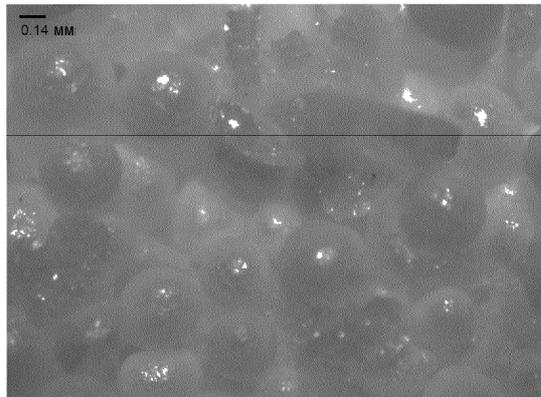
Фиг. 8



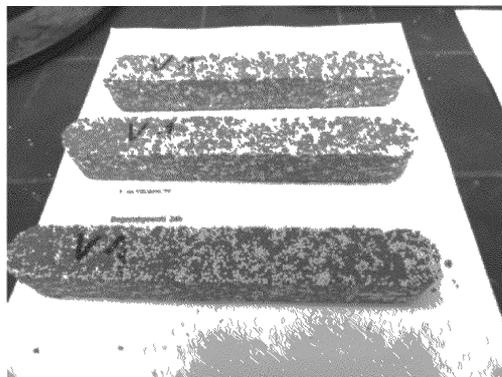
Фиг. 9



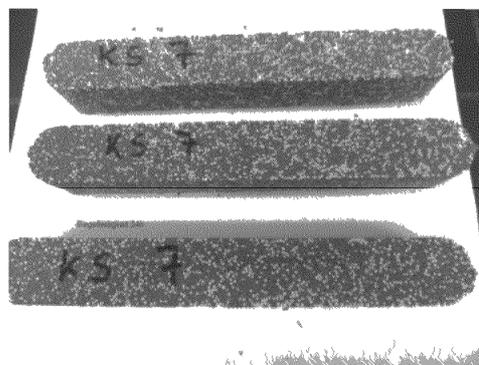
Фиг. 10



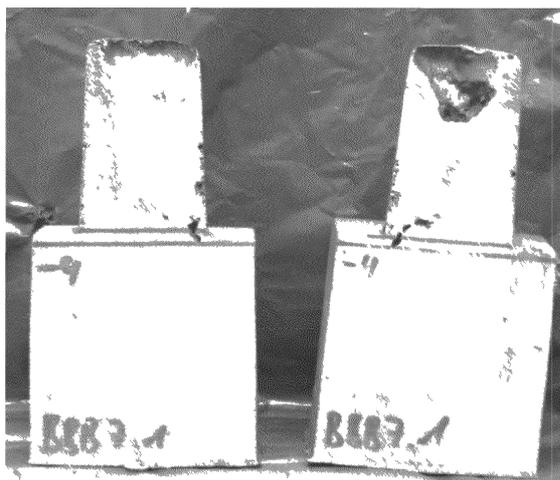
Фиг. 11



Фиг. 12



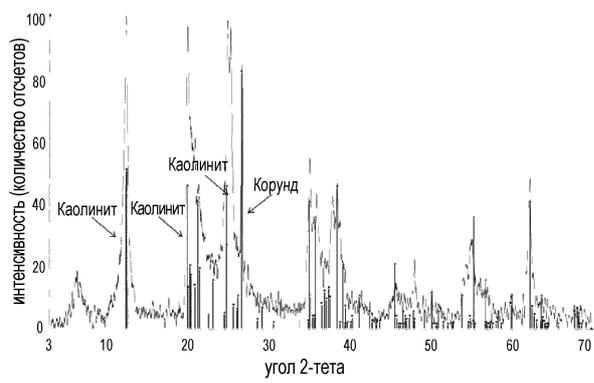
Фиг. 13



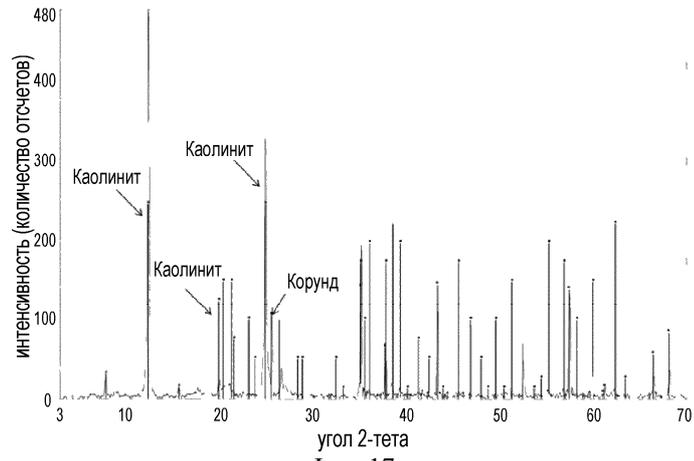
Фиг. 14



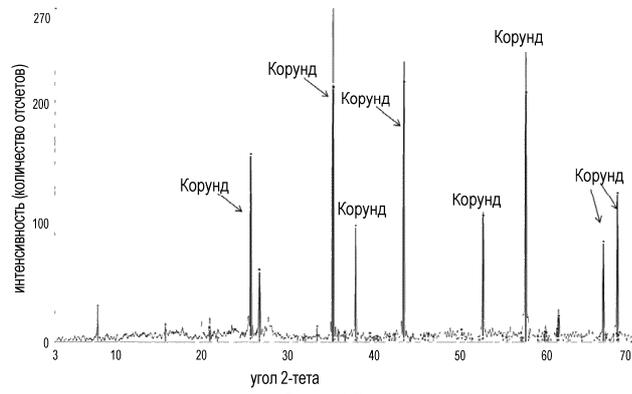
Фиг. 15



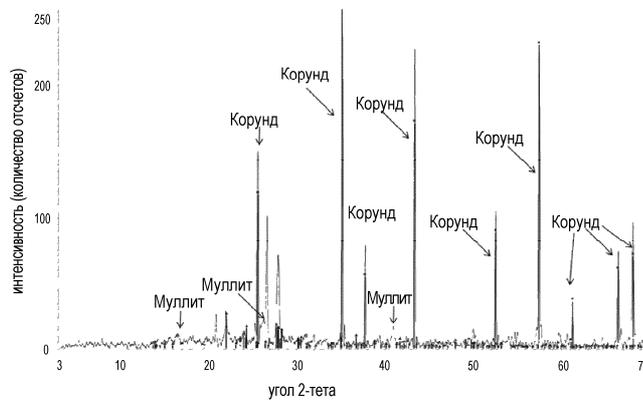
Фиг. 16



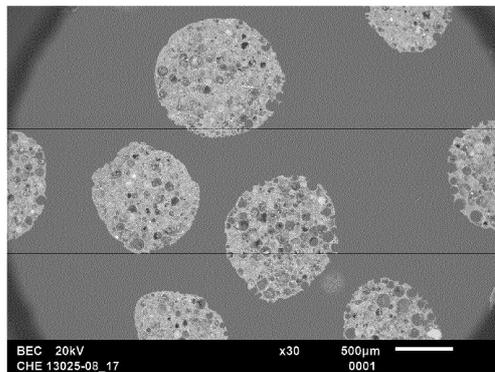
Фиг. 17



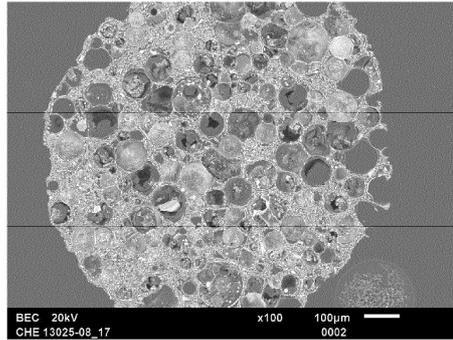
Фиг. 18



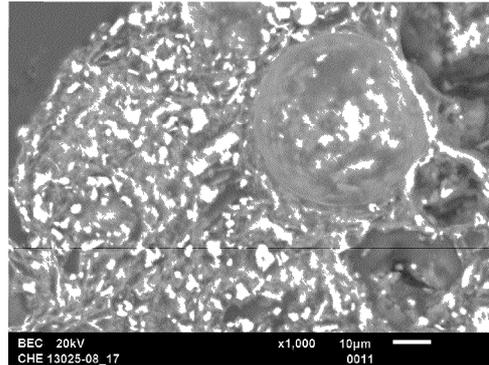
Фиг. 19



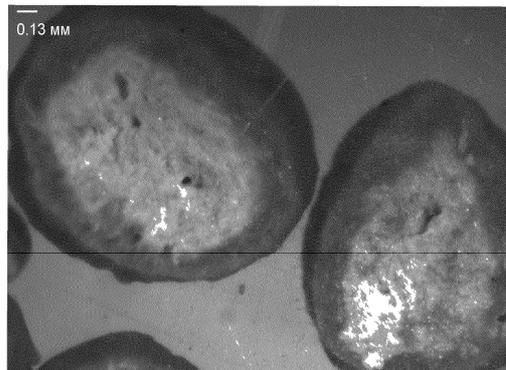
Фиг. 20



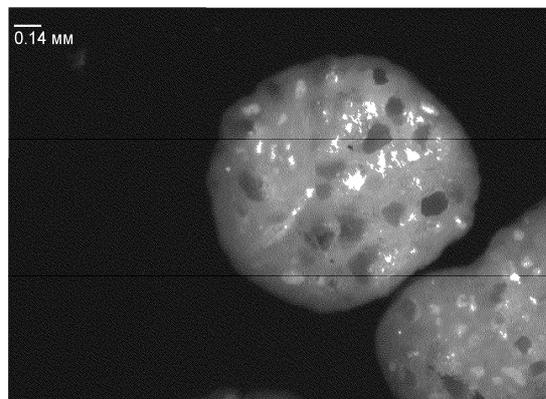
Фиг. 21



Фиг. 22



Фиг. 23



Фиг. 24