

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038380**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.18

(21) Номер заявки
201991649

(22) Дата подачи заявки
2017.12.20

(51) Int. Cl. *B22C 1/18* (2006.01)
B22C 3/00 (2006.01)
B22C 9/02 (2006.01)
B22C 9/12 (2006.01)
B22C 19/00 (2006.01)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ОБМАЗЫВАЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ КИСЛОТУ, В ЛИТЕЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(31) 10 2017 100 110.7; 10 2017 107 655.7

(32) 2017.01.04; 2017.04.10

(33) DE

(43) 2019.11.29

(86) PCT/EP2017/083766

(87) WO 2018/127415 2018.07.12

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС
ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)**

(56) JP-A-S5519415
DE-A1-10201115025
CN-A-105537514

(72) Изобретатель:
**Андертен Сабрина Мария, Зеегер
Клаус, Лустиг Кристиан (DE),
Фелтрин Паоло Адриано (IT)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение описывает применение обмазывающей композиции, содержащей водную фазу со значением pH не более 5 и один или несколько огнеупорных материалов, в литейной промышленности, а также обмазанные, связанные жидким стеклом литейные формованные изделия, в частности литейные формы и/или литейные стержни, которые содержат такую обмазочную композицию. Кроме того, изобретение описывает способ получения обмазанного, связанного жидким стеклом литейного формованного изделия. Изобретение описывает также набор, содержащий наряду с прочим вышеуказанную обмазочную композицию, содержащую водный раствор кислоты и один или несколько огнеупорных материалов.

B1**038380****038380****B1**

Изобретение относится к применению обмазочной композиции, в частности, содержащей водную фазу со значением pH не выше 5 и один или несколько огнеупорных материалов, в литейном производстве, а также к обмазанным, связанным жидким стеклом литейным формованным изделиям, в частности литейным формам и/или литейным стержням, которые содержат обмазочную композицию согласно изобретению. Кроме того, изобретение относится к способу получения обмазанного, связанного жидким стеклом литейного формованного изделия (формы или стержня). Изобретение относится также к набору, содержащему среди прочего обмазочную композицию, применяющуюся согласно изобретению. Изобретение определено в приложенной формуле.

Литье во временные формы является широко распространенным способом получения деталей по форме, близкой к окончательной, в частности при литье металлов. После литья форму разрушают и извлекают отливку. Формы представляют собой негативы, они содержат заливаемую полость, которая дает изготавливаемую отливку. Внутренние контуры будущей отливки могут быть образованы стержнями. При изготовлении формы полость в формовочном материале может быть образована с помощью модели отливаемой заготовки. Стержни чаще всего образуют в отдельных стержневых ящиках.

Для литейных форм (для целей настоящего изобретения называемых также "формами") и литейных стержней (для целей настоящего изобретения называемых также "стержнями") в качестве основных формовочных материалов используются преимущественно огнеупорные зернистые материалы, как, например, промытый и классифицированный кварцевый песок. Другими подходящими и известными основными формовочными материалами являются, например, цирконовые пески, хромитовые пески, шамот, оливиновые пески, пески, содержащие полевого шпат, и андалузитовые пески.

Основной формовочный материал может также быть смесью разных вышеназванных или других предпочтительных основных формовочных материалов. Огнеупорный основной формовочный материал предпочтительно находится в сыпучей форме, чтобы его можно было загрузить в подходящую полость и в ней уплотнить. Основной формовочный материал или соответствующая смесь формовочных материалов (формовочная смесь) уплотняют, чтобы повысить прочность литейной формы. Для получения литейных форм основные формовочные материалы связывают неорганическими или органическими связующими формовочных материалов (связующие). Благодаря связующему формовочного материала создается прочное сцепление между частицами формовочного материала, так что литейная форма получает требуемую механическую стабильность. В промышленной практике получение форм и стержней осуществляется регулярно и преимущественно в пескоструйных машинах или формовочных машинах, в которых происходит уплотнение дисперсных компонентов и отверждение связующего; в контексте настоящего изобретения это применимо также к использующимся формам и стержням.

Для получения литейных форм можно использовать как органические, так и неорганические связующие формовочного материала, отверждение которых можно осуществить холодным или горячим способом. При этом холодным способом специалисты называют способ, который осуществляется в основном при комнатной температуре без нагревания литейной формы. При этом отверждение осуществляется чаще всего путем химической реакции, которая инициируется, например, тем, что после формования через отверждающуюся формовочную смесь, которая содержит основной формовочный материал и связующее формовочного материала, пропускается газ в качестве катализатора. При горячем способе формовочную смесь после формования нагревают до достаточно высокой температуры, чтобы, например, удалить растворитель, содержащийся в связующем формовочного материала, и/или чтобы инициировать химическую реакцию, в результате которой связующее формовочного материала отверждается, например путем сшивки.

Независимо от механизма отверждения общим для всех органических связующих формовочного материала является то, что они при заполнении литейной формы жидким металлом подвержены термическому разложению и при этом могут выделять вредные вещества, такие, например, как бензол, толуол, ксилол, фенол, формальдегид и другие, частично неидентифицируемые продукты термолитического разложения. Хотя различные меры позволили минимизировать эти выделения, в настоящее время в случае органических связующих формовочного материала их невозможно полностью избежать.

Чтобы минимизировать или избежать выделения продуктов разложения в процессе литья, можно использовать связующие формовочного материала, которые базируются на неорганических материалах и в крайнем случае содержат очень малую долю органических соединений. Такие связующие системы для формовочных материалов уже давно известны, например, из документов GB 782205 A, US 6972059 B1, US 5582232 A, US 5474606 A и US 7022178.

Далее выражение "неорганическое связующее формовочного материала" используется для обозначения связующего формовочного материала, которое преимущественно, предпочтительно более чем на 95 вес.%, предпочтительно более чем на 99 вес.%, в высшей степени предпочтительно полностью состоит из воды и неорганических материалов, так что доля органических соединений в таком неорганическом связующем формовочного материала предпочтительно составляет менее 5 вес.%, предпочтительно менее 1 вес.% и в высшей степени предпочтительно равна 0 вес.%.

Выражение "неорганически связанный" в рамках настоящего текста означает, что форма или стержень были связаны неорганическим связующим формовочного материала (как оно определено выше).

Особое значение в качестве компонента неорганического связующего формовочного материала занимает щелочное жидкое стекло. Щелочным жидким стеклом называют застывшие из расплава стеклообразные, т.е. аморфные, водорастворимые силикаты натрия, калия и лития их смеси, а также соответствующие водные растворы. Ниже термином "жидкое стекло" обозначаются такие аморфные водорастворимые силикаты натрия, калия и/или лития, и/или их водные растворы, и/или смеси вышеуказанных силикатов, и/или их растворы, которые имеют молярный модуль (молярное отношение) SiO_2 к M_2O в интервале от 1,6 до 4,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5, причем M_2O означает полное количество оксидов лития, натрия и калия. Выражение "связанный жидким стеклом" означает, что литейное формованное изделие, в частности форма или стержень, было получено или может быть получено с использованием связующее формовочного материала, которое содержит жидкое стекло или состоит из жидкого стекла. Например, в публикации US 7770629 B2 предлагается формовочная смесь, которая помимо огнеупорного основного формовочного материала содержит связующее формовочного материала на основе жидкого стекла и гранулированный оксид металла, причем в качестве гранулированного оксида металла предпочтительно используется осажденный диоксид кремния или пирогенный диоксид кремния.

Однако неорганические связующие формовочного материала имеют также недостатки по сравнению с органическими связующими формовочного материала. Например, литейные формы или стержни, изготовленные с известными неорганическими связующими формовочного материала, имеют сравнительно низкую или более низкую стойкость к влажности воздуха или к воде или водной влаге. В результате, например, хранение таких литейных форм или стержней в течение длительного времени, как это принято с органическими связующими формовочного материала, не представляется надежным.

Обычно, в частности, при разливке чугуна и стали поверхности литейных формованных изделий, в частности форм и стержней, снабжают покрытием, называемым "обмазкой", в частности поверхности, контактирующие с разливаемым металлом. При этом обмазки образуют граничный или барьерный слой между формой/стержнем и металлом, в том числе для целенаправленного подавления механизмов образования дефектов на этих местах или для использования металлургических эффектов. Вообще говоря, обмазки в литейном производстве должны прежде всего выполнять следующие, известные специалисту функции:

- улучшение гладкости поверхности отливки;
- по возможности полное отделение жидкого металла от формы, соответственно стержня;
- предотвращение химических реакций между компонентами формы/стержня и расплавом, тем самым облегчая разделение между формой/стержнем и отливкой; и/или
- предотвращение поверхностных дефектов отливки, таких, например, как газовые пузырьки, изъязвления, просечки и/или выбоины.

Как правило, вышеуказанные, а также в известных случаях дополнительные функции устанавливаются и оптимизируются или подбираются к предполагаемой цели, путем точного подбора состава обмазки или обмазочной композиции, наносимой на форму или стержень.

Обмазочные композиции для применения в литейном производстве содержат в основном следующие компоненты или состоят из них: (i) один или несколько тонкозернистых огнеупорных материалов, т.е. тонкозернистые неорганические материалы от огнеупорных до высокоогнеупорных; (ii) жидкостеноситель, содержащий одно или несколько соединений (вода, спирт и т.д.); а также (iii) в качестве дополнительных компонентов, например, одно или несколько связующих для обмазки (далее называемых кратко "связующими"), и/или биоциды, и/или смачиватели, и/или реологические добавки. Таким образом, готовые к применению обмазочные композиции для покрытия форм и стержней чаще всего представляют собой суспензии тонкозернистых неорганических материалов от огнеупорных до высокоогнеупорных (огнеупорные материалы) в жидкости-носителе, например водной (т.е. содержащей воду) жидкости-носителе или неводной (т.е. совсем не содержащей воды) жидкости-носителе; детали относительно жидкости-носителя приводятся ниже.

Обмазка или обмазочная композиция наносится подходящим способом нанесения, например распылением, окунанием, струйным обливом или нанесением кистью на внутренний контур литейной формы или на стержень, и там сушится, так что образуется обмазочное покрытие или обмазочная пленка. Сушка обмазочного покрытия может быть реализована путем подвода тепла или лучистой энергии, например, путем микроволнового облучения, или путем сушки на воздухе в помещении. В случае обмазочных композиций, содержащих горючие соединения в жидкости-носителе, сушка может осуществляться путем сжигания этих соединений.

"Огнеупорными" в настоящем тексте называются в соответствии с обычными профессиональными соглашениями массы, материалы и минералы, которые, по меньшей мере, кратковременно могут выдерживать температурную нагрузку при литье или застывании расплава железа, чаще всего чугуна. Под "высокоогнеупорными" понимаются массы, материалы и минералы, которые могут короткое время выдерживать температуру разливки стальной плавки. Температуры, которые могут встречаться при разливке стальной плавки, лежат намного выше, чем температуры, которые могут встречаться при разливке жидкого железа или чугуна. Огнеупорные массы, материалы и минералы (огнеупорные материалы) и высокоогнеупорные массы, материалы и минералы известны специалисту, например, из стандарта DIN

51060:2000-06.

В качестве огнеупорных материалов в обмазочных композициях обычно используются минеральные оксиды, силикаты или глинистые минералы. Примерами подходящих для настоящего изобретения огнеупорных материалов являются кварц (диоксид кремния), оксид алюминия, диоксид циркония, силикаты алюминия, слоистые силикаты, силикаты циркония, оливин, тальк, слюда, графит, кокс, полевошпат, диатомит, каолины, обожженные каолины, метакаолинит, оксид железа, хромит и боксит, которые могут использоваться по отдельности или в любых комбинациях друг с другом. Наряду с прочим, огнеупорный материал служит для того, чтобы закрыть поры в литейной форме или стержне от проникновения жидкого металла. Кроме того, благодаря огнеупорному материалу достигается теплоизоляция между литейной формой или стержнем и жидким металлом. Огнеупорный материал чаще всего предоставляется в форме порошка. Если не указано иное, порошкообразные огнеупорные материалы имеют средний размер зерна (предпочтительно измеренный светорассеянием согласно ISO 13320:2009-10) в диапазоне от 0,1 до 500 мкм, предпочтительно от 1 до 200 мкм. В частности, в качестве огнеупорных материалов подходят материалы, которые имеют температуру плавления по меньшей мере на 200°C выше температуры используемого расплавленного металла и/или которые не вступают в реакцию с расплавленным металлом.

Огнеупорные материалы обычно диспергированы в жидкости-носителе. Жидкость-носитель представляет собой обмазочную композицию или составную часть обмазочной композиции, которая предпочтительно является жидкой в нормальных условиях (20°C и 1013,25 гПа) и/или которая испаряется при 160°C и нормальном давлении (1013,25 гПа). Предпочтительные жидкости-носители, которые также подходят в рамках настоящего изобретения, выбраны из группы, состоящей из воды и органических жидкостей-носителей, а также их смесей друг с другом и/или с другими компонентами. Подходящие органические жидкости-носители предпочтительно представляют собой спирты, в том числе многоатомные спирты и простые полиэфиры спиртов. Предпочтительными спиртами являются этанол, н-пропанол, изопропанол (2-пропанол), н-бутанол и гликоль. Часто в качестве жидкости-носителя предпочтительны также вода и водные смеси (также водные растворы).

Связующее для обмазки (связующее) служит прежде всего для фиксации содержащихся в обмазочной композиции огнеупорных материалов на формовочном материале. Примерами связующих, подходящих в рамках настоящего изобретения, являются синтетические смолы (органические полимеры) или дисперсии синтетических смол, таких как поливиниловые спирты, полиакрилаты, поливинилацетаты и/или соответствующие сополимеры вышеуказанных полимеров. Предпочтительны поливиниловые спирты. В качестве связующего подходят также природные смолы, декстрины, крахмалы и пептиды.

Биоциды предотвращают заражение бактериями. Примерами биоцидов, подходящих в рамках настоящего изобретения, являются формальдегид, 2-метил-4-изотиазолин-3-он (MIT), 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он (CIT) и 1,2-бензизотиазолин-3-он (BIT). Биоциды, предпочтительно указанные отдельные биоциды, обычно используются в общем количестве от 10 до 1000 ppm, предпочтительно от 50 до 500 ppm в расчете на полную массу готовой к применению обмазочной композиции (которая предназначена для непосредственного нанесения на литейную форму или стержень).

Реологические добавки (загустители) используются для установки текучести обмазки, желаемой при обработке. В рамках настоящего изобретения подходящими неорганическими загустителями являются, например, набухающие глины, как, например, бентонит натрия или аттапульгит (пальгорскит). В качестве подходящих в рамках настоящего изобретения органических загустителей можно назвать, например, набухающие полимеры, такие как производные целлюлозы, в частности карбоксиметил-, метил-, этил-, гидроксипропил-, и гидроксипропилцеллюлоза, растительные слизи, поливинилпирролидон, пектин, желатин, агар-агар, полипептиды и/или альгинаты. Вышеуказанные реологические добавки или загустители являются предпочтительными компонентами обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению.

В частности, в случае водных (т.е. содержащих воду в качестве жидкости-носителя или компонента жидкости-носителя) обмазочных композиций можно дополнительно использовать смачиватель, чтобы достичь лучшего смачивания формовочного материала. Специалисту известны ионные и неионные смачиватели. Например, в качестве ионного смачивателя используются диоктилсульфосукцинаты, а в качестве неионного смачивателя - алкиндиолы или этоксилированные алкиндиолы. Вышеуказанные смачиватели также являются предпочтительными ингредиентами водной обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению.

Кроме того, обмазочная композиция может содержать пеногасители, пигменты и/или красители. В качестве пеногасителей можно использовать, например, силиконовое или минеральное масло. Примерами пигментов являются красный и желтый оксид железа и графит. Примерами красителей являются коммерчески доступные красители, известные специалисту. Вышеупомянутые пеногасители, пигменты и/или красители также являются предпочтительными ингредиентами обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению.

Чтобы удовлетворить растущие требования в области охраны окружающей среды и снижения загрязняющих выбросов, в будущем в области разлива чугуна и стали при изготовлении форм и стержней также все большее значение должны приобретать неорганические связующие формовочного материала, в

частности содержащие жидкое стекло. Чтобы достичь желательного или требуемого качества отливки, чаще всего необходимо или предпочтительно, как указано выше, покрывать неорганически связанные формы и стержни обмазкой. Поэтому в контексте защиты окружающей среды и снижения выбросов при выборе обмазки желательно по возможности избегать использования органических жидкостей-носителей и предпочтительно использовать обмазки на водной основе, т.е. обмазки с водой как единственной жидкостью-носителем или как, по меньшей мере, преобладающей частью жидкости-носителя.

Однако, как указывалось выше, литейные формованные изделия, в частности формы и стержни, которые были получены с неорганическими связующими формовочного материала, в частности со связующими, содержащими жидкое стекло, имеют более низкую стойкость к воздействию воды или влаги. Таким образом, вода, содержащаяся в обмазочных композициях на водной основе, может повредить обработанные (обмазанные) ими неорганически связанные формы и стержни. Из-за этого может, в частности, снизиться прочность обмазанных форм и стержней, что невыгодно. До сих пор эта известная в литейном производстве особая проблема (см., например, WO 00/05010 A1) с применяющимися до настоящего времени мерками, в том числе, например, особенно интенсивное отверждение форм и стержней, трудоемкий процесс сушки нанесенной обмазки или подбор формовочной смеси, могла быть решена лишь в недостаточной степени.

В документе WO 00/05010 указано, что покрытие на водной основе может быть нанесено, в частности, на обработанные диоксидом углерода и связанные силикатом натрия стержни и формы, если используемая композиция для покрытия содержит растворимые в воде или смешивающиеся с водой особые добавки, такие как сложные эфиры многоатомных спиртов, карбонаты, сложные эфиры или лактоны. Отдельные компоненты композиции для покрытия предпочтительно смешиваются друг с другом лишь непосредственно перед процессом нанесения покрытия.

В документе WO 2013/044904 A1 указано, что благодаря комбинации некоторых глин как компонентов водосодержащей обмазки можно получать обмазки с необычно высоким содержанием твердых веществ, но вязкость которых, тем не менее, сопоставима с коммерчески доступными, готовыми к применению обмазками, при этом качество покрытых этими обмазками стержней и форм, связанных неорганическими связующими формовочного материала, можно повысить.

В документах DE 10201115025 A1 и WO 2013/050022 A2 указывается, что при добавлении определенных солей в определенном диапазоне концентраций в водную обмазочную композицию улучшается качество обмазанных неорганических стержней и форм, в частности можно повысить их стабильность при хранении. Под солями имеются в виду соли магния и/или марганца, в частности их сульфаты и хлориды.

Документы DE 10201115024 A1 и WO 2013/050023 A2 указывают, что при добавлении определенных добавок в водную обмазочную композицию улучшается качество обмазанных неорганических стержней и форм, в частности можно повысить их стабильность при хранении. В качестве добавочного компонента обмазочной композиции используются сложные эфиры муравьиной кислоты (метановой кислоты), причем длина цепочки спирта или смеси спиртов, использующихся при этерификации, в среднем составляет, в частности, меньше шести и особенно предпочтительно меньше трех атомов углерода.

Документ DE 2730753 A1 описывает массу для покрытия форм, которые применяются при обработке расплавленных металлов, и формы, которые покрывают этой массой. Указанная масса может содержать, например, муравьиную кислоту или ее соли.

Документ DE 102006040385 A1 описывает термостабильные BN-антиадгезионные слои для извлечения изделия из формы на основе керамических и стеклообразных связующих, однако в этом документе не описано их использование для неорганически связанных форм или стержней (на основе соответствующих основных формовочных материалов) для применения в литейном производстве.

Немецкое ведомство по патентам и товарным знакам выявило следующие документы, отражающие уровень техники для заявки, приоритетной по отношению к настоящей заявке: DE 102006040385 A1, DE 102006002246 A1 и DE 102005041863 A1.

Однако, как показали собственные исследования, вышеуказанные проблемы, даже с методами, раскрытыми в указанном уровне техники, по-прежнему являются актуальными.

Таким образом, исходя из уровня техники, существует потребность в еще более усовершенствованных обмазочных композициях для применения в литейном производстве, которые должны иметь или позволять достичь одно или несколько, предпочтительно все из следующих предпочтительных свойств:

прочность получаемых с их использованием обмазанных форм и/или стержней должна быть повышена по сравнению с прочностью форм и/или стержней, обмазанных известными водосодержащими обмазками или обмазочными композициями, в частности, если формы и стержни были получены с неорганическими связующими формовочного материала, в частности со связующими, содержащими жидкое стекло;

стабильность при хранении, а также стойкость к влажности воздуха получаемых с их использованием обмазанных форм и/или стержней должна быть выше, чем у форм и/или стержней, обмазанных известными водосодержащими обмазками или обмазочными композициями;

стабильность при хранении самой обмазочной композиции не должна существенно снижаться или

даже должна увеличиваться по сравнению со стабильностью известных водосодержащих обмазочных композиций;

нанесение обмазочной композиции на горячие формы и/или стержни (т.е., в частности, на формы и/или стержни, которые имеют температуры выше 50°C, предпочтительно температуры в диапазоне от 50 до 100°C) должно стать возможным или по меньшей мере улучшаться;

получаемые в результате обмазанные формы и стержни должны обеспечивать высокое качество отливки и гладкость поверхности отливки, предпочтительно при пониженном количестве дефектов, особенно предпочтительно без дефектов;

использование неорганически связанных, в частности связанных жидким стеклом литейных формованных изделий, в частности форм и/или стержней, должно стать возможным также для разлива чугуна и/или стали, или должны быть расширены возможности их использования для этих целей.

В широком смысле задачей настоящего изобретения является разработать обмазочную композицию для применения в литейном производстве, которая имеет или обеспечивает одно, или несколько, или все из вышеуказанных свойств.

При этом основной задачей настоящего изобретения было сделать возможным применение в литейном производстве обмазочной композиции, которую можно использовать на неорганически связанных, в частности связанных жидким стеклом, литейных формованных изделиях, предпочтительно на формах и/или стержнях, без отрицательного влияния на их свойства, в частности их прочность.

Следующей задачей настоящего изобретения было разработать обмазанные, неорганически связанные литейные формованные изделия, в частности литейные формы и/или литейные стержни, которые содержат обмазочную композицию согласно изобретению.

Следующая задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы предложить соответствующий способ получения неорганически связанного литейного формованного изделия, покрытого водосодержащей обмазкой.

Кроме того, задачей настоящего изобретения было разработать набор, содержащий, наряду с прочим, обмазочную композицию согласно изобретению.

Изобретение более подробно определено или описано в прилагаемой формуле изобретения. Особые и/или предпочтительные варианты осуществления изобретения более подробно описаны ниже. Если не указано иное, предпочтительные аспекты или варианты осуществления изобретения могут комбинироваться с другими аспектами или вариантами осуществления изобретения, в частности с другими предпочтительными аспектами или вариантами осуществления. Комбинация соответствующих предпочтительных аспектов или вариантов осуществления друг с другом снова приводит к предпочтительным аспектам или вариантам осуществления изобретения. Варианты осуществления, аспекты или свойства, которые в связи с настоящим изобретением описаны или указаны как предпочтительные для обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению, применимы соответственно или по смыслу также для способа по изобретению, для форм или стержней, обмазанных согласно изобретению, и для набора согласно изобретению.

Когда далее описываются обмазочные композиции, применяющиеся согласно изобретению, способ по изобретению, обмазанные формы или стержни по изобретению, а также наборы по изобретению, которые "содержат" или "включают" более конкретные варианты осуществления, компоненты или признаки, считается, что тем самым описаны понимаемые в более узком смысле соответствующие варианты указанных применений, способов, обмазанных формы или стержней, а также наборов, которые "состоят" из этих конкретных вариантов осуществления, компонентов или отличительных признаков.

Согласно изобретению, основная задача и другие указанные выше аспекты общей задачи решены посредством применения обмазочной композиции, содержащей:

(а) один или несколько огнеупорных материалов; и

(b) водную фазу со значением pH не более 5, предпочтительно не более 4, для получения покрытия на связанной жидким стеклом форме или связанном жидким стеклом стержне, для применения в литейном производстве, причем связанная жидким стеклом форма или связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния.

В связанной жидким стеклом форме или связанном жидким стеклом стержне обычно помимо дисперсного аморфного диоксида кремния присутствуют в больших количествах обычные основные формовочные материалы. Относительно выбора предпочтительных основных формовочных материалов см. выше.

В качестве огнеупорных материалов в обмазывающей композиции (см. компонент (а)) предпочтительно используется одно или несколько веществ, выбранных из группы, состоящей из кварца, оксида алюминия, диоксида циркония, силикатов алюминия, слоистых силикатов, силикатов циркония, оливина, талька, слюды, графита, кокса, полевого шпата, диатомита, каолинов, обожженных каолинов, метакаолинита, оксида железа и боксита.

Для целей настоящего изобретения значение pH в обмазочной композиции всегда определяется из суспензии, предпочтительно по стандартному методу DIN 19260:2012-10.

Литейные формованные изделия, которые могут быть покрыты (обмазаны) обмазочной композици-

ей согласно изобретению, могут быть получены любым известным способом, например пескоструйными методами, засыпкой или с использованием технологии 3D-печати.

Не гарантируя правильность, можно предположить, что хотя при соответствующем использовании водной обмазочной композиции по изобретению присутствие воды в обмазочной композиции будет влиять на структуры связей в каркасе щелочного силиката связанного жидким стеклом, обмазанного литейного формованного изделия (формы или стержня), связанного жидким стеклом, результатом чего может быть временное ослабление связующей структуры, но благодаря позднейшей химической реакции, например кислотно-щелочной реакции, она снова усилится, в результате чего достигается повышенная прочность такого обмазанного, связанного жидким стеклом литейного формованного изделия по сравнению с уровнем техники.

Предпочтительным является применение согласно изобретению, при котором покрытая, связанная жидким стеклом форма или покрытый, связанный жидким стеклом стержень имеет по сравнению с покрытой, связанной жидким стеклом сравнительной формой или покрытым, связанным жидким стеклом сравнительным стержнем, для получения которых при в остальном идентичных условиях использовалась сравнительная обмазывающая композиция, которая была получена из обмазывающей композиции путем добавления гидроксида натрия до достижения pH 7, прочность на изгиб, меньше снижающуюся при сушке. Технически особенно значимыми являются в промышленной практике именно такие "кислые" обмазывающие композиции (т.е. содержащие водную фазу с pH не выше 5, предпочтительно не выше 4), их "щелочные" эквиваленты (pH 7 или выше) ведут к покрытым, связанным жидким стеклом формам или стержням, которые при сушке демонстрируют значительное снижение прочности на изгиб.

Предпочтительным также является применение согласно изобретению, в котором покрытая, связанная жидким стеклом форма или покрытый, связанный жидким стеклом стержень обладает по сравнению с покрытой, связанной жидким стеклом сравнительной формой или покрытым, связанным жидким стеклом сравнительным стержнем, для получения которых при в остальном идентичных условиях использовалась сравнительная обмазывающая композиция, которая была получена из обмазывающей композиции путем добавления гидроксида натрия до достижения pH 7, более высокой стабильностью при хранении.

В рамках применения обмазывающей композиции в соответствии с изобретением связанная жидким стеклом форма или связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния.

Выражение "дисперсный аморфный диоксид кремния" в контексте настоящего изобретения обозначает гранулированный синтетический диоксид кремния, предпочтительно осажденную кремниевую кислоту и/или пирогенные кремниевые кислоты. Предпочтительно использовать пирогенные кремниевые кислоты.

Осажденные кремниевые кислоты сами по себе известны и могут быть получены, например, известным способом по реакции водного раствора силиката щелочного металла с неорганическими кислотами: образующийся при этом осадок затем отделяют, сушат и при необходимости размалывают. Пирогенные кремниевые кислоты также сами по себе известны, они могут быть с успехом получены известным способом при высоких температурах путем коагуляции из газовой фазы. Получение пирогенных кремниевых кислот можно осуществить, например, путем гидролиза четыреххлористого кремния в пламени или для целей настоящего изобретения предпочтительно в электродуговой печи путем восстановления кварцевого песка коксом или антрацитом до газообразного монооксида кремния с последующим окислением до диоксида кремния. Следующая, предпочтительная согласно изобретению, форма аморфного дисперсного диоксида кремния образуется при получении диоксида циркония. Следующей известной возможностью получения дисперсного аморфного диоксида кремния является распыление расплава диоксида кремния, при этом первичные частицы аморфного диоксида кремния, как и в других предпочтительных способах получения, получают не в процессе размала.

Первичные частицы аморфного диоксида кремния ("первичные частицы") после вышеописанного процесса получения часто являются агрегированными, т.е. находятся в виде агрегатов первичных частиц. Форма первичных частиц дисперсного аморфного диоксида кремния предпочтительно является сферической. Сферическое состояние первичных частиц можно установить, например, с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Предпочтительно, первичные частицы дисперсного аморфного диоксида кремния являются сферическими и имеют степень сферичности, определенную путем оценки двумерных микроснимков (предпочтительно СЭМ-снимков), 0,9 или больше.

Связанные жидким стеклом формы и стержни, в том числе те, которые содержат дисперсный аморфный диоксид кремния (наряду с обычными основными формовочными материалами) и их получение известны, например, из документов WO 2006/024540 и WO 2009/056320. Вышеуказанные, известные формы и стержни подходят для целей настоящего изобретения.

В одном варианте осуществления также предпочтительным является применение, согласно изобретению или предпочтительное согласно изобретению, обмазывающей композиции, в которой водная фаза (b) содержит (b1) воду и (b2) одну или несколько кислот, предпочтительно с $pK_a < 5$, предпочтительно с $pK_a < 4$,

причем отношение массы компонента (b1) к массе компонента (b2) предпочтительно находится в диапазоне от 10:1 до 200:1, особенно предпочтительно от 10:1 до 100:1.

Указанные одна или несколько кислот при получении обмазывающей композиции, применяющейся согласно изобретению, могут смешиваться в обычной форме, т.е. твердыми или жидкими и при необходимости разбавленными, предпочтительно разбавленными водой, с другим компонентами обмазывающей композиции (т.е., в частности, с огнеупорными материалами, соответствующими компоненту (a), водой, соответствующей компоненту (b1)), чтобы установить или достичь желаемого значения pH.

Предпочтительно, указанное предпочтительное отношение массы компонентов (b1) и (b2) справедливо, если одна или несколько кислот компонента (b2) выбраны из группы органических кислот, какие более подробно описаны ниже; при этом масса компонента (b2) относится всегда к полной массе чистой (т.е. без приставших частиц или кристаллизационной воды и т.д.) органической кислоты или органических кислот. Если кислота имеет несколько значений pKa (например, лимонная кислота), для целей настоящего изобретения имеется в виду самое низкое (первое) значение pKa.

В следующем варианте осуществления применения, согласно изобретению или предпочтительного согласно изобретению, обмазывающей композиции отношение массы компонента (b1) к полной массе водной фазы (b) предпочтительно превышает 50%, предпочтительно больше 70%, особенно предпочтительно больше 90%.

В следующем предпочтительном варианте осуществления применения, согласно изобретению или предпочтительного согласно изобретению, обмазывающей композиции водная фаза предпочтительно имеет pH не выше 4.

Обычно предпочтительным является применение согласно изобретению, в котором два или более из предпочтительных вариантов осуществления реализуются одновременно.

Вообще говоря, особенно предпочтительные комбинации предпочтительных параметров, свойств и компонентов изобретения выявляются из прилагаемой формулы изобретения.

Одним особенно предпочтительным вариантом является применение, согласно изобретению или предпочтительное согласно изобретению, обмазывающей композиции, в которой компонент (b2) содержит одну или несколько кислот, выбранных из группы неорганических и органических кислот. При этом указанные органические кислоты выбраны из группы, состоящей из одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, предпочтительно одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, твердых при 25°C и 1013 мбар (1013 гПа). Особенно предпочтительно органические кислоты выбраны из группы, состоящей из лимонной кислоты и щавелевой кислоты. Указанные неорганические кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты, фосфорной кислоты и кислых фосфатов, например фосфата алюминия, особенно предпочтительно из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты.

Предпочтительным является использование в компоненте (b2) или в качестве компонента (b2) органических кислот в комбинации с одной или несколькими неорганическими кислотами. Особенно предпочтительно использование органических кислот в или в качестве компонента (b2).

В вышеуказанных предпочтительных вариантах применения обмазывающей композиции в соответствии с изобретением отношение полной массы неорганических или органических кислот компонента (b2) к полной массе обмазывающей композиции предпочтительно составляет от 0,1 до 10% (т.е. в интервале от 0,1 до 10 вес.%), более предпочтительно от 0,5 до 5% (т.е. от 0,5 до 5 вес.%), еще более предпочтительно от 1 до 5% (т.е. от 1 до 5 вес.%), особенно предпочтительно от 1 до 3,5% (т.е. от 1 до 3,5 вес.%) и в высшей степени предпочтительно от 2,5 до 3,5% (т.е. от 2,5 до 3,5 вес.%).

Далее, особенно предпочтительным является применение обмазывающей композиции в соответствии с изобретением, предпочтительно применение, определенное как предпочтительное согласно изобретению, при котором компонент (a) содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно дисперсный аморфный диоксид кремния, первичные частицы которого: (i) являются сферическими и/или (ii) имеют значение D90, определенное лазерной дифракцией, <10 мкм, предпочтительно < 1 мкм, особенно предпочтительно дисперсный аморфный диоксид кремния, который в качестве вторичного компонента содержит (i) диоксид циркония, и/или (ii) углерод, и/или (iii) кислоту Льюиса, в высшей степени предпочтительно диоксид циркония. Предпочтительным является применение обмазочной композиции в соответствии с изобретением, в которой первичные частицы дисперсного аморфного диоксида кремния компонента (a): (i) являются сферическими и/или (ii) имеют значение D90, определенное лазерной дифракцией, <10 мкм, предпочтительно <1 мкм. Предпочтительно, первичные частицы дисперсного аморфного диоксида кремния компонента (a) являются сферическими и имеют степень сферичности, определенную путем оценки двумерных микроснимков, 0,9 или больше. Имеющиеся в продаже современные электронно-микроскопические или световые микроскопические системы позволяют проводить анализ цифровых изображений и, тем самым, удобно определять форму частиц. Анализ цифровых изображений является предпочтительным для исследований сферичности.

Кроме того, особенно предпочтительным является применение обмазывающей композиции в соответствии с изобретением, предпочтительно применение, определенное как предпочтительное согласно изобретению, при котором компонент (a) содержит одно или несколько веществ, выбранных из группы,

состоящей из кварца, оксида алюминия, диоксида циркония, силикатов алюминия, слоистых силикатов, силикатов циркония, оливина, талька, слюды, графита, кокса, полевого шпата, диатомита, каолинов, обожженных каолинов, метакаолинита, оксида железа и боксита.

Значение "D90" первичных частиц дисперсного аморфного диоксида кремния относится к их распределению по размерам. Распределение частиц по размерам определяют известным способом с помощью лазерной дифракции, предпочтительно стандартным способом в соответствии с DIN ISO 13320: 2009-10. При этом определенное значение D90 кумулятивной плотности распределения взвешенной по объему функции распределения по размерам указывает, что 90 об.% первичных частиц имеют размер, меньше или равный указанному значению (например, 10 мкм). Подходящими приборами для определения распределения частиц по размерам являются известные лазерные дифракционные устройства, например, типа Mastersizer 3000 от фирмы Malvern, Великобритания, предпочтительно типа Coulter LS 230 от Beckman Coulter, США, причем измерение предпочтительно проводится с помощью технологии "Polarization Intensity Differential Scattering" (PIDS, дифференциальное рассеяние интенсивности поляризации). Оценка сигналов рассеянного света в вышеупомянутых методах лазерной дифракции проводится предпочтительно в соответствии с теорией Ми, которая также учитывает характеристики преломления и поглощения первичных частиц.

Если первичные частицы дисперсного аморфного диоксида кремния присутствуют в виде агломератов, и/или агрегатов, и/или иным образом в виде комбинации множества первичных частиц, перед проведением определения распределения по размеру первичных частиц их предпочтительно механически или аналогичным образом разделяют известным способом, чтобы по возможности исключить искажение результатов.

Термин "вторичный компонент" в рамках настоящего изобретения означает, что дисперсный аморфный диоксид кремния в компоненте (а) содержит такие вторичные компоненты в малых количествах, которые присутствуют, например, как примеси или могут появиться в результате прилипания к частицам из предшествующих процессов получения и/или обработки дисперсного аморфного диоксида кремния. Указанные вторичные компоненты предпочтительно присутствуют в количестве не более 18 вес.% (или весовых частей), особенно предпочтительно в количестве не более 12 вес.%, в высшей степени предпочтительно в количестве не более 8 вес.%, в расчете на полную массу дисперсного аморфного диоксида кремния компонента (а).

Один из указанных вторичных компонентов в компоненте (а) может быть кислотой Льюиса. Однако может присутствовать также и несколько кислот Льюиса и/или их смеси. Под "кислотой Льюиса" в рамках настоящего изобретения понимается кислота в соответствии с концепцией, предложенной Г.Н. Льюисом, согласно которой кислота представляет собой акцептор электронной пары, т.е. молекулу или ион с не полностью заполненной электронной оболочкой, которая может принять электронную пару, предоставляемую основанием Льюиса, и образовывать при этом так называемый аддукт Льюиса. Кислота Льюиса является электрофильной, в то время как основание Льюиса является нуклеофильным. Таким образом, молекулы и ионы можно рассматривать как кислоты, хотя согласно классическим представлениям они не являются кислотами.

Помимо вышеуказанных компонентов, применяющихся в соответствии с изобретением, образующие композиции могут также содержать дополнительные компоненты, например сложные эфиры, лактоны и/или ангидридов кислоты, например метилформиат, этилформиат, пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, диацетин, триацетин, известные двухосновные сложные эфиры (смесь нескольких диметиловых эфиров дикарбоновых кислот, в частности глутаровой кислоты, янтарной кислоты и адипиновой кислоты), уксусный ангидрид, метилкарбонат и ϵ -капролактон.

В одном варианте предпочтительным является применение, согласно изобретению или предпочтительно согласно изобретению, образующей композиции, которая содержит один, или несколько, или все из следующих компонентов:

- один или несколько биоцидов;
- один или несколько смачивателей;
- одну или несколько реологических добавок; и
- одно или несколько связующих, предпочтительно поливиниловый спирт.

В качестве биоцидов подходят обычные биоциды, такие как противомикробные средства, в частности бактерициды, альгициды и/или фунгициды. Вышеуказанные биоциды можно использовать с успехом. Подходящими смачивателями предпочтительно являются указанные выше смачиватели. В качестве реологических добавок предпочтительными являются указанные выше реологические добавки. Подходящими связующими предпочтительно являются связующие, перечисленные выше. Особенно предпочтительным связующим является поливиниловый спирт.

В следующем варианте осуществления предпочтительным является применения образующей композиции в соответствии с изобретением, при котором образующая композиция имеет содержание твердых веществ менее 80 вес.%, предпочтительно менее 45 вес.%, в расчете на полную массу образующей композиции.

Обмазывающая композиция, применяющаяся в соответствии с изобретением, предпочтительно является готовой к применению, т.е. предназначенной для непосредственного нанесения на литейную форму или стержень. Однако применяющаяся в соответствии с изобретением обмазочная композиция может также присутствовать в виде концентрата, в таком случае ее следует разбавить перед нанесением на литейную форму или стержень, в частности, путем добавления воды или водной смеси. Если не указано или не определено иное, это справедливо для всех вариантов осуществления настоящего изобретения. В каждом случае специалист решает, готова ли обмазочная композиция к применению или еще должна быть разбавлена.

В следующем варианте осуществления особенно предпочтительным является применение, согласно изобретению или предпочтительное согласно изобретению, обмазывающей композиции, при котором обмазывающая композиция содержит одно или несколько связующих, предпочтительно содержащих поливиниловый спирт, в полном количестве не более 2 вес.%, предпочтительно в количестве от 0,05 до 0,80 вес.%, в расчете на полную массу обмазочной композиции.

Определение содержания твердого вещества в обмазочных композициях, применяющихся согласно изобретению, осуществляется в контексте настоящего изобретения предпочтительно в соответствии с памяткой Р79 Ассоциации немецких литейщиков в версии от марта 1976 года, пункт 6.

Согласно другому варианту осуществления особенно предпочтительным является применение, согласно изобретению или предпочтительное согласно изобретению, обмазывающей композиции, при котором нанесение обмазывающей композиции на связанную жидким стеклом форму или связанный жидким стеклом стержень проводится для применения при разливки жидкого металла с температурой $>900^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $>1250^{\circ}\text{C}$, предпочтительно для применения при разливке жидкого металла, содержащего чугун и/или сталь.

Кроме того, особенно предпочтительным является применение, согласно изобретению или предпочтительное согласно изобретению, обмазывающей композиции, при котором нанесение обмазочной композиции на связанную жидким стеклом форму или связанный жидким стеклом стержень проводится для применения при разливки чугуна или стали.

Согласно следующему варианту осуществления, особенно предпочтительным является применение, согласно изобретению или предпочтительное согласно изобретению, обмазывающей композиции, при котором нанесение обмазочной композиции на связанную жидким стеклом форму или связанный жидким стеклом стержень проводится при температуре связанного жидким стеклом стержня, соответственно связанной жидким стеклом формы, превышающей 50°C , предпочтительно $>70^{\circ}\text{C}$, особенно предпочтительно при температуре $<100^{\circ}\text{C}$. Неожиданно оказалось, что в этих условиях получают форму или стержень, являющиеся пригодными или остающимися пригодными в этих условиях для последующих этапов обработки или переработки.

Далее, объектом изобретения является применение кислоты для установления значения pH не выше 5, предпочтительно pH не выше 4, в водной фазе обмазывающей композиции для нанесения на связанную жидким стеклом форму или связанный жидким стеклом стержень. Вышеуказанная кислота предпочтительно выбрана из группы, состоящей из неорганических или органических кислот. При этом указанные органические кислоты выбраны из группы, состоящей из одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, предпочтительно одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, твердых при 25°C и 1013 мбар, особенно предпочтительно из лимонной кислоты и щавелевой кислоты. Неорганические кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты, фосфорной кислоты и кислых фосфатов, например фосфата алюминия, особенно предпочтительно из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты. В одном предпочтительном варианте вышеуказанного применения кислоты согласно изобретению связанная жидким стеклом форма или связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, причем кислота предпочтительно используется для установления значения pH не выше 4.

Объектом изобретения является также способ получения обмазанной, связанной жидким стеклом формы, предпочтительно формы с высокой стабильностью при хранении, или обмазанного, связанного жидким стеклом стержня, предпочтительно стержня с высокой стабильностью при хранении, для применения в литейном производстве, включающий следующие этапы:

- (1) предоставление или приготовление обмазочной композиции, определенной выше в контексте применения обмазывающей композиции в соответствии с изобретением;
- (2) предоставление или приготовление необмазанной, связанной жидким стеклом формы или необмазанного, связанного жидким стеклом стержня; и
- (3) нанесение предоставленной или приготовленной обмазочной композиции с этапа (1) на предоставленную или приготовленную на этапе (2) форму, соответственно на предоставленный или приготовленный стержень.

Обмазочную композицию, предоставленную или приготовленную на этапе (1) способа по изобретению, можно получить известными способами. Например, можно влить в резервуар воду в подходящем количестве и затем для получения обмазочной композиции добавить в этот резервуар другие компоненты в желаемом количестве при перемешивании подходящей мешалкой, такой как мешалка с высокими

сдвиговыми усилиями, например шестеренчатая мешалка или диссоolver. При необходимости компоненты перед или во время добавления можно известным образом перевести в раствор. Так, например, при необходимости можно одну или несколько реологических добавок перед или после добавления в резервуар с водой растворить самостоятельно или вместе с одним или несколькими огнеупорными материалами с использованием мешалки с большими сдвиговыми усилиями. Если один или несколько огнеупорных материалов переводятся в раствор отдельно от возможно добавляемых реологических добавок, их также можно растворить отдельно и добавить в резервуар с водой. Затем в резервуар с водой, возможно содержащий реологические добавки и/или огнеупорные материалы, можно, например, добавить в произвольной последовательности, предпочтительно при перемешивании, предпочтительно мешалкой с большими сдвиговыми усилиями, следующие компоненты обмазочной композиции, такие как одно или несколько связующих для обмазки, факультативно один или несколько биоцидов, факультативно один или несколько смачивателей, факультативно один или несколько пеногасителей, факультативно один или несколько пигментов и/или факультативно один или несколько красителей.

Обмазочная композиция, предоставленная или приготовленная на этапе (1) способа по изобретению, может быть готовой к применению для нанесения на литейное формованное изделие, т.е., например, находиться в концентрации, подходящей для применения в качестве погружной ванны для формы или стержня. Аналогично, вышеуказанная обмазочная композиция может быть также получена сначала известным способом в виде концентрата, который позднее, например, лишь незадолго до применения обмазочной композиции, разбавляется, например, путем дополнительного внесения воды, до готовой к применению концентрации (или консистенции), которая подходит для нанесения на формы и/или стержни. Когда в рамках настоящего изобретения указываются количества или отношения к обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению, то, если явно не указано иное, подразумевается готовая к применению обмазочная композиция (предназначенная для непосредственного нанесения на литейную форму или стержень). Не требуется смешивать друг с другом отдельные компоненты обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению, непосредственно перед собственно процессом нанесения на формы или стержни, напротив, смешивание можно осуществить намного раньше, так как стабильность при хранении обмазочной композиции, применяющейся согласно изобретению, является высокой.

Предоставленную или приготовленную на этапе (2) способа согласно изобретению необмазанную, связанную жидким стеклом форму или предоставленный или приготовленный необмазанный, связанный жидким стеклом стержень можно получить известным способом, например, как описано в документах WO 2006/024540 или WO 2009/056320.

Нанесение на этапе (3) обмазочной композиции, предоставленной или приготовленной на этапе (1), на форму, предоставленную или приготовленную на этапе (2), или стержень, предоставленный или приготовленный на этапе (2) способа по изобретению, можно осуществить известным образом, предпочтительно в соответствии со способами нанесения, указанными выше как подходящие, особенно предпочтительно путем окунания формы или стержня в приготовленную как погружная ванна обмазочную композицию, применяющуюся согласно изобретению.

Предпочтительным является вариант осуществления вышеуказанного способа согласно изобретению, в котором предоставленная или приготовленная форма или предоставленный или приготовленный необмазанный стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния.

В следующем предпочтительном варианте осуществления вышеуказанного способа согласно изобретению или предпочтительного согласно изобретению нанесение покрытия на стержень или форму проводится при температуре стержня или формы выше 50°C, предпочтительно >70°C, особенно предпочтительно при температуре <100°C.

Следующим объектом настоящего изобретения является также обмазанная форма или обмазанный стержень для применения в литейном производстве, содержащие:

(X) связанную жидким стеклом форму, соответственно связанный жидким стеклом стержень; и

(Y) покрытие, содержащее обмазывающую композицию, которая определена выше в контексте применения обмазывающей композиции в соответствии с изобретением.

В одном предпочтительном варианте осуществления этого последнего объекта изобретения обмазанная форма или обмазанный стержень могут быть получены способом, указанным выше как способ согласно изобретению или предпочтительный согласно изобретению

Предпочтительными являются такая описанная выше обмазанная форма согласно изобретению или такой описанный выше обмазанный стержень согласно изобретению, к которых связанная жидким стеклом форма и/или связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния.

Предпочтительно, вышеописанная форма по изобретению и/или вышеописанный стержень по изобретению применяются при разливке расплавленного металла с температурой >900°C, предпочтительно при разливке расплавленного металла, содержащего чугун и/или сталь, особенно предпочтительно при разливке расплавленного металла, содержащего чугун и/или сталь, с температурой >1250°C.

Объектом изобретения является также набор, содержащий в отдельных компонентах:

(U) обмазывающую композицию, содержащую:

(a) один или несколько огнеупорных материалов; и

(b) водную фазу со значением pH не более 5,
для получения покрытия на связанной жидким стеклом форме или связанном жидким стеклом стержне, для применения в литейном производстве;

(V) связующее, содержащее жидкое стекло; и

(W) дисперсный аморфный диоксид кремния.

В одном предпочтительном альтернативном варианте набор по изобретению в качестве компонента (U) содержит обмазывающую композицию, причем обмазывающая композиция такова, как определено в контексте применения обмазывающей композиции в соответствии с изобретением.

Было обнаружено, что применение в соответствии с изобретением вышеописанной обмазочной композиции имеет и/или в зависимости от рассматриваемого аспекта обеспечивает, в частности, следующие преимущества по сравнению с известными из уровня техники сопоставимыми или сопоставимо применяющимися обмазочными композициями:

улучшенная прочность получаемых с ней обмазанных, связанных жидким стеклом форм и/или стержней, предпочтительно связанных жидким стеклом форм и/или стержней, которые содержат дисперсный аморфный диоксид кремния;

улучшенная стабильность при хранении получаемых с ней обмазанных, связанных жидким стеклом форм и/или стержней, предпочтительно связанных жидким стеклом форм и/или стержней, которые содержат дисперсный аморфный диоксид кремния;

улучшенная стойкость к влажности воздуха получаемых с ней обмазанных, связанных жидким стеклом форм и/или стержней, предпочтительно связанных жидким стеклом форм и/или стержней, которые содержат дисперсный аморфный диоксид кремния;

улучшенная возможность нанесения на горячие формы и/или стержни (т.е. предпочтительно на такие формы и/или стержни, которые имеют температуры выше 50°C, предпочтительно в диапазоне от 50 до 100°C), предпочтительно на связанные жидким стеклом формы и/или стержни, в частности на связанные жидким стеклом формы и/или стержни, которые содержат дисперсный аморфный диоксид кремния; и/или

улучшенная возможность использования связанных жидким стеклом литейных формованных изделий, в частности форм и/или стержней, предпочтительно связанных жидким стеклом форм и/или стержней, которые содержат дисперсный аморфный диоксид кремния, для разлива чугуна и/или стали, благодаря применению в соответствии с изобретением описанных обмазочных композиций.

Эти преимущества справедливы *mutatis mutandis* для других аспектов настоящего изобретения.

Примеры

Приведенные ниже примеры предназначены для более подробного описания и пояснения изобретения, но не ограничивают его объем.

Пример 1. Получение обмазочных композиций.

Приведенные в табл. 1 обмазочные композиции согласно изобретению ("SZ1"), а также сравнительные обмазочные композиции не по изобретению ("SZ2" или "SZ3") получали известным образом путем смешения указанных компонентов друг с другом.

Для этого в химический стакан, который уже содержит необходимое количество воды (количество замеса в каждом случае составляло около 2 кг обмазочной композиции в виде концентрата, см. табл. 1), добавляли реологические добавки и огнеупорные материалы (слоистые силикаты, цирконовую муку, графит) и затем известным способом растворяли с помощью мешалки-растворителя с большими сдвиговыми усилиями в течение 3 мин. Затем добавляли следующие компоненты обмазочных композиций (см. табл. 1) в указанных пропорциях и перемешивали еще 2 мин с помощью мешалки-растворителя с большими сдвиговыми усилиями. В результате были получены разбавляемые концентраты обмазочных композиций, указанные в табл. 1.

Указание "помол DIN" в табл. 1 означает, что указанный компонент обмазочной композиции находится в размолотом состоянии, причем после просеивания образца этого компонента на сите для анализа с размером ячеек (в мкм), который соответствует указанному численному значению (например, "80" означает "сито для анализа с размером ячеек 80 мкм") (согласно DIN ISO 3310-1:2001-09) остается остаток от 1 до 10 вес.% от используемого количества образца.

Таблица 1. Обмазочные композиции согласно изобретению и не по изобретению
(полученные как разбавляемые "концентраты")

Обмазочные композиции: ("концентраты")	SZ1	SZ2	SZ3
Ингредиенты:	[вес. %]	[вес. %]	[вес. %]
вода	44,1	46,0	47,1
реологическая добавка	1,5	5,0	1,5
слоистый силикат (пирофиллит, помол DIN 140)	–	26,0	11,0
слоистый силикат (слюда помол DIN 160)	25,0	–	18,8
Цирконовая мука (силикат циркония, помол DIN 60)	14,0	9,0	10,0
графит (помол DIN 80)	11,0	8,0	11,0
поливинилацетат	–	0,9	–
биоцид (водный раствор бензизотиазолинона 10 вес. %)	0,3	0,3	0,3
модифицированный крахмал	–	0,3	–
поливиниловый спирт	0,4	–	0,4
оксид железа (желтый)	–	1,2	–
смачиватель	0,6	0,3	0,6
пеногаситель	0,1	–	0,1
пропиленкарбонат	–	3,0	–
дисперсный аморфный диоксид кремния	3,0	–	–
Итого:	100,0	100,0	100,0

Затем указанные выше в табл. 1 разбавляемые концентраты обмазочных композиций для получения обмазочных композиций, готовых к применению для предусмотренной здесь цели (для нанесения на формы или стержни путем окунания, предпочтительно в форме погружной ванны) разбавляли водой. Применяемое разбавление, а также другие свойства полученных в результате разбавления готовых к применению обмазочных композиций указаны ниже в табл. 1а.

Таблица 1а. Получение и свойства готовых к применению (для погружной ванны или бассейна) обмазочных композиций

Обмазочные композиции (готовые к применению для погружной ванны или бассейна):	SZ1	SZ2	SZ3
концентрат (согласно таблице 1), весовые части:	100,0	100,0	100,0
вода, весовые части	40,0	30,0	40,0
Свойства готовых к применению обмазочных композиций, полученных в результате вышеуказанного разбавления:			
Плотность [г/мл]	1,32	1,36	1,35
Время растекания [сек]	13,5	13,7	13,3
Значение pH	2,1	7,2	6,7

Как следует из табл. 1а, обмазочные композиции для предусмотренной здесь цели нанесения на образцы стержней посредством погружения или в погружной ванне, получали таким образом, что они обеспечивали хорошую сопоставимость: (i) их свойств при нанесении на образцы стержней, а также (ii) соответствующих полученных свойств обмазанных образцов стержней (были установлены максимально близкие плотности и времена растекания, однако обнаружено отклонение значения pH для обмазочной композиции SZ1 согласно изобретению по сравнению с обмазочными композициями SZ2 и SZ3 не по изобретению).

Указанные в табл. 1а плотности готовых к применению обмазочных композиций измеряли в соответствии со стандартным методом испытаний DIN EN ISO 2811-2: (способ А).

Указанные в табл. 1а времена растекания готовых к применению обмазочных композиций измеряли в соответствии со стандартным методом испытаний DIN 53211 (1974) путем определения с воронкой Форда 4.

Указанные в табл. 1а значения pH готовых к применению обмазочных композиций измеряли в соответствии со стандартным методом испытаний DIN 19260:2012-10 из суспензии.

Обмазочные композиции SZ1 и SZ3 содержали в качестве реологической добавки аттапульгит. Обмазочная композиция SZ2 является композицией типа, описанного в документе WO 00/05010.

Пример 2. Исследование размягчения литейных стержней.

Для определения размягчения литейных стержней (т.е. максимального падения прочности на изгиб) известным способом готовили образцы стержней (образцы для испытаний, указанные в табл. 4 как "стержневая система 1") в пескоструйной стержневой машине фирмы Multiserw (тип LUT, давление газации: 2 бара, время выстрела: 3,0 с; давление выстрела 4,0 бара). Через один час после получения стержней образцы стержней покрывали (обмазывали) вышеописанными готовыми к применению обмазочными композициями "SZ1", "SZ2" или "SZ3" (см. табл. 1а) при комнатной температуре (25°C) путем окунания (условия: погружение 1 с; выдерживание в обмазочной композиции 3 с, извлечение 1 с). Толщину влажного слоя обмазки при этом устанавливали на уровне примерно 250 мкм. Затем обмазанные образцы стержней сушили в указанных ниже условиях (1 ч при 120°C) в печи с циркуляцией воздуха и при этом измеряли изменение их прочности на изгиб в условиях сушки.

Обмазанные образцы стержней сушили в течение одного часа, причем их прочность на изгиб (в Н/см² в соответствии с определением, приведенным в памятке R202 Ассоциации немецких литейщиков, выпуск октябрь 1978) определяли в разные моменты времени во время сушки и затем еще раз через час после окончания процесса сушки на стандартном контрольном приборе типа "Multiserw-Morek LRu-2e", с использованием стандартной программы измерений "Rglv_B 870,0 Н/см²" (прочность на изгиб в трех точках).

В табл. 2 для исследованных обмазанных образцов стержней указаны значения (в %) максимального падения прочности на изгиб в пределах указанного периода времени в условиях сушки, отнесенные к прочности на изгиб соответствующих свежесделанных (еще влажных) образцов стержней перед началом сушки (исходное значение).

Таблица 2. Снижение прочности обмазанных образцов стержней в условиях сушки

Тип обмазки на образце стержня	Максимальное падение прочности на изгиб при сушке, % от исходного значения	Обнаружение поломки стержня во время сушки
SZ1	80	нет
SZ2	25	нет
SZ3	0	да

Выражение "поломка стержня" здесь и в дальнейшем означает, что обмазанный стержень в процессе сушки становился непригодным для использования, т.е. обмазанный стержень не годился для измерения прочности на изгиб, а также для предусматриваемого в дальнейшем литья.

Из значений, приведенных в табл. 2, следует, кроме прочего, что максимальное падение прочности на изгиб образца стержня, который был обмазан обмазочной композицией согласно изобретению (SZ1), было заметно ниже, чем в случае сравнительных обмазочных композиций не по изобретению (SZ2 или SZ3). Кроме того, из значений в табл. 2 следует, что со сравнительной обмазочной композицией не по изобретению SZ3 в выбранных условиях нельзя было получить пригодных обмазанных стержней.

Пример 3. Исследование стабильности при хранении обмазанных и необмазанных литейных стержней.

Для определения стабильности при хранении известным способом (аналогично описанному в примере 2) готовили образцы стержней, связанных жидким стеклом (образцы для испытаний) и в указанных выше условиях (один час выдержки, относительная влажность воздуха в диапазоне 30-60%, диапазон температур хранения 20-25°C) определяли их прочность на изгиб в необмазанном состоянии, см. табл. 3 (заголовок "без обмазки через 1 ч").

Кроме того, соответствующие образцы стержней, как указано ниже в табл. 3, покрывали через один час после получения стержня (т.е. через одинаковое время после их получения) при комнатной температуре (25°C) обмазочными композициями SZ1 или SZ3 путем окунания (условия: окунание 1 с; 3 с выдерживание в обмазочной композиции, 1 с извлечение) (обмазочные композиции обозначены как в примере 1) и затем сушили один час при 120°C в печи с циркуляцией воздуха. Затем обмазанные и высушенные образцы стержней подвергали испытанию на хранение в течение четырех дней (если только получение обмазанного стержня было возможно или если только до этого не была установлена поломка

стержня). Температура при хранении всегда составляла 35°C, относительная влажность воздуха 75%. По окончании испытания на хранение определяли прочность на изгиб образцов стержня, как указано выше. Результаты этого испытания на хранение указаны ниже в табл. 3. Для всех опытов в примере 3 использовали образцы стержней ("стержневая система 1"), условия получения которых указаны ниже в табл. 4.

Таблица 3. Определение стабильности при хранении обмазанных и необмазанных литейных стержней

стержневая система	без обмазки через 1 ч	обмазка типом SZ1, после хранения (4 дня)	обмазка типом SZ3, после хранения (4 дня)	без обмазки при/во времени хранения
прочность на изгиб [Н/см ²]				
1	300	149	не определяется	поломка стержня через 131 мин

Из значений, приведенных в табл. 3, видно, кроме прочего, что связанный жидким стеклом образец стержня, покрытый обмазочной композицией согласно изобретению (SZ1), после четырехдневного выдерживания все еще имел более 40% исходной прочности, тогда как образец стержня, обмазанный сравнительной обмазочной композицией не по изобретению (SZ3), в сопоставимых условиях был непригоден; его прочность на изгиб в указанных выше условиях невозможно было определить, так как он разламывался при выгрузке. Необмазанный сравнительный стержень ломался в условиях эксперимента уже через 131 мин, таким образом, нанесение обмазочной композиции согласно изобретению на образец стержня приводило к стабилизации образца стержня в условиях сушки.

Таблица 4. Условия получения стержневой системы 1

Параметр	Стержневая система 1
формовочный материал (100 весовых частей)	кварцевый песок
связующее (2,2 весовых частей)	раствор щелочного жидкого стекла, содержание жидкого стекла в воде 25-35 вес. % (вес/вес)
добавка (1,0 весовых частей)	дисперсный аморфный диоксид кремния
температура стержневого ящика	120°C
температура обработки газом	150°C
время отверждения	30 сек

Стержневая система 1 состояла только из компонентов: формовочный материал, связующее и добавка, как указано в табл. 4.

При этом связующее, указанное для стержневой системы 1 в табл. 4, представляло собой стандартное связующее на основе щелочного жидкого стекла "Cordis® 8511" (Huttenes-Albertus Chemische Werke GmbH).

При этом добавка, указанная для стержневой системы 1 в табл. 4, представляла собой стандартную связующую добавку "Anorgit® 8396" (Huttenes-Albertus Chemische Werke GmbH), основным компонентом которой (≥ 95 вес.%) был дисперсный аморфный диоксид кремния.

Пример 4. Исследование прочности на изгиб обмазанных литейных стержней.

Известным способом (аналогично описанному в примере 2, но после промежуточного технического обслуживания используемой пескоструйной стержневой машины) готовили образцы стержня, связанные жидким стеклом (испытательные образцы), полученные с использованием и без использования дисперсного аморфного диоксида кремния, и определяли их прочность на изгиб в сравнении с непокрытым образцом вскоре после приготовления (один час хранения при температуре в диапазоне 20-25°C, относительная влажность воздуха 30-60%) (условия получения образцов стержней указаны в табл. 6).

Кроме того, образцы стержней обмазывали, как указано ниже в табл. 5 путем окунания (условия: окунание 1 с; выдержка 3 с в обмазочной композиции, извлечение 1 с) (обозначение обмазочных композиций как в примере 1) и сушили один час при 120°C в печи с циркуляцией воздуха. После охлаждения до комнатной температуры и выдерживании в течение 24 ч (относительная влажность воздуха в интервале 30-60%, температура в интервале 20-25°C), на обмазанных и высушенных образцах стержней определяли прочность на изгиб, как указано выше.

Результаты определения прочности на изгиб приведены в табл. 5 ниже. При этом использовали три разных образца стержней (стержневые системы А, В и С), условия получения которых указаны ниже в табл. 6.

Таблица 5. Определение прочности на изгиб обмазанных и необмазанных литейных стержней

	не обмазан через 1ч	обмазка типа SZ1	обмазка типа SZ3
стержневая система	прочность на изгиб [Н/см ²]		
А	401	335	получение обмазанного стержня невозможно
В	413*	317	получение обмазанного стержня невозможно
С	347	269	получение обмазанного стержня невозможно

*Отклонение измеренных значений от соответствующего значения из табл. 3 для стержневой системы 1 объясняется в основном влиянием технического обслуживания пескоструйной стержневой машины.

Из значений, приведенных в табл. 5, следует, что литейные стержни, обмазанные обмазочной композицией согласно изобретению, достигают высокой прочности на изгиб. Далее, значения, приведенные в табл. 5, показывают, что обмазочной композицией согласно изобретению (SZ1) можно с успехом покрывать литейные стержни, полученные при разных условиях (высокая прочность на изгиб). Напротив, со сравнительными обмазочными композициями не по изобретению (SZ3) в сопоставимых условиях не удалось получить пригодных для применения обмазанных стержней.

Таблица 6. Условия получения стержневых систем А, В и С

Параметр	Стержневая система А	Стержневая система В	Стержневая система В
формовочный материал	кварцевый песок (100,0 весовых частей)	кварцевый песок (100,0 весовых частей)	кварцевый песок (100,0 весовых частей)
связующее	раствор щелочного жидкого стекла, содержание жидкого стекла в воде 25-35 вес. % (вес/вес)	раствор щелочного жидкого стекла, содержание жидкого стекла в воде 25-35 вес. % (вес/вес)	раствор щелочного жидкого стекла, содержание жидкого стекла в воде 25-35 вес. % (вес/вес)
	(2,2 весовых частей)	(2,2 весовых частей)	(3,2 весовых частей)
добавка	дисперсный аморфный диоксид кремния (1,0 весовых частей)	дисперсный аморфный диоксид кремния (1,0 весовых частей)	нет
температура стержневого ящика	120°C	120°C	120°C
температура обработки газом	150°C	150°C	150°C
время отверждения	50 сек	30 сек	50 сек

Связующие и добавки, указанные для стержневых систем А, В и С в табл. 6, соответствовали приведенным в табл. 4 связующим ("Cordis® 8511") и добавкам ("Anorgit® 8396").

Все вышеуказанные стержневые системы А, В и С состояли только из компонентов: формовочный материал, связующее и, при необходимости, добавка, как указано в табл. 6.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение обмазочной композиции, содержащей:

(a) один или несколько огнеупорных материалов; и

(b) водную фазу со значением pH не более 5,

для получения покрытия на связанной жидким стеклом форме или связанном жидким стеклом стержне, для применения в литейном производстве, причем связанная жидким стеклом форма или связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния.

2. Применение по п.1, причем водная фаза (b) содержит (b1) воду и (b2) одну или несколько кислот с $pK_a < 5$, предпочтительно с $pK_a < 4$, причем отношение массы компонента (b1) к массе компонента (b2) предпочтительно находится в диапазоне от 10:1 до 200:1, особенно предпочтительно от 10:1 до 100:1.

3. Применение по п.2,

причем компонент (b2) содержит одну или несколько кислот, выбранных из группы, состоящей из неорганических и органических кислот;

причем органические кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, предпочтительно одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, твердых при 25°C и 1013 мбар, особенно предпочтительно из лимонной кислоты и щавелевой кислоты; и

причем неорганические кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты, фосфорной кислоты и кислых фосфатов, особенно предпочтительно из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты.

4. Применение по одному из предыдущих пунктов, причем компонент (a) содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно дисперсный аморфный диоксид кремния, первичные частицы которого (i) являются сферическими и/или (ii) имеют значение D90, определенное лазерной дифракцией, <10 мкм, предпочтительно меньше 1 мкм, особенно предпочтительно дисперсный аморфный диоксид кремния, который в качестве вторичного компонента содержит (i) диоксид циркония и/или (ii) кислоту Льюиса.

5. Применение по одному из предыдущих пунктов, причем компонент (a) содержит одно или несколько веществ, выбранных из группы, состоящей из кварца, оксида алюминия, диоксида циркония, силикатов алюминия, слоистых силикатов, силикатов циркония, оливина, талька, слюды, графита, кокса, полевого шпата, диатомита, каолинов, обожженных каолинов, метакаолинита, оксида железа и боксита.

6. Применение по одному из предыдущих пунктов, причем обмазывающая композиция содержит один, или несколько, или все из следующих компонентов:

один или несколько биоцидов;

один или несколько смачивателей;

одна или несколько реологических добавок; и

одно или несколько связующих, предпочтительно поливиниловый спирт.

7. Применение по одному из предыдущих пунктов, причем обмазочная композиция имеет содержание твердых веществ меньше 80 вес.%, предпочтительно меньше 45 вес.%, в расчете на полную массу обмазочной композиции.

8. Применение по одному из предыдущих пунктов, причем нанесение обмазочной композиции на связанную жидким стеклом форму или связанный жидким стеклом стержень проводится для применения при разливке жидкого металла с температурой >900°C, предпочтительно >1250°C, предпочтительно для применения при разливке жидкого металла, в частности чугуна или стали.

9. Применение кислоты для установления значения pH не выше 5 в водной фазе обмазывающей композиции для нанесения на связанную жидким стеклом форму, причем связанная жидким стеклом форма содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, или на связанный жидким стеклом стержень, причем связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния.

10. Применение по п.9,

причем кислота выбрана из группы, состоящей из неорганических и органических кислот;

причем органические кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, предпочтительно одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот, твердых при 25°C и 1013 мбар, особенно предпочтительно из лимонной кислоты и щавелевой кислоты; и

причем неорганические кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты, фосфорной кислоты и кислых фосфатов, особенно предпочтительно из группы, состоящей из соляной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты.

11. Способ получения обмазанной, связанной жидким стеклом формы с высокой стабильностью при хранении или обмазанного, связанного жидким стеклом стержня с высокой стабильностью при хранении для применения в литейном производстве, включающий следующие этапы:

(1) предоставление или приготовление обмазочной композиции по одному из пп.1-7;

(2) предоставление или приготовление необмазанной, связанной жидким стеклом формы, причем предоставленная или приготовленная форма содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, или необмазанного, связанного жидким стеклом стержня, причем предоставленный или приготовленный стержень

жень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния; и

(3) нанесение предоставленной или приготовленной обмазочной композиции с этапа (1) на предоставленную или приготовленную форму, соответственно на предоставленный или приготовленный стержень.

12. Способ по п.11, причем нанесение на форму или стержень проводится при температуре формы, соответственно стержня $>50^{\circ}\text{C}$ и $<100^{\circ}\text{C}$.

13. Обмазанная форма или обмазанный стержень для применения в литейном производстве, содержащая(ий):

(X) связанную жидким стеклом форму, причем связанная жидким стеклом форма содержит дисперсный аморфный диоксид кремния, соответственно связанный жидким стеклом стержень, причем связанный жидким стеклом стержень содержит дисперсный аморфный диоксид кремния; и

(Y) покрытие, содержащее обмазывающую композицию по одному из пп.1-7.

14. Обмазанная форма или обмазанный стержень по п.13, которые могут быть получены способом по одному из пп.11, 12.

15. Обмазанная форма или обмазанный стержень по одному из пп.13 или 14, выполненные для разлива жидкого металла с температурой $>900^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $>1250^{\circ}\text{C}$, предпочтительно для применения при разливе жидкого металла, в частности чугуна или стали.

16. Набор, содержащий в отдельных компонентах:

(U) обмазывающую композицию, содержащую:

(a) один или несколько огнеупорных материалов; и

(b) водную фазу со значением pH не более 5,

для получения покрытия на связанной жидким стеклом форме или связанном жидким стеклом стержне, для применения в литейном производстве;

(V) связующее, содержащее жидкое стекло; и

(W) дисперсный аморфный диоксид кремния.

17. Набор по п.16, содержащий в качестве компонента (U) обмазывающую композицию по одному из пп.1-7.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
