

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202193141** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2022.02.14**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.05.14**

(51) Int. Cl. **B22C 1/00** (2006.01)  
**B22C 1/02** (2006.01)  
**B22C 1/18** (2006.01)  
**B22C 9/20** (2006.01)

---

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕТИЧЕСКИЙ АМОΡФНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ В ВИДЕ ЧАСТИЦ, В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ В ФОРМОВОЧНУЮ СМЕСЬ, СООТВЕТСТВУЮЩИЙ СПОСОБ, СМЕСИ И НАБОРЫ**

---

(31) **10 2019 113 008.5**

(32) **2019.05.16**

(33) **DE**

(86) **PCT/EP2020/063520**

(87) **WO 2020/229623 2020.11.19**

(71) Заявитель:

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

(72) Изобретатель:

**Райнольд Лукас Мирко, Лустиг  
Кристиан, Варговиц Рене, Мюллер  
Эдгар (DE)**

(74) Представитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Описано применение дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в качестве добавки для формовочной смеси, которая содержит, по меньшей мере, огнеупорный основной формовочный материал номером зернистости по AFS в интервале 30-100, дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также жидкое стекло, для повышения влагостойкости формованного изделия, которое может быть получено в результате термоотверждения формовочной смеси. Описаны также соответствующие способ, смеси и наборы.

**A1**

**202193141**

**202193141**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-570971EA/026

### **ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕТИЧЕСКИЙ АМОΡФНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ В ВИДЕ ЧАСТИЦ, В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ В ФОРМОВОЧНУЮ СМЕСЬ, СООТВЕТСТВУЮЩИЙ СПОСОБ, СМЕСИ И НАБОРЫ**

#### Описание

Настоящее изобретение относится к применению дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц в качестве добавки в формовочную смесь для повышения влагостойкости формованного изделия, получаемого путем термоотверждения формовочной смеси. Дополнительные детали предлагаемого изобретением применения выявляются из прилагаемой формулы изобретения и последующего описания. Настоящее изобретение относится также к соответствующему способу получения термоотверждаемого формованного изделия с повышенной влагостойкостью. Кроме того, настоящее изобретение относится к смеси и ее применению. Настоящее изобретение относится также к набору. Для каждого объекта подробности выявляются из соответствующих пунктов прилагаемой формулы изобретения и следующего описания.

Литье в расходуемые (разовые) формы является широко распространенным способом изготовления деталей с контурами, близкими к заданным. После отливки форма разрушается, и отливка извлекается. Разовые формы представляют собой литейные формы и, тем самым, негативы, они содержат полость для заливки, которая дает в результате отливку. Внутренние контуры будущей отливки формируются стержнями. При создании литейной формы в формовочном материале образуют полость по модели отливки, подлежащей изготовлению.

В отличие от процессов литья в песчаные формы, в которых литейные формы (разовые формы) разрушаются после литья для извлечения отлитой детали, постоянные металлические формы (кокили), выполненные, например, из чугуна или стали, после извлечения отлитой детали могут использоваться снова для следующего литья. Применяется также литье под давлением, когда жидкий металл под высоким давлением с высокой скоростью заполнения формы вдавливается в форму для литья под давлением. Перечисленные выше способы литья являются также предпочтительными для целей настоящего изобретения. Для литейных форм (в процессе литья в песчаные формы с использованием разовых форм) и стержней в качестве основных формовочных материалов используются преимущественно огнеупорные зернистые вещества, как, например, промытый и классифицированный кварцевый песок. Для получения литейных форм основные формовочные материалы связывают с помощью неорганических или органических связующих. Связующее создает прочное сцепление между частицами основного формовочного материала, так что литейная форма или стержень приобретают

требуемую механическую прочность. Огнеупорный основной формовочный материал, предварительно смешанный со связующим, предпочтительно находится в сыпучей форме, чтобы его можно было загрузить в подходящую полую форму и там уплотнить. Формовочные материалы уплотняют, чтобы повысить прочность.

Литейные формы и стержни должны удовлетворять различным требованиям. В процессе собственно литья они сначала должны обладать достаточной прочностью и термостойкостью, чтобы можно было вместить жидкий металл в полость, образованную в литейной форме или в нескольких частичных литейных формах. После начала процесса застывания механическую прочность отливки обеспечивает затвердевший металлический слой, который образуется вдоль стенок литейной формы.

Теперь материал литейной формы должен измениться под воздействием тепла, выделяемого металлом, таким образом, чтобы он потерял свою механическую прочность, то есть сцепление между отдельными частицами огнеупорного материала будет нарушено. В идеальном случае литейные формы и стержни снова распадаются на мелкий песок, который можно легко отделить от отливки и который, соответственно, имеет благоприятные характеристики разрушения.

В документе DE10/2013 111626 A1 описывается формовочная смесь для получения форм или стержней, содержащая по меньшей мере: огнеупорный основной формовочный материал, жидкое стекло в качестве связующего, дисперсный аморфный диоксид кремния и одно или несколько порошкообразных оксидных соединений бора. Кроме того, в этом документе указана, что добавка соединения бора к формовочной смеси улучшает влагостойкость полученных с ней стержней и форм.

Документ DE10/2013 106276 A1 описывает формовочную смесь для получения литейных форм и стержней для обработки металла, содержащих по меньшей мере огнеупорный основной формовочный материал, дисперсный аморфный  $\text{SiO}_2$ , жидкое стекло, а также соединения лития. В этом документе описано также, что добавка соединений лития в формовочную смесь улучшает влагостойкость полученных с ней формованных изделий.

Документ DE10/2012 020509 A1 описывает формовочную смесь для получения литейных форм и стержней для обработки металла, содержащую по меньшей мере: огнеупорный основной формовочный материал, неорганическое связующее и дисперсный аморфный  $\text{SiO}_2$ , который может быть получен путем термического разложения  $\text{ZrSiO}_4$  на  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Документ DE10/2012 020510 A1 описывает формовочную смесь для получения литейных форм и стержней для обработки металлов, содержащую по меньшей мере огнеупорный основной формовочный материал, неорганическое связующее и дисперсный аморфный  $\text{SiO}_2$ , который может быть получен окислением металлического кремния кислородсодержащим газом.

Документ DE10/2012 020511 A1 описывает формовочную смесь для получения литейных форм и стержней для обработки металлов, содержащую по меньшей мере

огнеупорный основной формовочный материал, неорганическое связующее и дисперсный аморфный  $\text{SiO}_2$ , который может быть получен путем расплавления кристаллического кварца и быстрого повторного охлаждения.

Документ EP 1802409 B1 описывает формовочную смесь для получения литейных форм для обработки металлов, содержащую по меньшей мере: огнеупорный основной формовочный материал, связующее на основе жидкого стекла, характеризующуюся тем, что в формовочную смесь добавляется фракция синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц.

Документ WO2009/056320 A1 описывает формовочную смесь для получения литейных форм для обработки металлов, содержащую по меньшей мере: огнеупорный основной формовочный материал, связующее на основе жидкого стекла, фракцию оксида металла в виде частиц, выбранного из группы диоксида кремния, оксида алюминия, оксида титана и оксида цинка; при этом в формовочную смесь добавляется по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество (ПАВ).

В технической статье "Prüfmethoden zur Charakterisierung der Fließfähigkeit anorganischer Kernsandmischungen - Kernherstellung mit anorganischen Bindersystemen" (Методы испытаний для определения сыпучести неорганических стержневых смесей - Изготовление стержней с неорганическими связующими системами), авторы Naanappel и Morsink, опубликованной в специализированном журнале Gießerei-Praxis, 4, 2018, 35-36, описывается использование ПАВов и порошкообразных добавок для улучшения сыпучести песчаных стержневых смесей.

Таким образом, из предшествующего уровня техники уже известны формовочные смеси, содержащие дисперсный аморфный  $\text{SiO}_2$ . Известно также, что для формовочных смесей можно использовать дисперсный  $\text{SiO}_2$ , образующийся при производстве  $\text{ZrO}_2$ . Кроме того, известно, что для формовочных смесей можно также использовать дисперсный  $\text{SiO}_2$ , образующийся при восстановлении кварца (например, коксом в электродуговой печи). Также известно, что, для некоторых базовых рецептур добавление соединений, содержащих литий или бор, может улучшить влагостойкость полученных с ними формованных изделий.

Кроме того, существует потребность в формовочных смесях, использование которых позволяет обеспечить как можно лучшее уплотнение и, следовательно, максимально возможный удельный вес формованного изделия (вес, отнесенный к объему заданного тела заданной геометрии; в случае стержней говорят о весе стержня). Использование литейных стержней с максимально высоким весом стержня является выгодным, поскольку такие стержни приводят к получению отливок с меньшим количеством дефектов, лучшей четкостью кромок и более высоким качеством поверхности.

В частности, существует потребность в формовочных смесях, из которых можно получать формованные изделия (литейные формы или стержни), которые при высоком удельном весе формованного изделия (в случае стержней весе стержня) одновременно имеют хорошую влагостойкость.

В частности, существует также потребность в формовочных смесях, из которых можно изготавливать формованные изделия (литейные формы или стержни), которые при высоком удельном весе формованного изделия (в случае стержней весе стержня) одновременно имеют хорошую влагостойкость и компоненты которых не содержат или в крайнем случае содержат минимальные количества соединений лития или бора.

По своим категориям настоящее изобретение относится к применению, в соответствии с изобретением, дисперсного материала, способу согласно изобретению, смесям согласно изобретению, набору согласно изобретению и применению смеси в соответствии с изобретением. Варианты осуществления, аспекты или свойства, которые описываются в связи с одной из этих категорий или которые описываются как предпочтительные, применимы также соответственно или по аналогии к другим категориям, и наоборот.

Если не указано иное, предпочтительные аспекты или варианты осуществления изобретения и его различные категории могут комбинироваться с другими аспектами или вариантами осуществления изобретения и его различными категориями, 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.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения, указанные выше цели и поставленные задачи решены посредством применения дисперсного (т.е. находящегося в виде частиц) материала, содержащего, как единственный компонент или как один из нескольких компонентов, синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в качестве добавки для формовочной смеси, которая содержит по меньшей мере:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- жидкое стекло,

для повышения влагостойкости формованного изделия, получаемого в результате термоотверждения формовочной смеси.

В контексте настоящего изобретения формовочная смесь содержит в качестве одного из нескольких компонентов огнеупорный основной формовочный материал.

При этом момент добавления добавки к другим компонентам при получении формовочной смеси, или формовочной смеси, снабженной добавкой, может быть любым и выбирается произвольно. Так, например, добавку можно добавлять последней к уже в остальном готовой формовочной смеси или можно сначала смешать с одним или несколькими указанными компонентами, прежде чем добавить один или несколько других

компонентов в формовочную смесь.

Выражения "дисперсный" или "в виде частиц" относятся к твердому порошку (включая пыль) или грануляту, который предпочтительно является сыпучими и, таким образом, также просеиваемым.

Дисперсный материал предпочтительно содержит, как единственный компонент или как один из нескольких компонентов, синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

Полученный синтетически дисперсный аморфный диоксид кремния означает в контексте настоящего описания, что аморфный диоксид кремния является

- целевым продуктом проводимого в соответствии с планом процесса химической реакции для технического синтеза аморфного диоксида кремния

или

- побочным продуктом проводимого в соответствии с планом процесса химической реакции для технического синтеза целевого продукта, не являющегося аморфным диоксидом кремния.

Одним примером реакционного процесса с аморфным диоксидом кремния как целевым продуктом является пламенный гидролиз тетраоксида титана. Полученный этим способом аморфный  $\text{SiO}_2$  (диоксид кремния) называется также "пирогенным  $\text{SiO}_2$ " (пирогенным диоксидом кремния), или пирогенной кремниевой кислотой, или же "fumed silica" CAS RN 112945-52-5).

Одним примером реакционного процесса, в котором аморфный диоксид кремния образуется как побочный продукт, является восстановление кварца, например, коксом, в электродуговой печи для получения кремния или ферросилиция в качестве целевого продукта. Полученный так аморфный  $\text{SiO}_2$  (диоксид кремния) называется также кварцевой пылью, кремнеземной пылью или конденсированной кремнеземной пылью, а также "silica fume", или микрокремнезем (CAS RN 69012-64-2).

Другим реакционным процессом, в котором аморфный диоксид кремния получают синтетически, является термическое разложение  $\text{ZrSiO}_4$ , например, коксом в электродуговой печи до  $\text{ZrO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

В литературе "пирогенным  $\text{SiO}_2$ " (пирогенным кремнеземом) или пирогенной кремниевой кислотой часто называют как аморфный диоксид кремния, образованный путем пламенного гидролиза тетраоксида кремния, так и аморфный диоксид кремния, образующийся как побочный продукт при восстановлении кварца, например, коксом, в электродуговой печи, а также аморфный диоксид кремния, образованный при термическом разложении  $\text{ZrSiO}_4$ . Эта терминология используется также в рамках настоящей заявки.

В рамках настоящего изобретения пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, использующийся особенно предпочтительно, содержит виды дисперсного аморфного диоксида кремния, которые обозначены номерами CAS RN 69012-64-2 и CAS RN 112945-52-5. Эти типы пирогенного дисперсного аморфного диоксида кремния,

особенно предпочтительно используемые согласно изобретению, могут быть получены известными способами, в частности, путем восстановления кварца углеродом (например, коксом) в электродуговой печи с последующим окислением до диоксида кремния (предпочтительно при производстве ферросилиция и кремния). Также особенно предпочтительным является  $\text{SiO}_2$ , полученный из  $\text{ZrSiO}_4$  в результате термического разложения  $\text{ZrSiO}_4$  до  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , проводимого гидролизом тетрахлорида кремния в пламени.

Дисперсный аморфный диоксид кремния типа, получаемого путем восстановления кварца углеродом (например, коксом) в дуговой печи (при производстве ферросилиция и кремния), содержит углерод. Дисперсный аморфный диоксид кремния типа, получаемого термическим разложением  $\text{ZrSiO}_4$ , содержит диоксид циркония.

Синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, получаемый окислением металлического кремния кислородсодержащим газом, и синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, получаемый резким охлаждением расплава диоксида кремния, представляет собой очень чистый  $\text{SiO}_2$  лишь с очень незначительным количеством неизбежных примесей.

В высшей степени предпочтительно, чтобы пирогенный дисперсный аморфный диоксид кремния, предпочтительно используемый согласно изобретению, содержал дисперсный аморфный диоксид кремния типа с номером CAS RN 69012-64-2. Его предпочтительно получают путем восстановления кварца углеродом (например, коксом) в электродуговой печи (например, при производстве ферросилиция и кремния), или он образуется при производстве ферросилиция и кремния как побочный продукт (кварцевая пыль). Также в высшей степени предпочтительным является  $\text{SiO}_2$ , полученный из  $\text{ZrSiO}_4$  путем термического разложения  $\text{ZrSiO}_4$  до  $\text{ZrO}_2$ . Этот тип аморфного диоксида кремния в виде частиц называется также в данной области техники "микрокремнеземом".

"CAS RN" означает регистрационный номер по CAS, по-английски *CAS Registry Number*, *CAS=Chemical Abstracts Service*.

Использование дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в качестве добавки в формовочную смесь означает, что добавка состоит исключительно из синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, или что добавка в дополнение к синтетическому аморфному диоксиду кремния в виде частиц с распределением по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, содержит другие дисперсные или недисперсные компоненты. Предпочтительно, если кроме синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в добавке не содержится никаких других

дисперсных компонентов, представляющих собой синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц.

Под средним значением распределения частиц по размеру понимается значение, при котором половина исследуемой популяции частиц имеет размер меньше, чем это значение, а другая половина исследуемой популяции частиц имеет размер больше, чем это значение. Это значение предпочтительно рассчитывается как описано ниже в примере 1.

Здесь и далее выражение "определенный лазерным светорассеянием" означает, что исследуемый образец дисперсного материала при необходимости предварительно обрабатывается в соответствии с предписаниями примера 1 (см. ниже), и гранулометрический состав материала, предварительно обработанного таким образом, определяется с помощью лазерного светорассеяния согласно примеру 1 (см. ниже).

Основной формовочный материал предпочтительно является огнеупорным основным формовочным материалом. В настоящем тексте "огнеупорный" в соответствии с обычным профессиональным пониманием означает массы, материалы и минералы, которые могут выдерживать по меньшей мере кратковременную температурную нагрузку во время литья или при застывании расплавленного железа, чаще всего чугуна. В качестве основного формовочного материала подходят как природные, так и искусственные основные формовочные материалы, например, кварцевый, циркониевый или хромитовый песок, оливин, вермикулит, боксит или шамот.

В рамках настоящего изобретения основной формовочный материал предпочтительно составляет более 80 вес.%, предпочтительно более 90 вес.%, особенно предпочтительно более 95 вес.% от полной массы формовочной смеси. Огнеупорный основной формовочный материал предпочтительно находится в сыпучем состоянии. Соответственно, используемый согласно изобретению основной формовочный материал предпочтительно и как обычно, находится в гранулированной или дисперсной форме.

Огнеупорный основной формовочный материал имеет номер зернистости по AFS в интервале от 30 до 100. Номер зернистости по AFS определяется в соответствии с бюллетенем VDG (бюллетень Ассоциации немецких литейщиков) P 34, октябрь 1999, пункт 5.2. В нем приводится формула для расчета номера зернистости по AFS

$$\text{номер зернистости AFS} = \frac{\sum g_i \times M3_i}{g}$$

В качестве дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, можно использовать как диоксид кремния, полученный синтетически, так и диоксид кремния природного происхождения. Последние типы известны, например, из DE10/2007 045649, но они не являются предпочтительными, так как они часто содержат довольно значительную кристаллическую фракцию и поэтому классифицируются как канцерогенные.

Жидкое стекло можно получить, например, путем растворения стекловидных силикатов натрия и калия в автоклаве или из силикатов лития в гидротермальном процессе.

Согласно изобретению, можно использовать жидкое стекло, которое содержит один, два или более указанных щелочных ионов и/или один или более поливалентных катионов, как, например, алюминий. Доля жидкого стекла в формовочной смеси в рамках настоящего изобретения предпочтительно составляет от 0,6 до 3 вес.%.

Выражение "повышение влагостойкости" означает здесь и далее, что формованное изделие, полученное в результате применения согласно изобретению, имеет более высокую влагостойкость в заданных условиях испытания, чем сравнительное формованное изделие, которое при том же составе, геометрии и способе производства не содержит синтетического аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм. Относительно определения влагостойкости смотри пример 4.

Под термином "термоотверждение" понимается, что формовочная смесь при отверждении подвергается воздействию температур выше 100°C, предпочтительно температур 100-300°C, особенно предпочтительно 120-250°C.

Термоотверждение может также вызываться или поддерживаться облучением микроволнами.

Термоотверждение может также вызываться или поддерживаться посредством пропуска тока, предпочтительно однородного и также особенно предпочтительно равномерно распределенного, или путем приложения электромагнитного поля, предпочтительно однородного и также особенно предпочтительно равномерно распределенного, через, соответственно к формованной формовочной смеси. В результате формовочная смесь нагревается, предпочтительно однородно нагревается и, таким образом, отверждается особенно равномерно и, как результат, имеет высокое качество. Подробности описываются в патенте DE10/2017 217098B3 (Wolfram Bach; Michael Kaftan) и цитируемой там литературе.

Нагревание формовочной смеси для термоотверждения может проводиться, например, в формовочном инструменте, имеющем температуру выше 100°C, предпочтительно температуру 100-300°C, особенно предпочтительно 120-250°C. Предпочтительно, термоотверждение проводится полностью или по меньшей мере частично в обычном формовочном инструменте для промышленного производства формованных изделий.

При этом отверждение формовочной смеси может проводиться на подходящих установках и/или с использованием подходящего оборудования (например, трубопроводы, насосы и т.д.), в которых термоотверждение поддерживается путем целенаправленной обработки формованной формовочной смеси комнатным воздухом с регулируемой температурой. Температуру комнатного воздуха при этом предпочтительно контролируют на уровне от 100°C до 250°C, особенно предпочтительно от 110°C до 180°C. Хотя этот комнатный воздух содержит диоксид углерода, но в контексте настоящего изобретения это не соответствует твердению посредством углекислотного способа, который требует целенаправленной обработки формовочной смеси газом, богатым CO<sub>2</sub>, в частности, на

подходящих установках и/или с использованием подходящего оборудования (например, трубопроводы, насосы и т.д.). Таким образом, обработка формовочной смеси газом, содержащим  $\text{CO}_2$  в более высокой концентрации, чем в воздухе, в рамках предусмотренного изобретением горячего отверждения или в комбинация с ним предпочтительно не проводится.

Расход и/или объемный поток комнатного воздуха с регулируемой температурой при целевой обработке формованной формовочной смеси комнатным воздухом с регулируемой температурой являются такими или предпочтительно устанавливаются так, чтобы формовочная смесь отверждалась за период, являющийся предпочтительным для промышленного применения или по крайней мере подходящим.

Продолжительность термоотверждения, включая также период времени для нагревания и для целевой обработки формованной формовочной смеси комнатным воздухом с регулируемой температурой, может варьироваться в соответствии с требованиями конкретного случая и зависит, например, от размера и геометрических свойств отверждаемых формовочных смесей или отверждающихся формованных изделий.

В рамках настоящего изобретения предпочтительным является отверждение путем термоотверждения в течение менее 5 минут, особенно предпочтительно отверждение в течение менее 2 минут. Однако в случае очень крупных формованных изделий может быть необходим, в зависимости от требований конкретного случая, более длинный период.

Термоотверждение формовочной смеси происходит за счет химической реакции компонентов формовочной смеси друг с другом, в результате чего получается литейная форма или стержень. Причиной термоотверждения формовочной смеси, содержащей раствор или дисперсию, содержащую жидкое стекло, является в основном конденсация жидкого стекла, то есть соединение силикатных звеньев жидкого стекла друг с другом.

Термоотверждение формовочной смеси не требует, чтобы отверждение было полным. Таким образом, термоотверждение формовочной смеси включает также неполное отверждение формовочной смеси. Это соответствует профессиональному пониманию термина "термоотверждение", поскольку вследствие кинетики реакции не следует ожидать, что все реакционноспособные компоненты в полученной или приобретенной формовочной смеси прореагируют в течение относительно короткого периода времени в процессе термоотверждения. Специалисту известно, например, явление доотверждения формовочной смеси (например, термоотвержденной).

Формовочная смесь может быть отверждена уже в формовочном инструменте, но возможно также, чтобы формовочная смесь сначала отверждалась только в ее краевых зонах, чтобы она приобрела прочность, достаточную для извлечения из формовочного инструмента. Затем формовочная смесь может быть отверждена дальше путем дальнейшего удаления воды (например, в печи или путем выпаривания воды при пониженном давлении, или в микроволновой печи).

Применение согласно изобретению подходит для получения всех формованных изделий, обычных для литья металлов, то есть, например, стержней и литейных форм. При

этом с особым успехом можно изготавливать формованные изделия, которые включают участки с очень тонкими стенками.

Формованные изделия согласно изобретению, которые могут быть получены в результате применения согласно изобретению, имеют особенно выгодное сочетание свойств: сравнительно высокий удельный вес формованного изделия (вес, отнесенный к объему данного тела заданной геометрии; в случае стержней говорят о весе стержня) и высокая устойчивость к воздействию влаги (влагостойкость). Согласно собственным исследованиям авторов изобретения, этот сравнительно высокий удельный вес формованного изделия (в случае стержней: вес стержня) стал возможным и достигается благодаря положительному синергическому эффекту, оказываемому на сыпучесть и, тем самым, на сжимаемость и уплотнение формовочной смеси, комбинацией добавляемой в соответствии с изобретением добавки (какая определена выше), с также присутствующим дисперсным аморфным диоксидом кремния с распределением частиц по размеру со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм. Настоящее изобретение относится с его различными аспектами, которые взаимосвязаны посредством общей технической концепции (а именно, применение дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, вместе с дисперсным аморфным диоксидом кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм), к отдельным или всем указанным выше задачам или требованиям.

Настоящее изобретение относится также к способу получения термоотверждаемого формованного изделия с повышенной влагостойкостью, включающему следующие этапы:

(i) приготовление формовочной смеси путем смешения по меньшей мере следующих компонентов:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- жидкое стекло,

(ii) формование формовочной смеси,

(iii) термоотверждение формованной формовочной смеси с получением формованного изделия,

причем компоненты формовочной смеси смешиваются также с дисперсным материалом в качестве добавки, которая как единственный компонент или как один из нескольких компонентов содержит синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

Применимы соответственно разъяснения, относящиеся к применению согласно изобретению, и их признаки.

В результате смешения друг с другом, согласно изобретению, по меньшей мере следующих компонентов: огнеупорный основной формовочный материал (с номером зернистости по AFS в интервале 30-100), дисперсный аморфный диоксид кремния (с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм), жидкое стекло, а также дисперсного материала в качестве добавки (который как единственный компонент или как один из нескольких компонентов содержит синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм), получается формовочная смесь, которую затем обрабатывают дальше на этапе (ii). При этом наличие дополнительных компонентов во время смешения не исключается.

Порядок объединения или добавления отдельных компонентов произвольный и может выбираться свободно.

Под формованием формовочной смеси (на этапе (ii)) понимается, что формовочной смеси или частям формовочной смеси придается определенная внешняя форма. Это может быть реализовано, например, тем, что формовочную смесь вводят в формовочный инструмент; особенно предпочтительно это означает, что формовочную смесь вводят в соответствующий формовочный инструмент с помощью сжатого воздуха.

В результате термоотверждения формованной формовочной смеси (на этапе (iii)) образуется формованное изделие. Благодаря наличию добавки (синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм) оно имеет повышенную влагостойкость.

Предпочтительным является способ согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный), в котором для приготовления формовочной смеси получают твердую смесь или суспензию со смешением по меньшей мере следующих твердых компонентов:

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал содержащей как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем полученную твердую смесь или суспензию смешивают с другими компонентами формовочной смеси.

Частицы указанных твердых компонентов отличаются предпочтительно не только распределением по размеру, но также по меньшей мере еще одним химическим и/или

физическим свойством (особенно предпочтительно химическим составом). При этом не исключается присутствие одного или нескольких дополнительных компонентов, которые также приводят к твердой смеси согласно изобретению.

Для целей настоящего изобретения, в зависимости от требований конкретного случая, часто бывает выгодным приготовить твердую смесь дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, с дисперсным материалом, содержащим как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

Смешение полученной таким образом твердой смеси с дальнейшими компонентами формовочной смеси означает, что описанная твердая смесь смешивается с по меньшей мере следующими компонентами: огнеупорный основной формовочный материал (с номером зернистости по AFS в интервале 30-100), дисперсный аморфный диоксид кремния (с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм), а также жидкое стекло. В результате этого смешения образуется формовочная смесь согласно изобретению.

Изобретение относится также к смеси согласно изобретению для применения в способе согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительны), содержащей по меньшей мере следующие твердые компоненты:

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащий как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем смесь представляет собой твердую смесь или суспензию твердых компонентов в жидкости-носителе, предпочтительно твердую смесь.

Смесь согласно изобретению при ее использовании в способе согласно изобретению способствует повышенной влагостойкости термоотвержденного формованного изделия при одновременно предпочтительно высоком удельном весе формованного изделия (в случае стержней: весе стержня).

Смесь согласно изобретению может содержать дополнительные дисперсные и/или жидкие вещества. Смесь согласно изобретению предпочтительно находится в форме суспензии, то есть гетерогенной смеси веществ, состоящей из жидкости и распределенных в ней мелких частиц, или в форме твердой смеси, то есть в отсутствии жидких веществ.

Предпочтительной является смесь согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), предпочтительно

формовочная смесь, которая содержит по меньшей мере следующие компоненты:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,
- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,
- жидкое стекло, а также
- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащий как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

Из такой смеси согласно изобретению путем формования и последующего термоотверждения формованной смеси могут быть получены формованные изделия, которые обладают особенно высокой влажостойкостью. Такая высокая влажостойкость достигается без использования добавок/ингредиентов, обычно используемых для этой цели. Известно, например, что присутствие дисперсных оксидных соединений бора или жидкого стекла, содержащего ионы лития, может повышать влажостойкость формованных изделий. Однако, такие вещества необходимо вводить дополнительно, и они часто ухудшают важные параметры формованных изделий и отлитых в них деталей, такие, например, как прочность, вес стержня и качество (поверхности) отливки. Поэтому для достижения высокого уровня влажостойкости присутствие таких веществ во многих случаях нежелательно, а в смеси согласно изобретению и не требуется. Поэтому другие добавки/ингредиенты из группы дисперсных оксидных соединений бора и/или группы литийсодержащих жидких стекол предпочтительно отсутствуют в смесях согласно изобретению.

Кроме того, предпочтительной является смесь (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), предпочтительно твердая смесь, в которой:

- доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,015 вес.%, особенно предпочтительно больше 0,02 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- доля дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,015 вес.%, особенно предпочтительно больше 0,02 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- суммарная доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним

значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, и дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,3 вес.%, от полного веса смеси

и/или

- суммарная доля аморфного диоксида кремния составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,3 вес.%, от полного веса смеси.

В зависимости от требований конкретного случая, может быть предпочтительным ограничить долю аморфного диоксида кремния (в целом или с определенным выше распределением частиц по размерам) указанными выше значениями, чтобы получить особенно благоприятные комбинации свойств. Здесь также гранулометрический состав или соответствующее среднее значение распределения определяются лазерным светорассеянием, как описано в примере 1.

Кроме того, предпочтительной является смесь, предпочтительно формовочная смесь (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), получаемая способом, включающим следующие этапы:

(i) приобретение или приготовление отдельного количества дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

(ii) приобретение или приготовление некоторого количества дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

(iii) смешение количеств, приобретенных или приготовленных на этапах (i) и (ii).

Таким образом, такая предпочтительная смесь (формовочная смесь) согласно изобретению содержит два типа дисперсного (в виде частиц) аморфного диоксида кремния, которые смешаны друг с другом.

Предпочтительной является смесь (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), в которой отношение

полной массы дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

к

полной массе синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

лежит в интервале от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 5:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:20, особенно предпочтительно от 2:1 до 1:20, в высшей степени предпочтительно от 1,5:1 до 1:20.

В этом предпочтительном диапазоне влагостойкость повышается в наибольшей степени без каких-либо особых недостатков в отношении веса стержня. Вне этого диапазона эффект выражен слабее.

Предпочтительными являются применение согласно изобретению (какое описано выше, предпочтительно какое выше указано как предпочтительное), способ согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный) и смесь согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), в которых

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

выбраны или независимо друг от друга выбираются из группы, состоящей из

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, и который предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи (в этом случае он обычно образуется как побочный продукт);

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ ,

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, получаемого окислением металлического кремния кислородсодержащим газом;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, получаемого резким охлаждением расплава диоксида кремния,

а также

- их смесей.

Здесь также предпочтительными являются варианты, представленные ниже в аспектах 14, 15 и 16.

То, что типы веществ выбираются независимо друг от друга из дисперсного аморфного диоксида кремния, означает, что эти два вещества относятся к разным группам или к одной и той же группе. Таким образом, оба типа аморфного диоксида кремния могут выбираться так, чтобы они были разными по химическому составу и имели разное распределение по размерам. Альтернативно, оба типа могут выбираться так, чтобы они имели только разное распределение по размерам, но идентичный химический состав.

Эффекты и преимущества, представленные выше в связи с применениями согласно

изобретению, способами согласно изобретению и смесями согласно изобретению, достигаются здесь в наибольшей степени.

Предпочтительными являются применение согласно изобретению (какое описано выше, предпочтительно какое выше указано как предпочтительное), способ согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный) и смесь согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), в которых

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, причем он предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

и/или

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, представляет собой синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ .

Это означает, что при применении согласно изобретению (какое описано выше, предпочтительно какое выше указано как предпочтительное), в способе согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный) или в смеси согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная) либо оба указанных выше типа аморфного диоксида кремния выбраны, как описано, либо только один тип выбран, как описано.

Эффекты и преимущества, представленные выше в связи с применением согласно изобретению, способом согласно изобретению или смесью согласно изобретению, достигаются здесь в наибольшей степени.

Предпочтительными являются применение согласно изобретению (какое описано выше, предпочтительно какое выше указано как предпочтительное), способ согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный) и смесь согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), в которых в формовочную смесь или смесь добавляются один или несколько компонентов, выбранных из группы, состоящей из сульфата бария, оксидных соединений бора, графита, углеводов, литийсодержащих соединений, соединений, фосфорсодержащих соединений, микросфер, сульфида молибдена, чешуйчатых смазок, ПАВов, кремнийорганических соединений, оксида алюминия и алюминийсодержащих соединений.

Известные специалисту в данной области преимущества использования одного или

нескольких составляющих указанной группы при применении согласно изобретению, в способе согласно изобретению или в смеси согласно изобретению могут сочетаться с повышенной влагостойкостью формованного изделия, полученного или которое будет получено в результате применения согласно изобретению, способом согласно изобретению или из смеси согласно изобретению.

Эффекты и преимущества, представленные выше в связи с применениями согласно изобретению, способами согласно изобретению или смесями согласно изобретению, достигаются здесь в наибольшей степени.

Предпочтительными являются также применение согласно изобретению (какое описано выше, предпочтительно какое выше указано как предпочтительное), способ согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный) и смесь согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), в которых

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

обладают пуццолановой активностью.

Если синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм или дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, обладают пуццолановой активностью, они способны реагировать с гидроксидом кальция в присутствии воды.

Предпочтительно, чтобы как синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, так и дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, обладали пуццолановой активностью.

Предпочтительными являются также применение согласно изобретению (какое описано выше, предпочтительно какое выше указано как предпочтительное), способ согласно изобретению (какой описан выше, предпочтительно какой выше указан как предпочтительный) и смесь согласно изобретению (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), в которых активность  $Ra^{226}$  в смеси или формовочной смеси составляет не более 1 Бк/г.

Применение смесей (формовочных смесей) с более высокой активностью все чаще считается недопустимым.

Активность предпочтительно измеряют с помощью гамма-спектрометрии в соответствии с ISO 19581: 2017.

Предпочтительным является также набор для получения смеси (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная), содержащий по меньшей мере

- в качестве первого компонента или в первом компоненте набора, некоторое количество дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

- в качестве второго компонента или во втором компоненте набора, некоторое количество синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем первый и второй компоненты набора пространственно отделены друг от друга.

Набор согласно изобретению предпочтительно используется для получения смеси согласно изобретению по одному из указанных ниже аспектов 4, 6, 8, 10, 12, 16, 19, 22 или 28 или для осуществления способа согласно изобретению по одному из указанных ниже аспектов 2, 3, 15, 18, 21 или 24.

Здесь также достигаются эффекты и преимущества, представленные выше в связи с применениями согласно изобретению, способами согласно изобретению или смесями согласно изобретению.

Предпочтительным является применение смеси (какая описана выше, предпочтительно какая выше указана как предпочтительная) при изготовлении литейных форм или стержней для обработки металлов. Изготовленные таким образом стержни затем предпочтительно используются во внешних частях форм, выбранных из группы, состоящей из металлических постоянных форм (например, кокилей и форм для литья под давлением) и разовых форм (например, песчаных форм).

Здесь также достигаются эффекты и преимущества, представленные выше в связи с применением согласно изобретению и смесями согласно изобретению.

Далее указываются предпочтительные аспекты настоящего изобретения.

1. Применение дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в качестве добавки для формовочной смеси, которая содержит по меньшей мере:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5

мкм, а также

- жидкое стекло,

для повышения влагостойкости формованного изделия, которое может быть получено в результате термоотверждения формовочной смеси.

2. Способ получения термоотверждаемого формованного изделия с повышенной влагостойкостью, содержащий следующие этапы:

(i) приготовление формовочной смеси путем смешения по меньшей мере следующих компонентов:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- жидкое стекло,

(ii) формование формовочной смеси,

(iii) термоотверждение формованной формовочной смеси с получением формованного изделия,

причем компоненты формовочной смеси дополнительно смешиваются с дисперсным материалом в качестве добавки, которая как единственный компонент или как один из нескольких компонентов содержит синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

3. Способ согласно аспекту 2, причем для приготовления формовочной смеси готовят твердую смесь путем смешения по меньшей мере следующих твердых компонентов:

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащей как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем полученную твердую смесь смешивают с другими компонентами формовочной смеси.

4. Смесь для применения в способе по одному из аспектов 2 или 3, содержащая по меньшей мере следующие твердые компоненты:

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащей как единственный

компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем смесь является твердой смесью или суспензией твердых компонентов в жидкости-носителе, предпочтительно твердой смесью.

5. Способ получения смеси согласно аспекту 4, включающий следующие этапы:

(i) приобретение или приготовление дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, в виде чистого вещества или как компонента твердой смеси, или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе, отдельно от этого

(ii) приобретение или приготовление дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в виде чистого вещества или как компонента твердой смеси, или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

и затем

(iii) смешение веществ, приобретенных или приготовленных на этапах (i) и (ii) (независимо друг от друга в виде чистого вещества, твердой смеси или суспензии).

6. Смесь по аспекту 4, предпочтительно формовочная смесь, для получения формованного изделия, содержащая по меньшей мере следующие компоненты:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

- жидкое стекло, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащий как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

7. Способ получения смеси по аспекту 6, включающий следующие этапы:

(i) приготовление или (предпочтительно) приобретение дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, в виде чистого вещества или как компонента твердой смеси, или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

(ii) приготовление или (предпочтительно) приобретение дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в виде чистого вещества или как компонента твердой смеси, или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

(iii) приготовление или (предпочтительно) приобретение огнеупорного основного формовочного материала с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

(iv) приготовление или (предпочтительно) приобретение жидкого стекла,

(v) смешение веществ, приобретенных или приготовленных на этапах (i)-(iv) (при этом вещества, приготовленные или приобретенные на этапах (i) и (ii), сначала предпочтительно смешиваются друг с другом и только затем полученную предварительную смесь смешивают с другими веществами).

8. Смесь, предпочтительно формовочная смесь, согласно аспекту 6, причем в смеси - доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,015 вес.%, особенно предпочтительно больше 0,02 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- доля дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,015 вес.%, особенно предпочтительно больше 0,02 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- суммарная доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, и дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,3 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- суммарная доля аморфного диоксида кремния составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,3 вес.%, от полного веса смеси.

9. Способ получения смеси по аспекту 8 со следующими этапами:

(i) приготовление или приобретение дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, как компонента твердой смеси или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

(ii) приготовление или приобретение синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, как компонента твердой смеси или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

(iii) приготовление или приобретение дополнительных жидких или дисперсных веществ или смеси веществ,

(iv) смешение компонентов, приготовленных или приобретенных на этапах (i)-(iii), в соответствующих количествах (см. в этой связи аспект б).

10. Смесь, предпочтительно формовочная смесь, по одному из предыдущих аспектов 4, 6 или 8, получаемая способом, включающим следующие этапы:

(i) приобретение или приготовление отдельного количества дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

(ii) приобретение или приготовление некоторого количества дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

(iii) смешение количеств, приготовленных или приобретенных на этапах (i) и (ii), предпочтительно получаемых способом по одному из аспектов 5, 7 и 9.

11. Способ получения смеси по одному из аспектов 4, 6, 8 или 10 со следующими этапами:

(i) приобретение или приготовление отдельного количества дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

(ii) приобретение или приготовление некоторого количества дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

(iii) смешение количеств, приготовленных или приобретенных на этапах (i) и (ii).

12. Смесь по одному из предыдущих аспектов 4, 6, 8 или 10, причем отношение полной массы дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

к

полной массе синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

лежит в интервале от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 5:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:20, особенно предпочтительно от 2:1 до 1:20, в высшей степени предпочтительно от 1,5:1 до 1:20.

13. Способ получения смеси по одному из аспектов 4, 6, 8, или 10, со следующими этапами:

(i) приобретение или приготовление некоторого количества дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, как компонента твердой смеси или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

(ii) приобретение или приготовление отдельного количества количество дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, как компонента твердой смеси или как компонента суспензии твердых компонентов в жидкости-носителе,

(iii) смешение количеств веществ, приготовленных или приобретенных на этапах (i) и (ii), причем количества веществ выбираются так, чтобы в полученной смеси отношение полной массы дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

к

полной массе синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

составляло от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 5:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:20, особенно предпочтительно от 2:1 до 1:20, в высшей степени предпочтительно от 1,5:1 до 1:20.

14. Применение согласно аспекту 1, причем

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

выбраны или независимо друг от друга выбираются из группы, состоящей из

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, и который предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи (в этом случае он обычно образуется там как побочный продукт);

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно

получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ ,

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного окислением металлического кремния кислородсодержащим газом;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного резким охлаждением расплава диоксида кремния,

а также

- их смесей.

15. Способ по одному из аспектов 2 или 3, причем

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

выбраны независимо друг от друга выбираются из группы, состоящей из

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, и который предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ ,

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного окислением металлического кремния кислородсодержащим газом;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного резким охлаждением расплава диоксида кремния,

а также

- их смесей.

16. Смесь по одному из аспектов 4, 6, 8, 10 или 12, причем

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

выбраны независимо друг от друга выбираются из группы, состоящей из

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который содержит

диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, и который предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ ,

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного окислением металлического кремния кислородсодержащим газом;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного резким охлаждением расплава диоксида кремния,

а также

- их смесей.

17. Применение согласно одному из аспектов 1 или 14, причем

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, причем он предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

и/или

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, представляет собой синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ .

18. Способ по одному из аспектов 2, 3 или 15, причем

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, причем он предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

и/или

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, представляет собой синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ .

19. Смесь по одному из аспектов 4, 6, 8, 10, 12 или 16, причем

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, причем он предпочтительно может быть получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

и/или

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, представляет собой синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно может быть получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ .

20. Применение по одному из аспектов 1, 14 или 17, причем в формовочную смесь добавляется один или несколько компонентов, выбранных из группы, состоящей из сульфата бария, оксидных соединений бора, графита, углеводов, литийсодержащих соединений, фосфорсодержащих соединений, микросфер, сульфида молибдена, чешуйчатых смазок, ПАВов, кремнийорганических соединений, оксида алюминия и алюминийсодержащих соединений.

21. Способ по одному из аспектов 2, 3, 15 или 18, причем в формовочную смесь добавляется один или несколько компонентов, выбранных из группы, состоящей из сульфата бария, оксидных соединений бора, графита, углеводов, литийсодержащих соединений, фосфорсодержащих соединений, микросфер, сульфида молибдена, чешуйчатых смазок, ПАВов, кремнийорганических соединений, оксида алюминия и алюминийсодержащих соединений.

22. Смесь по одному из аспектов 4, 6, 8, 10, 12, 16 или 19, причем в смесь добавляется один или несколько компонентов, выбранных из группы, состоящей из сульфата бария, оксидных соединений бора, графита, углеводов, литийсодержащих соединений, фосфорсодержащих соединений, микросфер, сульфида молибдена, чешуйчатых смазок, ПАВов, кремнийорганических соединений, оксида алюминия и алюминийсодержащих соединений.

23. Применение по одному из аспектов 1, 14, 17 или 20, причем синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

обладают пуццолановой активностью.

24. Способ по одному из аспектов 2, 3, 15, 18 или 21, причем

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

обладают пуццолановой активностью.

25. Смесь по одному из предыдущих аспектов 4, 6, 8, 10, 12, 16, 19, или 22, причем синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

обладают пуццолановой активностью.

26. Применение по одному из аспектов 1, 14, 17, 20, или 23, причем активность  $Ra^{226}$  в формовочной смеси составляет не более 1 Бк/г.

27. Способ по одному из аспектов 2, 3, 15, 18, 21, причем активность  $Ra^{226}$  в формовочной смеси составляет не более 1 Бк/г.

28. Смесь по одному из предыдущих аспектов 4, 6, 8, 10, 12, 16, 19 или 22, причем активность  $Ra^{226}$  в смеси составляет не более 1 Бк/г.

29. Набор для получения смеси по одному из предыдущих аспектов 4, 6, 8, 10, 12, 16, 19, 22 или 28 или для осуществления способа по одному из аспектов 2, 3, 15, 18, 21 или 24, содержащий меньшей мере:

- в качестве первого компонента или в первом компоненте набора, некоторое количество дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

- в качестве второго компонента или во втором компоненте набора, некоторое количество синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем первый и второй компоненты набора пространственно отделены друг от друга.

30. Применение смеси по одному из предыдущих аспектов 4, 6, 8, 10, 12, 16, 19, 22 или 29 при изготовлении литейных форм или стержней для обработки металлов, причем полученные стержни предпочтительно используются во внешних частях форм, выбранных из группы, состоящей из металлических постоянных форм (например, кокильных форм и

форм для литья под давлением) и разовых форм (например, песчаных форм).

Предпочтительными являются применения, смеси и способы согласно изобретению, в которых

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм

имеют разный химический состав.

### **Чертежи**

Фиг. 1 показывает результаты определения веса стержней для испытательных образцов (см. пример 3) и результаты определения влагостойкости образцов (см. пример 4).

По оси X отложена доля (в процентах) просеянного RW-наполнителя от суммарного количества просеянного RW-наполнителя и RW-наполнителя Q1Plus в формовочной смеси. По оси Y отложен вес стержня в граммах, определенный согласно примеру 3. По оси Z нанесена влагостойкость в процентах, определенная согласно примеру 4.

Заштрихованные кружки относятся к определенным экспериментально (согласно примеру 3) результатам измерений веса стержня для образцов. Штрихпунктирная линия схематически показывает ход точек измерения. Штриховая линия показывает ожидаемую специалистом линейную зависимость между долей просеянного RW-наполнителя от суммарного количества просеянного RW-наполнителя и RW-наполнителя Q1 Plus в формовочной смеси и весом стержня (линейная комбинация на основе значений для чистых материалов).

Крестиками обозначены экспериментально определенные (согласно примеру 4) результаты измерений влагостойкости образцов. Сплошной линией схематично показан ход точек измерения. Пунктирная линия показывает ожидаемую специалистом линейную зависимость между долей просеянного RW-наполнителя от суммарного количества просеянного RW-наполнителя и RW-наполнителя Q1 Plus в смеси формовочных материалов и влагостойкостью (линейная комбинация на основе значений для чистых материалов).

Фиг. 2 показывает результаты определения веса стержня для образцов (изготовленных из смесей 1.1, 1.2 и 1.3, см. таблицу 5, пример 6) и результаты определения остаточной прочности образцов после 3 часов испытаний (изготовленных из смесей 1.1, 1.2 и 1.3, см. таблицу 5, пример 6).

По оси X, как и на фигурах 3, 4 и 5, отложена доля (в процентах) RW-наполнителя Q1 Plus от полной массы Elkem Microsilica® 971 и RW-наполнителя Q1 Plus в формовочной смеси. По оси Y, как и на фигурах 3, 4 и 5, отложен вес стержня в граммах, определенный согласно пункту 6.5 примера 6. По оси Z здесь, а также на фигурах 3, 4 и 5, нанесена

остаточная прочность через 3 часа в процентах, определенная согласно пункту 6.7 примера 6.

Заштрихованные кружки здесь, а также на фигурах 3, 4 и 5, показывают определенные экспериментально измеренные значения веса стержней для испытательных образцов (согласно примеру 6). Штриховая линия как здесь, так и на фигурах 3, 4 и 5, показывает ожидаемую специалистом линейную зависимость между долей RW-наполнителя Q1 Plus от суммарной массы Elkem Microsilica® 971 и RW-наполнителя Q1 Plus в формовочной смеси и весом стержня (линейная комбинация на основе значений для чистых материалов).

Крестики здесь, а также на фигурах 3, 4 и 5, показывают определенные экспериментально измеренные значения остаточной прочности через 3 часа (согласно примеру 6). Пунктирная линия как здесь, так и на фигурах 3, 4 и 5, показывает ожидаемую специалистом линейную зависимость между долей RW-наполнителя Q1 Plus от суммарной массы Elkem Microsilica® 971 и RW-наполнителя Q1 Plus в формовочной смеси и влагостойкостью (линейная комбинация на основе значений для чистых материалов).

Фиг. 3 показывает результаты определения веса стержня для испытательных образцов (полученных из смесей 2.1, 2.2 и 2.3, см. таблицу 5, пример 6) и результаты определения остаточной прочности через 3 часа для испытательных образцов (полученных из смесей 2.1, 2.2 и 2.3, см. таблицу 5, пример 6).

Фиг. 4 показывает результаты определения веса стержня для испытательных образцов (полученных из смесей 3.1, 3.2 и 3.3, см. таблицу 5, пример 6) и результаты определения остаточной прочности через 3 часа для испытательных образцов (полученных из смесей 3.1, 3.2 и 3.3, см. таблицу 5, пример 6).

Фиг. 5 показывает результаты определения веса стержня для испытательных образцов (полученных из смесей 4.1, 4.2 и 4.3, см. таблицу 5, пример 6) и результаты определения остаточной прочности через 3 часа для испытательных образцов (полученных из смесей 4.1, 4.2 и 4.3, см. таблица у, пример 6).

Фиг. 6 показывает результаты определения веса стержня для испытательных образцов (полученных из смесей 5.1, 5.2 и 5.3, см. таблицу 5, пример 6).

По оси X отложена доля (в %) просеянного RW-наполнителя от суммарной массы Elkem Microsilica® 971 и просеянного RW-наполнителя в формовочной смеси. По оси Y нанесен вес стержня (в граммах), определенный согласно пункту 6.5 примера 6.

Сплошные кружки относятся к определенным экспериментально данным веса стержня для испытательных образцов (согласно примеру 6). Пунктирная линия показывает ожидаемую специалистом линейную зависимость между долей просеянного RW-наполнителя от суммарной массы Elkem Microsilica® 971 и просеянного RW-наполнителя в формовочной смеси и весом стержня (линейная комбинация на основе значений для чистых материалов).

**Пример 1 - Определение распределения частиц по размеру путем лазерного светорассеяния**

Выбор веществ в этом примере является лишь иллюстративным, и посредством лазерного светорассеяния в соответствии с процедурой, описанной в данном примере, могут быть определены также распределения частиц по размерам или средние значения для других типов дисперсного (в виде частиц) диоксида кремния, которые будут использоваться согласно изобретению.

### 1.1 Подготовка образцов

В качестве примера методом лазерного светорассеяния определяли распределение частиц по размеру для имеющегося в продаже (производство фирмы RW Silicium GmbH) тонкодисперсного порошка микрокремнезема (CAS: 69012-64-2), образованного в процессе получения Si (просеянный RW-наполнитель) и в процессе получения ZrO<sub>2</sub> (RW-наполнитель Q1 Plus).

Примерно 1 чайную ложку диоксида кремния в виде частиц смешивали с примерно 100 мл деминерализованной воды и полученный замес перемешивали магнитной мешалкой (IKAMAG RET) 30 секунд со скоростью перемешивания 500 оборотов в минуту. Затем заранее установленный на 100%-ную амплитуду ультразвуковой гомогенизатор (фирма Hielscher; тип UP200HT), оснащенный волноводом S26d7 (Hielscher), погружали в образец и, тем самым, образец подвергали воздействию ультразвука. При этом ультразвуковая обработка была непрерывной (не импульсной). Для исследуемых частиц микрокремнезема с процесса получения Si (просеянный RW-наполнитель) и с процесса получения ZrO<sub>2</sub> (RW-наполнитель Q1 Plus) были выбраны оптимальные продолжительности ультразвуковой обработки, составляющие 300 секунд для просеянного RW-наполнителя и 240 секунд для RW-наполнителя Q1 Plus), которые были установлены заранее, как описано в пункте 1.3 примера 1.

### 1.2 Измерение рассеяния лазерного излучения

Измерения проводили на измерительном устройстве LA-960 (Horiba), далее обозначаемом как LA-960. Для измерений устанавливали скорость циркуляции на 6, скорость перемешивания на 8, получение данных по образцу на 30000, коэффициент сходимости на 15, тип распределения на объемный и показатель преломления (R) на 1,50-0,01i (1,33 для деминерализованной воды как дисперсионной среды) и показатель преломления (B) на 1,50-0,01i (1,33 для деминерализованной воды как дисперсионной среды). Измерения рассеяния лазерного излучения проводили при комнатной температуре (20°C-25°C).

Измерительную камеру LA-960 наполняли на три четверти деминерализованной водой (максимальный уровень заполнения). Затем включали мешалку с заданной настройкой, запускали циркуляцию и воду дегазировали. После этого проводили нулевое измерение с заданными параметрами.

Из образцов, приготовленных согласно пункту 1.1 примера 1, сразу после ультразвуковой обработки централизованно отбирали одноразовой пипеткой пробы объемом 0,5-3,0 мл. Затем все содержимое пипетки вводили в измерительную камеру, так чтобы коэффициент пропускания красного лазера составлял 80%-90%, а коэффициент

пропускания синего лазера 70%-90%. Затем начиналось измерение. Оценка результатов измерения проводилась автоматически на основе заданных параметров.

Было установлено, что исследуемые частицы Silica Fume, полученные с процесса получения Si (просеянный RW-наполнитель) имеют распределение по размеру с округленным до второго знака после запятой средним значением, равным 0,23 мкм.

Было установлено, что исследуемые частицы Silica Fume, полученные с процесса производства ZrO<sub>2</sub> (RW-наполнитель Q1 Plus), имеют распределение по размеру с округленным до второго знака после запятой средним значением, равным 0,84 мкм.

### 1.3 Определение оптимального времени обработки ультразвуком

Оптимальная, в зависимости от типа образца, продолжительность ультразвукового облучения была определена путем проведения серии измерений с разным временем обработки ультразвуком для каждого типа дисперсного диоксида кремния. При этом время ультразвуковой обработки увеличивалось на 10 секунд для каждого следующего образца, начиная с 10 секунд, и сразу по окончании обработки ультразвуком определяли распределение частиц по размерам методом лазерного светорассеяния (LA-960), как описано в пункте 1.2 примера 1. При этом с увеличением времени воздействия ультразвука определенное среднее значение гранулометрического состава сначала уменьшалось, пока, наконец, не начинало снова увеличиваться при более длительном времени воздействия. Для ультразвуковой обработки, описанной в пункте 1.1 примера 1, выбиралась продолжительность обработки, при которой в этой серии измерений для соответствующего типа частиц было определено наименьшее среднее значение распределения по размерам, эта продолжительность ультразвуковой обработки принималась за оптимальное время обработки.

### Пример 2 - Получение испытательных образцов

Этот пример описывает в качестве иллюстрации получение испытательных образцов в виде стержней (формованные изделия); размер образцов указан исключительно для примера, выбор дополнительных веществ, которые будут использоваться в соответствии с изобретением, также является только примерным.

### 2.1 Приготовление формовочных смесей

Для целей данного примера сначала RW-наполнитель (с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением, округленным до второго знака после запятой, равным 0,23 мкм; как пример используемого согласно изобретению синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм) и Q1 Plus (с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением, округленным до второго знака после запятой, равным 0,84 мкм; как пример дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм) смешивали сухими друг с другом; добавляемые количества указаны в таблице 1. Полученную порошкообразную смесь RW-наполнителя и

RW-наполнителя Q1 Plus смешивали вручную с песком Н31 (кварцевый песок; фирма Quartzwerke GmbH, номер зернистости по AFS 46).

Затем добавляли жидкое связующее на основе жидкого стекла с содержанием твердых веществ около 36,2 вес.%, молярным модулем около 2,1, мольным отношением  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{K}_2\text{O}$  около 7,7, содержащее также 2,0 вес.% HOESCH EHS 40 (фирма Hoesch; этилгексилакрилат, активное содержимое примерно 40,0-44,0%; CAS-Nr 126-92-1) и все компоненты перемешивали 120 сек в планетарном смесителе (тип RN 10/20, фирма Morek Multiserw) на 220 оборотах в минуту.

Для примера готовили смеси согласно изобретению и смеси не по изобретению с указанными в таблице 1 весовыми долями используемых компонентов.

**Таблица 1**

смесь N	добавка песка (в.ч.)	добавка связующего (в.ч.)	добавка просеянного RW- наполнителя (в.ч.)	добавка RW- наполнителя Q1 Plus (в.ч.)	доля просеянного RW-
					наполнителя от полного количества просеянного RW-наполнителя и RW- наполнителя Q1 Plus в формовочной смеси (%)
1	100	2,2	0,80	0,00	100
2	100	2,2	0,76	0,04	95
3	100	2,2	0,72	0,08	90
4	100	2,2	0,64	0,16	80
5	100	2,2	0,60	0,20	75
6	100	2,2	0,48	0,32	60
7	100	2,2	0,40	0,40	50
8	100	2,2	0,32	0,48	40
9	100	2,2	0,20	0,60	25
10	100	2,2	0,16	0,64	20
11	100	2,2	0,08	0,72	10
12	100	2,2	0,04	0,76	5
13	100	2,2	0,00	0,80	0

## 2.2 Получение образцов

Из формовочных смесей, приготовленных в соответствии с примером 2, формировали образцы размерами 22,4мм x 22,4мм x 185мм. Для этого соответствующие формовочные смеси вводили с помощью сжатого воздуха (4 бара) и времени выдачи 3 сек в инструмент для формования испытательных стержней с температурой 180°C. Образцы подвергали термоотверждению в течение 30 секунд при 180°C и при этом дополнительно

обрабатывали нагретым комнатным воздухом при давлении аэрации 2 бара и температуре газа и шланга для подачи газа 180°C. Затем формовочный инструмент открывали, отвержденные образцы вынимали и укладывали для охлаждения.

### **Пример 3- Определение веса стержня**

Этот пример описывает исключительно для иллюстрации определение веса стержня для испытательных образцов (формованных изделий).

Образцы, полученные в соответствии с примером 2 из смесей 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 13, после охлаждения в течение примерно часа взвешивали на лабораторных весах. Результаты представлены в таблице 2, при этом данные по весу стержня соответствуют среднему значению по 9 отдельным измерениям. При этом номера смесей в таблице 2 соответствуют номерам смесей в таблице 1, так что одинаковые номера смеси означают одинаковый состав формовочной смеси.

**Таблица 2**

смесь N	вес стержня (г)
1	148,3
2	149,2
3	149,8
5	151,8
7	154,0
9	155,9
11	156,6
12	157,0
13	157,3

### **Пример 4 - Определение влагостойкости**

Этот пример описывает, исключительно для иллюстрации, определение стойкости к воздействию влаги (влажностойкости) образцов (формованных изделий).

#### **4.1 Определение часовой прочности**

Образцы, полученные в соответствии с примером 2 из смесей 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, после охлаждения в течение одного часа вводили в прибор для испытания на прочность от фирмы Georg Fischer, оснащенный устройством для трехточечного изгиба (фирма MogeK Multiserw), и измеряли усилие, которое приводит к разрушению образцов. Считанное по прибору значение (в Н/см<sup>2</sup>) дает часовую прочность.

#### **4.2 Определение абсолютной остаточной прочности через 22ч в климатизированном шкафу**

Образцы, полученные в соответствии с примером 2 (номера смесей согласно примеру 4.1) после охлаждения в течение одного часа хранили в течение 22 часов в контролируемых условиях 30°C и относительной влажности воздуха 75% в

климатизированном шкафу (VC 0034, фирма Vötsch).

Затем определяли абсолютную остаточную прочность, вводя соответствующий образец в прибор для испытания на прочность от фирмы Georg Fischer, оснащенный устройством для трехточечного изгиба (фирма Morek Multiserw), и измеряя усилие, которое приводит к разрушению образцов. Считанное по прибору значение (в Н/см<sup>2</sup>) дает абсолютную остаточную прочность. Для стержней, которые были разрушены еще до истечения 22 часов, абсолютная остаточная прочность была принята равной 0 Н/см<sup>2</sup>.

#### 4.3 Определение влагостойкости

Для определения влагостойкости для каждого номера смеси было рассчитано среднее значение по 6 измерениям абсолютной остаточной прочности (пример 4.2), которое делили на среднее по трем измерениям значение часовой прочности (пример 4.1). Полученное значение умножали на 100%, что дает в результате влагостойкость. Определенные таким способом значения влагостойкости приведены в таблице 3. При этом номера смесей в таблице 3 соответствуют номерам смесей в таблице 1, так что одинаковые номера смеси означают одинаковый состав формовочной смеси.

**Таблица 3**

смесь N	влагостойкость (%)
1	42
3	41
4	37
5	42
6	40
7	36
8	36
9	29
10	29
11	24
13	4

#### Пример 5 - Синергический эффект

Ниже в обзорной таблице 4 сведены результаты примера 3 (таблица 2) и примера 4 (таблица 3). К обзорной таблице 4 относится график, показанный на фиг. 1, построенный на основе этой таблицы.

**Таблица 4**

смесь N	доля просеянного RW-наполнителя от	вес стержня (г)	влагостойкость (%)
	общего количества просеянного RW-наполнителя и RW-наполнителя Q1 Plus в формовочной смеси		

	(%)		
1	100	148,3	42
2	95	149,2	-
3	90	149,8	41
4	80	-	37
5	75	151,8	42
6	60	-	40
7	50	154,0	36
8	40	-	36
9	25	155,9	29
10	20	-	29
11	10	156,6	24
12	5	157,0	-
13	0	157,3	4

Из обзорной таблицы 4 и относящейся к ней фиг. 1 следует, что обычно при отношении полной массы дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а именно материала RW-наполнитель Q1 Plus (гранулометрическое распределение со средним значением, округленным до второго знака после запятой, равным 0,84 мкм) к полной массе синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, а именно просеянного RW-наполнителя (гранулометрическое распределение со средним значением, округленным до второго знака после запятой, равным 0,23 мкм) предпочтительными являются значения в диапазоне от 20:1 до 1:20, так как в этом диапазоне наблюдается существенный двойной синергический эффект, который выражается в неожиданной высокой (повышенной синергически) влагостойкости при одновременно неожиданно высоком (повышенном синергически) удельном весе формованного изделия (здесь: вес стержня) (т.е. соответствующие значения лежат выше ожидаемых значений). Эти значения предпочтительно находятся в интервале от 5:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:20, особенно предпочтительно от 2:1 до 1:20, в высшей степени предпочтительно от 1,5:1 до 1:20. При этом особенно предпочтительной является доля синтетического аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм (в примере это просеянный RW-наполнитель с гранулометрическим распределением со средним значением, округленным до второго знака после запятой, равным 0,23 мкм), по меньшей мере 40 вес.% от полной массы двух используемых типов.

Таким образом, соответствующие продукты обеспечивают, с одной стороны, высокую стабильность при хранении (в частности, устойчивость к действию влаги), а с другой стороны, высокое сжатие формованной формовочной смеси, что приводит к высокому качеству и низкому уровню дефектов в поверхности полученного из них термоотверждаемого формованного изделия, что, в свою очередь, приводит к высокому качеству и низкому уровню дефектов в поверхности металлических отливок, полученных способом согласно изобретению, которая во время литья контактирует с термоотверждаемым формованным изделием.

### **Пример 6 - Сравнительные исследования**

#### **6.1 Общие указания для понимания исследований:**

Этот пример относится к сравнительным исследованиям 15 разных формовочных смесей, указанных в таблице 5. В частности, эксперименты согласно изобретению сравнивались с экспериментами не по изобретению, которые были проведены в соответствии с документом WO2009/056320 A1.

Соответствующими изобретению являются исследования с формовочными смесями 1.3, 2.3, 3.3 и 4.3 согласно таблице 5. Все другие формовочные смеси не соответствуют изобретению.

Во всех исследованных формовочных смесях использовали один и тот же кварцевый песок и одно и то же щелочное жидкое стекло в одинаковых количествах, см таблицу 5 и соответствующую сноску 1, в которой приводятся подробные сведения о составе щелочного жидкого стекла.

В качестве синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в 10 следующих формовочных смесях 1.1, 1.3, 2.1, 2.3, 3.1, 3.3, 4.1, 4.3, 5.1 и 5.3 использовался Elkem Microsilica® 971U. Как указано в примечании 5 к таблице 5, среднее значение распределения частиц по размеру (округленное до второго знака после запятой), определенное в соответствии с методом определения из примера 1, составляет 0,20 мкм. Было установлено, что оптимальное время облучения (см. пункт 1.3 в примере 1) составляет 1020 секунд.

В восьми следующих формовочных смесях 1.2, 1.3, 2.2, 2.3, 3.2, 3.3, 4.2 и 4.3 в качестве дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, использовался RW-наполнитель Q1 Plus; согласно примеру 1.2, этот материал имеет распределение частиц по размеру со средним значением, округленным до второго знака после запятой, 0,84 мкм.

В двух формовочных смесях 5.2 и 5.3 (в формовочной смеси 5.3 наряду с Elkem Microsilica® 971U) в качестве синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, использовался просеянный RW-наполнитель; согласно примеру 1.2, этот материал имеет распределение частиц по размеру

со средним значением, округленным до второго знака после запятой, 0,23 мкм.

В формовочных смесях 1.1-1.3 ПАВ не использовался, а в других формовочных смесях использовалось три разных ПАВа, всегда в одинаковых количествах. Сведения о химическом составе ПАВов приведены в сносках 2, 3 и 4 таблицы 5.

Исследования проводили на 5 группах формовочных смесей (1.1-1.3, 2.1-2.3, 3.1-3.3, 4.1-4.3 и 5.1-5.3):

- Первое исследование соответственно в каждой группе (формовочные смеси 1.1, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1) относится к формовочной смеси только с Elkem Microsilica ® 971U в качестве единственного синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц.

- Второе исследование в каждой группе относится к формовочной смеси без Elkem Microsilica ® 971U, но либо с RW-наполнителем Q1 Plus (формовочные смеси 1.2, 2.2, 3.2, 4.2), либо с просеянным RW-наполнителем (формовочная смесь 5.2) как единственным синтетическим аморфным диоксидом кремния в виде частиц.

- Третье исследование соответственно в каждой группе относится к формовочной смеси с Elkem Microsilica ® 971U и дополнительно либо с RW-наполнителем Q1 Plus (формовочные смеси 1.3, 2.3, 3.3, 4.3), либо с просеянным RW-наполнителем (формовочная смесь 5.3).

В формовочных смесях 1.3, 2.3, 3.3, 4.3 использовали два типа синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, один тип представляет собой Elkem Microsilica ® 971U с распределением частиц по размеру, измеренным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, а другой RW-наполнитель Q1 Plus с распределением частиц по размеру, измеренным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм.

В формовочной смеси 5.3 использовали два типа синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, каждый из которых имеет распределение частиц по размеру, измеренное лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

## 6.2 Приготовление формовочных смесей

Для приготовления указанных в таблице 5 формовочных смесей брали кварцевый песок Н32, добавляли щелочное жидкое стекло и при необходимости ПАВ (поверхностно-активное вещество). Смесь перемешивали 1 минуту в планетарном смесителе (тип RN 10/20, фирма Morek Multiserw) на 200 оборотах в минуту. Затем добавляли дисперсный аморфный диоксид кремния и полученную смесь перемешивали затем в течение еще одной минуты в планетарном смесителе.

Таблица 5

формовочная смесь	кварцевый песок Н32	щелочное жидкое стекло <sup>1</sup>	ПАВ		дисперсный аморфный диоксид кремния Elkem Microsilica® 971U <sup>5</sup>	другой дисперсный аморфный диоксид кремния		по изобретению да/нет	
			название	в.ч.		название	в.ч.		
1.1	100	2,0	--	--	0,50	--	--	нет	
1.2	100	2,0	--	--	--	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,50	нет	
1.3	100	2,0	--	--	0,25	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,25	да	
2.1	100	2,0	EHS <sup>2</sup>	0,05	0,50	--	--	нет	
2.2	100	2,0	EHS <sup>2</sup>	0,05	--	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,50	нет	
2.3	100	2,0	EHS <sup>2</sup>	0,05	0,25	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,25	да	
3.1	100	2,0	Melpers <sup>3</sup>	0,05	0,50	--	--	нет	
3.2	100	2,0	Melpers <sup>3</sup>	0,05	--	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,50	нет	
3.3	100	2,0	Melpers <sup>3</sup>	0,05	0,25	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,25	да	
4.1	100	2,0	SOS <sup>4</sup>	0,05	0,50	--	--	нет	
4.2	100	2,0	SOS <sup>4</sup>	0,05	--	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,50	нет	
4.3	100	2,0	SOS <sup>4</sup>	0,05	0,25	Q1 Plus <sup>6</sup>	0,25	да	
5.1	100	2,0	SOS <sup>4</sup>	0,05	0,50	--	--	нет	
5.2	100	2,0	SOS <sup>4</sup>	0,05			просеянный RW-наполнитель <sup>7</sup>	0,50	нет
5.3	100	2,0	SOS <sup>4</sup>	0,05	0,25		просеянный RW-наполнитель <sup>7</sup>	0,25	нет

<sup>1</sup> щелочное жидкое стекло с молярным модулем ( $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  где  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ) примерно 2,2; содержанием твердых веществ около 36,2 вес.% и мольным отношением  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{K}_2\text{O}$  примерно 3,6:1,0.

<sup>2</sup> 2-этилгксилсульфат в воде (фирма Hoesch)

<sup>3</sup> Melpers® VP 4547/240 L (модифицированный полиакрилат в воде, фирма BASF)

<sup>4</sup> Texaron® 842 UP (октилсульфат натрия в воде, фирма BASF)

<sup>5</sup> Elkem Microsilica® 971U (пирогенная кремниевая кислота; получение в дуговой печи; среднее значение распределения частиц по размеру, определенное лазерным светорассеянием, 0,20 мкм, определение согласно примеру 1)

<sup>6</sup> RW-наполнитель Q1 Plus (фирма RW Silicium GmbH, микрокремнезем с производства ZrO<sub>2</sub>; среднее значение распределения частиц по размеру, определенное лазерным светорассеянием, 0,84 мкм, определение согласно примеру 1)

<sup>7</sup> просеянный RW-наполнитель (фирма RW Silicium GmbH, микрокремнезем с производства ZrO<sub>2</sub>; среднее значение распределения частиц по размеру, определенное лазерным светорассеянием, 0,23 мкм, определение согласно примеру 1)

### 6.3 Получение испытательных образцов в виде стержня

Из формовочных смесей, приготовленных в соответствии с пунктом 6.2, с составами, указанными в таблице 5, формировали образцы размерами 22,4мм x 22,4мм x 185мм. Для этого соответствующие формовочные смеси вводили с помощью сжатого воздуха (2 бара) в инструмент для формования испытательных стержней с температурой 180°C и оставляли на 50 секунд в формовочном инструменте. Для ускорения твердения смесей в течение последних 20 секунд через формовочный инструмент пропускали горячий воздух (3 бара, 150°C). Затем формовочный инструмент открывали и образцы (22,4мм x 22,4мм x 185мм) извлекали.

Образцы использовали в исследованиях в соответствии со следующими пунктами 6.4-6.7; при этом образцы не по изобретению на основе группы формовочных смесей 5.1-5.3 использовали только в исследование согласно пункту 6.5 (определение веса стержня).

### 6.4 Определение прочности при высокой температуре

Сразу после извлечения из формовочного инструмента образцы, полученные в соответствии с пунктом 6.3, помещали в прибор для испытания на прочность от фирмы Georg Fischer, оснащенный устройством для трехточечного изгиба (фирма Morek Multiserw), и через 10 секунд после открывания формовочного инструмента измеряли усилие, которое приводит к разрушению образцов. Считанное по прибору значение (в Н/см<sup>2</sup>) дает прочность при высокой температуре. Результаты приведены в таблице 6, при этом указанные величины представляют собой средние значения по трем отдельным измерениям.

### 6.5 Определение веса стержня

Образцы, полученные в соответствии с пунктом 6.3, взвешивали на лабораторных весах после охлаждения в течение примерно одного часа. Результаты приведены в таблице 6, соответствующие указанные данные по весу стержня соответствует среднему значению по 9 отдельных измерениям.

### 6.6. Определение часовой прочности

Образцы, полученные в соответствии с пунктом 6.3, после извлечения из формовочного инструмента укладывали горизонтально на раму так, чтобы они опирались на раму только в области двух концов их самого длинного размера, а между контактными поверхностями на расстоянии около 16 см образцы лежали свободно без опоры. Через 1 час охлаждения после извлечения из формовочного инструмента образцы помещали в прибор для испытания на прочность от фирмы Georg Fischer, оснащенный устройством для трехточечного изгиба (фирма Morek Multiserw), и измеряли усилие, которое приводит к разрушению образцов. Считанное по прибору значение (в Н/см<sup>2</sup>) дает часовую прочность. Результаты представлены в таблице 6, при этом указанные величины представляют собой средние значения по трем отдельным измерениям.

### 6.7. Определение остаточной прочности через 3 часа и относительной остаточной прочности через 3 часа

Образцы, полученные в соответствии с пунктом 6.3, после извлечения из

формовочного инструмента, как описано в пункте 6.6, охлаждали в течение одного часа в условиях окружающей среды в лаборатории и затем хранили на той же раме в течение 3 часов (3ч) в контролируемых условиях 30°C и относительной влажности воздуха 75% в климатизированном шкафу (VC 0034, фирма Vötsch).

Затем определяли абсолютную остаточную прочность через 3 часа, вводя соответствующий образец в прибор для испытания на прочность от фирмы Georg Fischer, оснащенный устройством для трехточечного изгиба (фирма Morek Multiserw), и измеряли усилие, которое приводит к разрушению образцов. Считанное по прибору значение (в Н/см<sup>2</sup>) дает абсолютную остаточную прочность через 3 часа. Для стержней, которые были разрушены еще до истечения 3 часов, абсолютная остаточная прочность была принята равной 0 Н/см<sup>2</sup>. Результаты приведены в таблице 6, при этом указанные величины представляют собой средние значения по трем отдельным измерениям.

Для определения относительной остаточной прочности через 3 часа значения абсолютной остаточной прочности через 3 часа делились на соответствующие значения часовой прочности. Полученные значения умножались на 100%; соответствующий результат и представляет собой относительную остаточную прочность через 3 часа. Результаты приведены в таблице 6.

#### 6.8 Результаты:

Выбранные результаты измерений, выполненных в соответствии с пунктами 6.4-6.7, представлены на фигурах 2-6 (смотри пояснения к фигурам, приведенные выше). Результаты всех измерений в пунктах 6.4-6.7 сведены также в таблице 6; при этом измеренные значения для наглядности округлены до первого знака после запятой. Номера формовочных смесей в таблице 6 соответствуют номерам из таблицы 5.

**Таблица 6**

<b>формовочная смесь</b>	<b>вес стержня</b>	<b>прочность при высокой температуре</b>	<b>часовая прочность</b>	<b>остаточная прочность через 3ч (30°C/75% RH)</b>	<b>Относительная остаточная прочность через 3ч (30°C/75% RH)</b>
	[г]	[Н/см <sup>2</sup> ]	[Н/см <sup>2</sup> ]	[Н/см <sup>2</sup> ]	[Н/см <sup>2</sup> ]
1.1	136,0	112	257	101	39
1.2	146,7	88	317	0	0
1.3	143,4	112	275	95	35
2.1	140,6	135	341	197	58
2.2	148,7	141	432	167	39
2.3	146,2	140	402	197	49
3.1	137,9	146	378	239	63

3.2	148,2	153	461	185	40
3.3	144,5	158	426	233	55
4.1	140,1	141	317	124	39
4.2	148,1	146	411	59	14
4.3	145,4	123	356	119	33
5.1	140,1	-	-	-	-
5.2	141,4	-	-	-	-
5.3	140,7	-	-	-	-

Из таблицы 6 и фигур 2-5, относящихся к содержащим три члена группам формовочных смесей (1.1-1.3 до 4.1-4.3) следует, что для всех случаев использования Elkem Microsilica ® 971U (дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением при 0,20 мкм, т.е. в интервале от 0,1 до 0,4 мкм), и RW-наполнителя Q1 Plus (дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением 0,84 мкм, то есть в интервале от 0,7 до 1,5 мкм) вес стержня в полученных образцах неожиданно оказался высоким, а именно выше, чем дает линейная комбинация значений для образцов только с Elkem Microsilica ® 971U или только с RW-наполнителем Q1 Plus (линейная комбинация показана пунктирной линией).

В каждом случае наблюдается значительный двойной синергический эффект, который выражается в неожиданно высоком (увеличенном синергически) удельном весе формованного изделия (здесь: вес стержня) при одновременно неожиданно высокой (увеличенной синергически) относительной остаточной прочности через 3 часа.

Из таблицы 6 и фигуры 6, относящейся к группе из 3 формовочных смесей 5.1-5.3 следует, что для формовочной смеси 5.3, т.е. при одновременном использовании Elkem Microsilica ® 971U (дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением при 0,20 мкм, т.е. в интервале от 0,1 до 0,4 мкм) и просеянного RW-наполнителя (дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением 0,23 мкм, то есть также в интервале 0,1 до 0,4 мкм), вес стержня для полученных образцов не был выше, чем дает линейная комбинация значений для образцов только с Elkem Microsilica ® 971U (формовочная смесь 5.1) или только с просеянным RW-наполнителем (формовочная смесь 5.2) (линейная комбинация показана пунктирной линией); таким образом, двойного синергического эффекта не наблюдается.

Неожиданные преимущества изобретения особенно очевидны в сравнении с экспериментами со смесями формовочных материалов 1.1, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1, не соответствующими настоящему изобретению, которые были проведены в соответствии с заявкой WO2009/056320 A1. Вес стержня для формовочных смесей согласно изобретению всегда значительно выше, в то же время относительная остаточная прочность через 3 часа

снижается в степени, не являющейся существенной для промышленной практики (двойной синергический эффект).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, в качестве добавки для формовочной смеси, которая содержит по меньшей мере:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- жидкое стекло,

для повышения влагостойкости формованного изделия, которое может быть получено в результате термоотверждения формовочной смеси.

2. Способ получения термоотвержденного формованного изделия с повышенной влагостойкостью, содержащий следующие этапы:

(i) приготовление формовочной смеси путем смешивания по меньшей мере следующих компонентов

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- жидкое стекло,

(ii) формование формовочной смеси,

(iii) термоотверждение формованной формовочной смеси с получением формованного изделия,

**отличающийся тем, что** компоненты формовочной смеси смешиваются также с дисперсным материалом в качестве добавки, которая как единственный компонент или как один из нескольких компонентов содержит синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

3. Способ по п. 2, причем для приготовления формовочной смеси готовят твердую смесь или суспензию путем смешения по меньшей мере следующих твердых компонентов:

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащей как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным

светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем полученную твердую смесь или суспензию смешивают с другими компонентами формовочной смеси.

4. Смесь для применения в способе по одному из п.п. 2-3, содержащая по меньшей мере следующие твердые компоненты:

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащей как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем смесь является твердой смесью или суспензией твердых компонентов в жидкости-носителе, предпочтительно твердой смесью.

5. Смесь по п. 4, содержащая по меньшей мере следующие компоненты:

- огнеупорный основной формовочный материал с номером зернистости по AFS в интервале 30-100,

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

- жидкое стекло, а также

- в качестве добавки, дисперсный материал, содержащей как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм.

6. Смесь по п. 5, причем в смеси

- доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,015 вес.%, особенно предпочтительно больше 0,02 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- доля дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,015 вес.%, особенно предпочтительно больше 0,02 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- суммарная доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, и дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним

значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,3 вес.%, от полного веса смеси,

и/или

- суммарная доля аморфного диоксида кремния составляет менее 2 вес.%, но предпочтительно больше 0,3 вес.%, от полного веса смеси.

7. Смесь по одному из предыдущих пунктов 4-6, которая может быть получена способом, включающим следующие этапы:

(i) приобретение или приготовление отдельного количества дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

(ii) приобретение или приготовление некоторого количества дисперсного материала, содержащего как единственный компонент или как один из нескольких компонентов синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

(iii) смешение количеств, приобретенных или приготовленных на этапах (i) и (ii).

8. Смесь по одному из предыдущих пунктов 4-7, причем отношение полной массы дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

к

полной массе синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

лежит в интервале от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 5:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:20, особенно предпочтительно от 2:1 до 1:20, в высшей степени предпочтительно от 1,5:1 до 1:20.

9. Применение по п. 1, способ по одному из п.п. 2 или 3 или смесь по одному из п.п. 4-8, причем

синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

выбраны или независимо друг от друга выбираются из группы, состоящей из

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, который содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве

сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, и который предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ ,

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, получаемый окислением металлического кремния кислородсодержащим газом;

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, получаемый резким охлаждением расплава диоксида кремния,

а также

- их смесей.

10. Применение по п. 1 или 9, способ по одному из п.п. 2 или 3 или по п. 9 или смесь по одному из п.п. 4-9, причем

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм, содержит диоксид кремния в количестве по меньшей мере 90 вес.%, в расчете на полную массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, а также, в качестве сопутствующего компонента, по меньшей мере углерод, причем он предпочтительно получен восстановлением кварца в электродуговой печи;

и/или

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм, представляет собой синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц, который в качестве сопутствующего компонента содержит оксид циркония и который предпочтительно получен термическим разложением  $ZrSiO_4$ .

11. Применение по п. 1 или 9-10, способ по одному из п.п. 2-3 или 9-10 или смесь по одному из п.п. 3-10, причем в смесь или формовочную смесь добавляется один или несколько компонентов, выбранных из группы, состоящей из сульфата бария, оксидных соединений бора, графита, углеводов, литийсодержащих соединений, фосфорсодержащих соединений, микросфер, сульфида молибдена, чешуйчатых смазок, ПАВов, кремнийорганических соединений, оксида алюминия и алюминийсодержащих соединений.

12. Применение по п. 1 или 9-11, способ по одному из п.п. 2-3 или 9-11 или смесь по одному из предыдущих пунктов 3-11, причем

- синтетический аморфный диоксид кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

и/или

- дисперсный аморфный диоксид кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

обладают пуццолановой активностью.

13. Применение по п. 1 или 9-12, способ по одному из п.п. 2-3 или 9-12 или смесь по одному из предыдущих пунктов 3-12, причем активность  $Ra^{226}$  в смеси или формовочной смеси составляет не более 1 Бк/г.

14. Набор для получения смеси по одному из предыдущих пунктов 4-13, содержащий по меньшей мере

- в качестве первого компонента или в первом компоненте набора, некоторое количество дисперсного аморфного диоксида кремния с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,7 до 1,5 мкм,

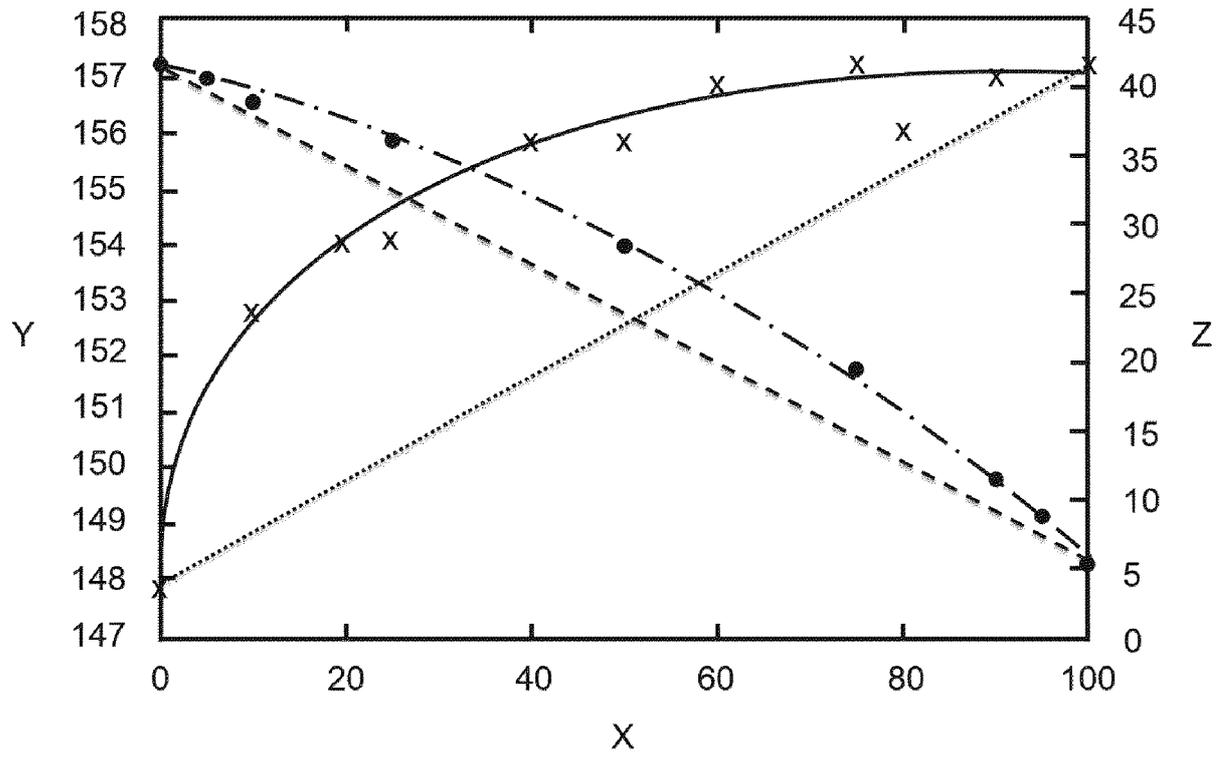
- в качестве второго компонента или во втором компоненте набора, некоторое количество синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц с распределением частиц по размеру, определенным лазерным светорассеянием, со средним значением в интервале от 0,1 до 0,4 мкм,

причем первый и второй компоненты набора пространственно отделены друг от друга.

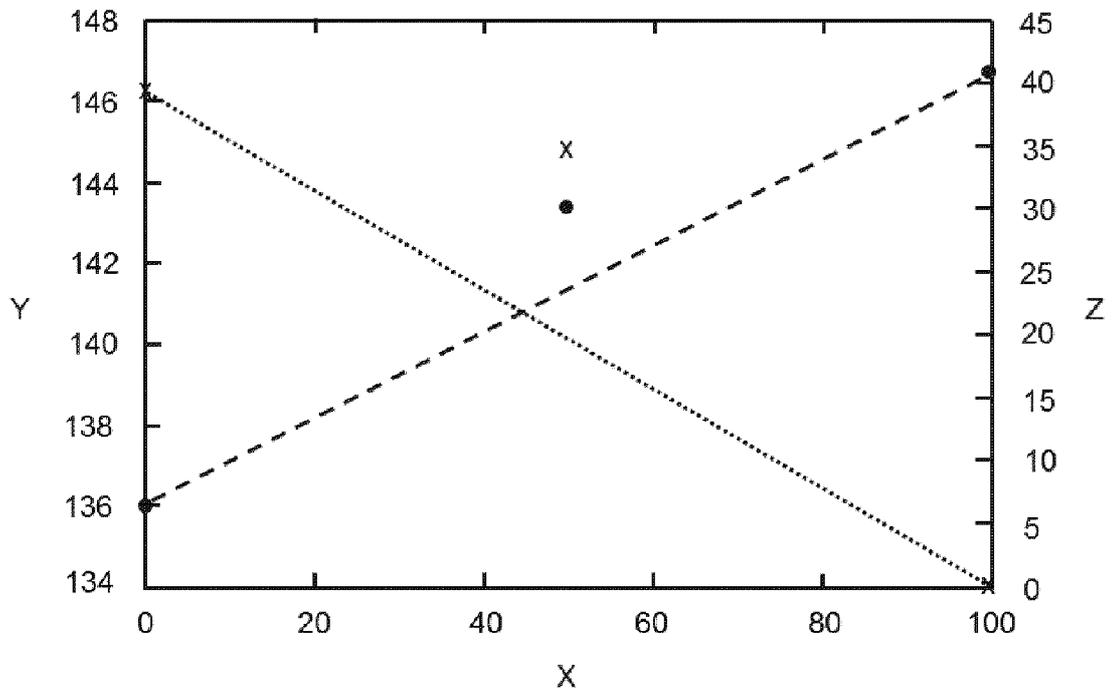
15. Применение смеси по одному из предыдущих пунктов 4-13 при изготовлении литейных форм или стержней для обработки металлов.

По доверенности

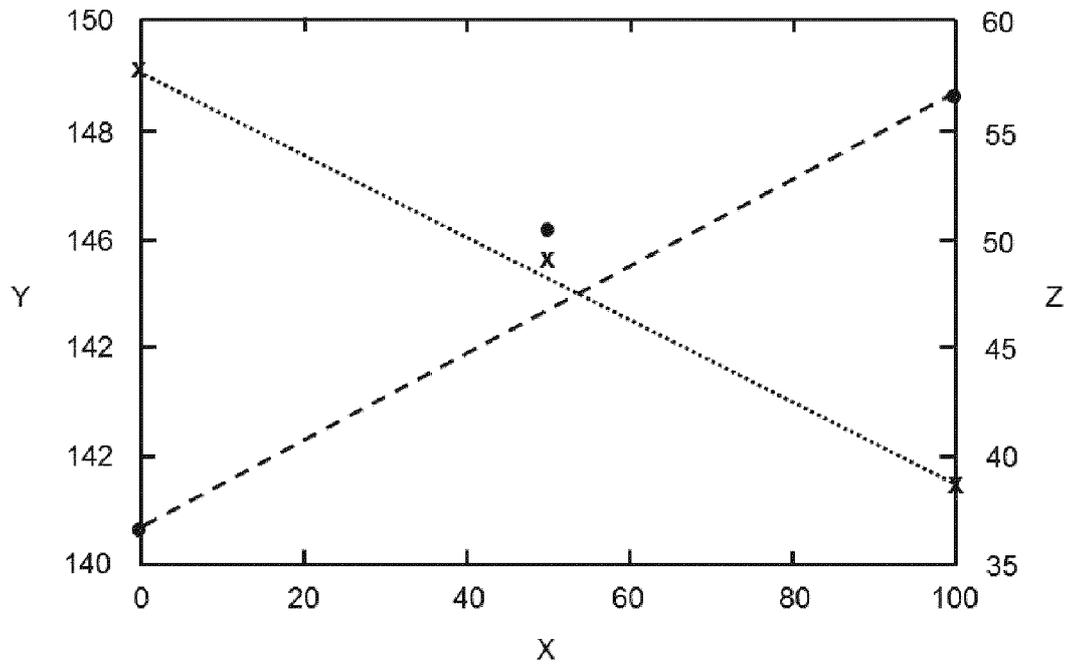
ФИГ.1



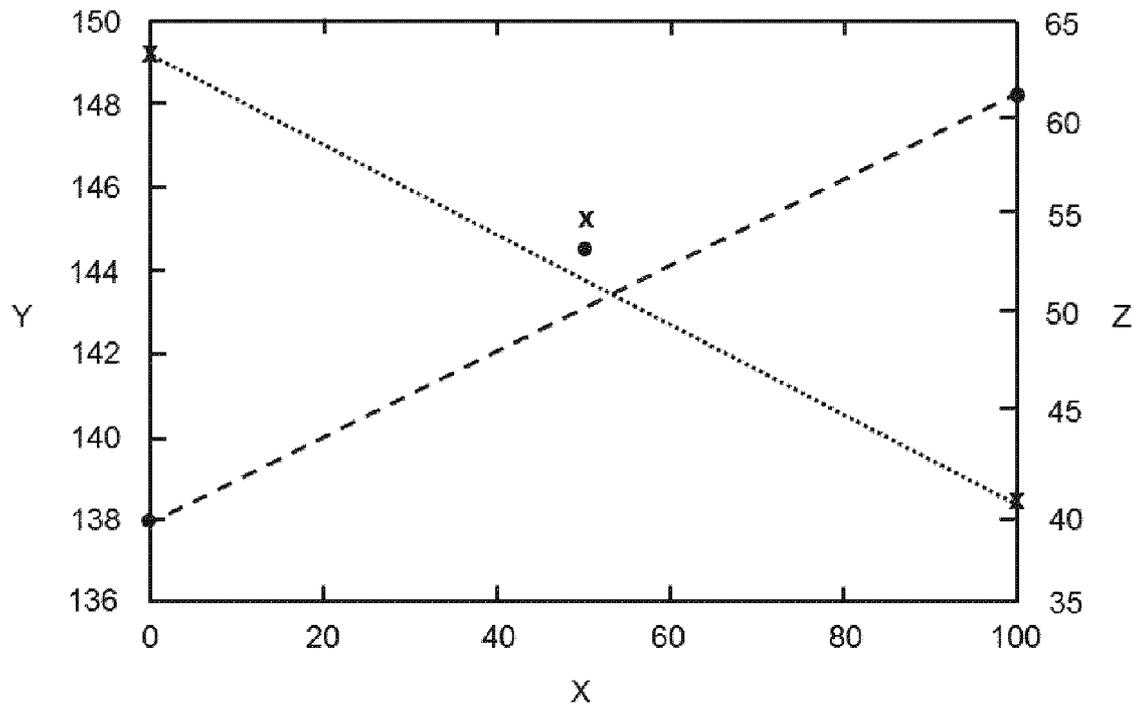
ФИГ.2



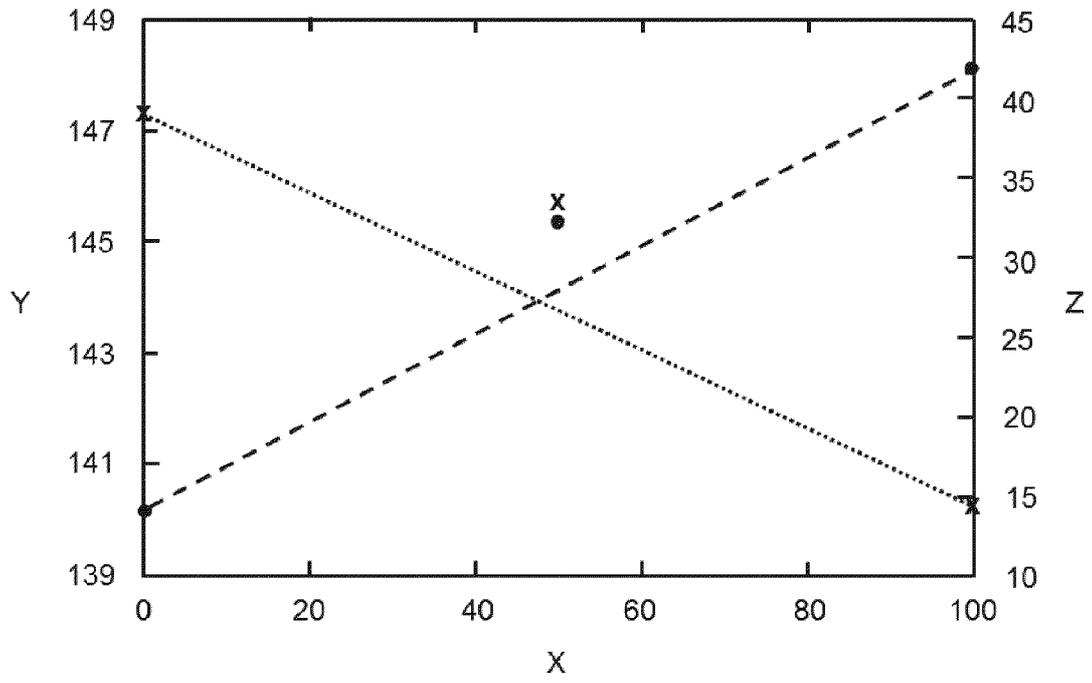
ФИГ.3



ФИГ.4



ФИГ.5



ФИГ.6

