

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390354** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.03.20

(22) Дата подачи заявки
2021.07.12

(51) Int. Cl. **B22C 1/18** (2006.01)
B22C 5/00 (2006.01)
B22C 9/00 (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01)
B33Y 80/00 (2015.01)
C04B 28/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛИТЕЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ФОРМА, СТЕРЖЕНЬ, ЭЛЕМЕНТ ПИТАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ИЛИ СМЕСЬ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, А ТАКЖЕ УСТРОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

(31) **10 2020 119 013.1**

(32) **2020.07.17**

(33) **DE**

(86) **PCT/EP2021/069276**

(87) **WO 2022/013129 2022.01.20**

(71) Заявитель:

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

(72) Изобретатель:

**Мунши Азгхар (IT), Варговиц Рене,
Райнольд Лукас Мирко, Швайнефусс
Мария (DE)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Предложен способ получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов, включающий следующие стадии: (S1) получение или обеспечение системы связующего, содержащей следующие компоненты в трех пространственно разделенных емкостях: компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц, первый жидкий компонент (B), содержащий жидкое стекло, и второй жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе, (S2) приведение в контакт материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на одной или нескольких стадиях таким образом, чтобы получить в результате смесь формовочных материалов, в которой ионы алюмината и аморфный диоксид кремния в виде частиц полностью или частично перемешаны с жидким стеклом, при этом стадии (S1) и (S2) проводят в оборудовании для получения смесей формовочных материалов. Также описаны соответствующие смесь формовочных материалов и аппараты и применения.

A1

202390354

202390354

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-577046EA/055

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛИТЕЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ФОРМА, СТЕРЖЕНЬ, ЭЛЕМЕНТ ПИТАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ИЛИ СМЕСЬ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, А ТАКЖЕ УСТРОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов. Дополнительные подробности в отношении способа по настоящему изобретению будут очевидны из прилагаемой формулы изобретения и последующего описания. Настоящее изобретение дополнительно относится к соответствующим формам, стержням, элементам питающего устройства и смесям формовочных материалов. Более того, настоящее изобретение относится к аппарату для осуществления способа по настоящему изобретению и к соответствующему применению аппарата по настоящему изобретению для осуществления способа по настоящему изобретению. Настоящее изобретение дополнительно относится к применению жидкого компонента, содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, в качестве второго жидкого компонента отверждаемой системы связующего для усиления влагостойкости формовочного изделия, содержащего материал основы формы, связанный отвержденной системой связующего. Настоящее изобретение также относится к применению жидкого компонента, содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, для получения изделия с помощью способа по настоящему изобретению. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению компонента, содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первый жидкий компонент и второй жидкий компонент для получения связующего. Подробности в отношении каждого из этих объектов будут очевидны из прилагаемой формулы изобретения и последующего описания.

Литье в форму для литья по выплавляемым моделям представляет собой широко применяемый способ получения компонентов с формой, близкой к заданной. После литья форма разрушается, а литая деталь извлекается. Формы для литья по выплавляемым моделям представляют собой литейные формы и, следовательно, являются негативными формами; они содержат полость, в которую осуществляется литье, в результате чего получают готовую литую деталь. Внутренние контуры будущей литой детали формируются посредством стержней. При получении литейной формы модель изготавливаемой литой детали образует полость в формовочном материале. Ссылки на соответствующие детали приведены в абзацах [0001] - [0005] документа DE 10 2017 107531 A1.

В документе DE 10 2012 020 509 A1 раскрывается смесь формовочных материалов для получения литейных форм и стержней для обработки металлов, содержащая по меньшей мере: огнеупорный материал основы формы; неорганическое связующее и аморфный SiO_2 в виде частиц, получаемый путем термического разрушения ZrSiO_4 с

получением ZrO_2 и SiO_2 . Кроме того, в DE 10 2012 020509 A1 раскрывается, что смесь формовочных материалов может содержать неорганическое связующее, например, на основе жидкого стекла.

В документе DE 10 2013 111626 A1 раскрывается смесь формовочных материалов для получения форм или стержней, по меньшей мере содержащая: огнеупорный материал основы формы, жидкое стекло в качестве связующего, аморфный диоксид кремния в виде частиц и одно или несколько порошкообразных оксидных соединений бора. В документе дополнительно раскрыто, что добавление соединений бора к смеси формовочных материалов усиливает гидролитическую устойчивость изготовленных из него стержней.

В документе DE 10 2013 106276 A1 раскрывается смесь формовочных материалов для получения литейных форм и стержней для обработки металлов, содержащая по меньшей мере: огнеупорный материал основы формы; и аморфный SiO_2 в виде частиц и жидкое стекло в качестве органического связующего с молярным соотношением $[SiO_2]/[M_2O]$, составляющим от 1,9 до 2,60, предпочтительно от 1,95 до 2,40 и более предпочтительно от 2 до 2,30. Соединения лития, где молярное соотношение $[Li_2O]/[M_2O]$ или $[Li_2O_{\text{активный}}]/[M_2O]$ в смеси формовочных материалов составляет от 0,030 до 0,17, предпочтительно от 0,035 до 0,16 и более предпочтительно от 0,040 до 0,14. В этом документе дополнительно раскрывается, что добавление соединений лития в смесь формовочных материалов улучшает гидролитическую устойчивость формовочных изделий, полученных с ее помощью.

В документе EP 1802409 B1 раскрывается смесь формовочных материалов для получения литейных форм для обработки металлов, по меньшей мере содержащая: огнеупорный материал основы формы, связующее на основе жидкого стекла, характеризующаяся тем, что в смесь формовочных материалов добавлена доля синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц; в абзаце [0078] указано, что добавление силана положительно влияет на прочность, в частности, в отношении устойчивости к высокой влажности.

В документе EP 2209572 B1 раскрывается смесь формовочных материалов для получения литейных форм для обработки металлов, по меньшей мере содержащая: огнеупорный материал основы формы; связующее на основе жидкого стекла; долю оксида металла в виде частиц, выбранного из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида титана и оксида цинка, при этом в смесь формовочных материалов добавлена доля по меньшей мере одного поверхностно-активного агента. В соответствии с абзацем [0153] документа EP 2209572 B1, путем добавления как аморфного диоксида кремния, так и поверхностно-активных веществ можно наблюдать одновременное увеличение жаропрочности и веса стержня, хотя прочность до термической обработки и гидролитическая устойчивость также являются преимущественными.

В документе EP 2104580 B1 раскрывается смесь формовочных материалов для получения литейных форм для обработки металлов, по меньшей мере содержащая: огнеупорный материал основы формы; связующее на основе жидкого стекла; долю оксида

металла в виде частиц, выбранного из группы диоксида кремния, оксида алюминия, оксида титана и оксида цинка, при этом в смесь формовочных материалов добавлена доля по меньшей мере одного углевода. В абзаце [0112] документа EP 2104580 B1 раскрывается, что добавление углеводных соединений, в частности, соединений декстрина, неожиданно приводит к увеличению жаропрочности; кроме того, сообщается об улучшении стабильности хранения полученных стержней.

Таким образом, в предшествующем уровне техники уже раскрыты смеси формовочных материалов на основе жидкого стекла. Также известно, что, исходя из конкретных основных составов, добавление добавок, в частности, литий- или борсодержащих соединений, может улучшить влагостойкость (гидролитическую устойчивость) формовочных изделий, изготовленных с их помощью.

В области техники настоящего изобретения существует общая потребность в смесях формовочных материалов, из которых можно получать формовочные изделия (литейные формы, стержни или элементы питающего устройства) с надлежащей влагостойкостью.

На сегодняшний день соединения лития и соединения бора, в частности, применяются в производстве формовочных изделий с повышенной гидролитической устойчивостью.

Тем не менее, применение соединений лития во многих случаях в области литейной промышленности представляется проблематичным из-за связанной с этим высокой стоимости и ограниченной доступности. Применение соединений лития в смесях формовочных материалов дополнительно приводит во многих случаях к ухудшению литых поверхностей металлических деталей, получаемых при литье формовочных изделий (по сравнению с идентичной по остальным показателям смесью формовочных материалов или идентичным по остальным показателям формовочным изделием без соединений лития); это проявляется, в частности, в проникновении или адгезии песка.

Применение борсодержащих соединений в смесях формовочных материалов в области литейной промышленности также все чаще рассматривается как невыгодное, поскольку борсодержащие соединения (например, бура) классифицируются как токсичные для репродуктивной функции.

Таким образом, в области литейной промышленности существует особая потребность в смесях формовочных материалов, из которых можно изготавливать формовочные изделия (литейные формы, стержни или элементы питающего устройства), которые обладают надлежащей влагостойкостью, и составляющие которых содержат чрезвычайно малые количества литий- или борсодержащих соединений, если вообще их содержат.

Кроме того, в области литейной промышленности существует потребность в смесях формовочных материалов, из которых можно изготавливать формовочные изделия (литейные формы, стержни или элементы питающего устройства), которые обладают еще более предпочтительной влагостойкостью, чем формовочные изделия (литейные формы, стержни или элементы питающего устройства), полученные из известных смесей

формовочных материалов, содержащих соединения лития или соединения бора.

Более конкретно, в области литейной промышленности существует потребность в смесях формовочных материалов, из которых можно изготавливать формовочные изделия или стержни, которые одновременно обладают преимущественно высоким относительным весом формовочного изделия (вес стержня в случае стержней) и предпочтительно надлежащей влагостойкостью.

Более конкретно, в области литейной промышленности существует потребность в смесях формовочных материалов, из которых можно изготавливать формовочные изделия или стержни, которые одновременно обладают преимущественно высоким относительным весом формовочного изделия (весом стержня в случае стержней) и предпочтительно надлежащей влагостойкостью, что приводит к высокому качеству поверхности деталей литого металла, полученных при литье, в частности, при литье с применением расплавленного алюминия или расплавленных алюминиевых сплавов.

Более конкретно, существует потребность в таких смесях формовочных материалов, которые отвечают всем или некоторым из вышеупомянутых требований, и которые можно изготавливать с помощью ресурсоэффективного способа в литейном производстве.

Более того, существует растущая потребность в энергоэффективном и экологически экономном использовании ресурсов в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Настоящее изобретение относится к:

способу получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов,

- формам, стержням, элементам питающего устройства или смесям формовочных материалов для применения в литейном производстве,

- аппарату в литейном производстве для получения изделия, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов,

- применению аппарата для выполнения способа по настоящему изобретению,

- применению жидкого компонента, содержащего растворенные ионы алюмината в качестве жидкого компонента отверждаемой системы связующего для усиления влагостойкости формовочного изделия,

- применению жидкого компонента, содержащего растворенные ионы алюмината для получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов, и

- применению компонента, содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первый жидкий компонент и второй жидкий компонент для получения связующего.

Конкретные варианты осуществления, аспекты или свойства, которые описаны в связи с одной из этих категорий или упомянуты как предпочтительные, также

соответственно или аналогично являются применимыми к соответствующим другим категориям, и наоборот.

Если не указано иное, то предпочтительные аспекты или варианты осуществления настоящего изобретения и их различные категории можно объединять с другими аспектами или вариантами осуществления настоящего изобретения и их различными категориями, особенно с другими предпочтительными аспектами или вариантами осуществления. Комбинации соответственно предпочтительных аспектов или вариантов осуществления друг с другом снова приводят к предпочтительным аспектам или вариантам осуществления настоящего изобретения.

В основном аспекте настоящего изобретения рассматриваются вышеуказанные проблемы и достигаются цели с помощью способа получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов, предусматривающего следующие стадии:

(S1) получение или обеспечение системы связующего, содержащей следующие компоненты в трех пространственно разделенных емкостях:

- компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,
- первый жидкий компонент (B), содержащий жидкое стекло,

и

- второй жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе,

(S2) приведение материала (D) основы формы в контакт с составляющими всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на одной или нескольких стадиях таким образом, чтобы получить в результате смесь формовочных материалов, в которой ионы алюмината и аморфного диоксида кремния в виде частиц полностью или частично перемешаны с жидким стеклом,

при этом стадии (S1) и (S2) проводят в оборудовании для получения смесей формовочных материалов.

Способ по настоящему изобретению предусматривает вышеописанные стадии (S1) и (S2) и необязательно дополнительные стадии, и приводит к получению изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов. В этом случае будет очевидно, что, в частности, для получения изделия, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней и элементов питающего устройства, в дополнение к вышеописанным стадиям (S1) и (S2) предпочтительно выполняются дополнительные конкретные стадии. Соответствующие конфигурации способа по настоящему изобретению с предпочтительными дополнительными стадиями описаны далее.

Таким образом, первая предпочтительная конфигурация способа по настоящему изобретению представляет собой способ получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из смеси формовочных материалов,

предусматривающий следующие стадии:

(S1) получение или обеспечение системы связующего, содержащей следующие компоненты в трех пространственно разделенных емкостях:

- компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,
- первый жидкий компонент (B), содержащий жидкое стекло,

и

- второй жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе,

(S2) приведение материала (D) основы формы в контакт с составляющими всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на одной или нескольких стадиях таким образом, чтобы получить в результате смесь формовочных материалов, в которой ионы алюмината и аморфного диоксида кремния в виде частиц полностью или частично перемешаны с жидким стеклом,

при этом стадии (S1) и (S2) проводят в оборудовании для получения смесей формовочных материалов.

В конкретных случаях способ получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из смесей формовочных материалов, состоит из стадий (S1) и (S2).

В документе DE 10 2012 020509 A1 раскрывается, что жидкие стекла могут также содержать поливалентные ионы, например, бора или алюминия; в связи с этим сделана ссылка на документ EP 2305603 A1.

В документе DE 10 2013 106276 A1, в абзаце [0052], раскрывается, что связующие на основе жидкого стекла могут также содержать поливалентные ионы, например, бора или алюминия; в связи с этим сделана ссылка на документ EP 2305603 A1. В документе EP 2305603 A1 раскрывается способ получения прозрачных водных растворов силикатов, которые являются устойчивыми при хранении при 20°C в течение по меньшей мере шести месяцев (жидкие стекла).

В документе WO 2018/185251 раскрываются раствор или дисперсия, содержащие жидкое стекло, которые дополнительно также могут содержать один или несколько поливалентных катионов, например, алюминия.

В документе EP 2934788 B9 раскрывается смесь формовочных материалов для получения формовочных изделий и стержней для обработки металлов.

В документе US 5743953 раскрывается система связующего горячего отверждения для литейного производства.

В документе US 4432798 раскрываются усиленные профилированные изделия, изготовленные из композиций заполнителя/связующего.

В документе EP 3225327 A1 раскрывается порошкообразная композиция, содержащая силикат натрия.

В документе US 3203057 раскрывается композиция для получения песчаных стержней для металлического литья.

В журнальной статье «GEOPOL®. The Innovated Environment Friendly Inorganic Binder System» авторов M. Vykoukala, A. Buriana and M. Přerovská, Archives of Foundry Engineering, том 19, выпуск 1/2019, 109-116 (2019), doi:10.24425/afe.2019.127103, раскрывается система неорганического связующего (GEOPOL®) на основе полисиалатов.

В документе DE 19738373 C2 раскрывается формовочная масса. В нем содержится ссылка на документ EP 0763506 A1, в котором раскрывается формовочная масса, содержащая гранулы вспениваемого стекла, с которыми в качестве связующего перемешана суспензия гидроксида алюминия на основе жидкого стекла.

В документе EP 2921243 A1 описано связующее, содержащее жидкое стекло, которое характеризуется долей оксида металла в виде частиц из списка, включающего оксид алюминия.

В документе WO 2018/185251 раскрывается способ получения литейных форм, стержней и материалов основы формы, восстановленных из них.

DE 10 2012 020510 A1 относится к смеси формовочных материалов для получения литейных форм и стержней для обработки металлов, содержащей по меньшей мере: огнеупорный материал основы формы, неорганическое связующее и аморфный SiO_2 в виде частиц, получаемый путем окисления металлического кремния с помощью кислородсодержащего газа. Неорганическое связующее может представлять собой по меньшей мере водорастворимое фосфатное стекло, водорастворимый борат и/или жидкое стекло, и, в частности, жидкое стекло с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ от 1,6 до 4,0, предпочтительно от 2,0 до менее чем 3,5, где M=литий, натрий и/или калий. Вместо связующих на основе жидкого стекла можно также применять связующие на основе водорастворимых фосфатных стекол и/или боратов, как описано, например, в US 5641015. Предпочтительные фосфатные стекла обладают растворимостью в воде, составляющей по меньшей мере 200 г/л, предпочтительно по меньшей мере 800 г/л, и содержат от 30 до 80 мол. % P_2O_5 , от 20 до 70 мол. % Li_2O , Na_2O или K_2O , от 0 до 30 мол. % CaO , MgO или ZnO и от 0 до 15 мол. % Al_2O_3 , Fe_2O_3 или B_2O_3 . Особенно предпочтительная композиция содержит от 58% до 72% по весу P_2O_5 , от 28% до 42% по весу Na_2O и от 0% до 16% по весу CaO . Фосфатные анионы предпочтительно находятся в форме цепочек в фосфатных стеклах. В DE 10 2012 020510 A1 не раскрывается, что при одновременном применении водорастворимого фосфатного стекла и жидкого стекла водорастворимое фосфатное стекло содержит ионы алюмината.

В настоящее время установлено, что, неожиданно, применение алюминатных ионов в качестве части системы связующего в способе по настоящему изобретению приводит к улучшению гидролитической устойчивости форм, стержней и элементов питающего устройства. Также неожиданно, что литье в таких формах и стержнях, особенно литье в таких формах и стержнях с применением расплавленного алюминия или расплавленных алюминийсодержащих сплавов, также обеспечивает в результате особенно высококачественную литую поверхность получаемых компонентов или алюминиевых компонентов.

Кроме того, было обнаружено, что, неожиданно, применение ионов алюмината в системах связующего приводит к улучшению термической стабильности изделий, изготовленных с их помощью; в этом отношении см. примеры ниже.

Система связующего, применяемая в способе по настоящему изобретению, состоит из по меньшей мере трех указанных компонентов (A), (B) и (C); на стадии (S1) способа по настоящему изобретению данные три компонента (A), (B) и (C) системы связующего находятся в пространственно разделенных емкостях.

Термин «частица» означает твердый порошок (в том числе пылеобразные вещества) или гранулированный материал; предпочтительно жидкотекучий и, следовательно, также просеиваемый порошок или гранулированный материал.

Применяемый аморфный диоксид кремния в виде частиц может быть как синтетически полученным, так и встречающимся в природе. Последние являются известными, например, из документа DE 10 2007 045649, но они не являются предпочтительными, поскольку они часто содержат довольно значительные кристаллические компоненты и поэтому классифицируются как канцерогенные.

Как правило, и предпочтительно в некоторых случаях аморфный диоксид кремния в виде частиц содержит частицы в форме пыли.

Предпочтительно аморфный диоксид кремния в виде частиц содержит частицы с медианным распределением частиц по размерам менее чем 20 мкм, более предпочтительно частицы с медианным распределением частиц по размерам от 0,1 мкм до 5 мкм, наиболее предпочтительно частицы с медианным распределением частиц по размерам в диапазоне от 0,1 мкм до 1,5 мкм, в каждом случае определенные с помощью лазерного рассеяния, как описано в примере 1 ниже со ссылкой на пример 2.

Под «синтетически полученным» аморфным диоксидом кремния в виде частиц в контексте данного текста понимается, что аморфный диоксид кремния представляет собой

- целевой продукт запланированного процесса химической реакции для промышленного синтеза аморфного диоксида кремния

или

- побочный продукт запланированного процесса химической реакции для промышленного синтеза целевого продукта, отличного от аморфного диоксида кремния.

Все виды аморфного SiO_2 , раскрытые в журнальной статье «Mikrosilica - ein Staub macht Karriere» авторами B. Friede and P. Fidjestøl, Nachr. Chem., 59: 956-958 (2011); doi:10.1002/nadc.201190068, особенно на фиг. 4 в указанном документе, можно применять в контексте настоящего изобретения; все эти виды аморфного SiO_2 , как и все виды SiO_2 , указанные в документах, цитируемых в данном тексте, являются предпочтительными в соответствии с требованиями конкретного случая.

Также предпочтительными во многих случаях являются смеси типов аморфного диоксида кремния в виде частиц, указанных в цитируемых ссылках.

Термин «жидкий компонент» в контексте данного текста, в частности, охватывает вещества или смеси веществ, которые являются свободно текучими и содержат жидкую

фазу при 20°C и 1013,25 мбар; а также жидкости, в том числе водные растворы (растворенные вещества в жидком растворителе), термин также охватывает суспензии веществ в виде частиц в жидкой непрерывной фазе.

Жидкое стекло принимает форму растворенного составляющего жидкого компонента в способе по настоящему изобретению; его также можно получать, например, путем растворения стекловидных силикатов натрия и калия в автоклаве или из силикатов лития при гидротермальном способе. Жидкое стекло содержит (с точки зрения математики) доли диоксида кремния и оксида щелочного металла, соотношение которых называется модулем жидкого стекла. В соответствии с настоящим изобретением, можно применять жидкое стекло, содержащее один, два или более из упомянутых ионов щелочных металлов и/или содержащее один или дополнительно еще один или несколько поливалентных катионов, например, ионов алюминия. Во многих случаях предпочтительным является, если жидкое стекло по сути не содержит ионов лития.

Смесь формовочных материалов в контексте настоящего изобретения содержит материал основы формы в качестве одного из множества составляющих. Материал основы формы представляет собой предпочтительно огнеупорный материал основы формы. В данном тексте в соответствии с обычным пониманием специалиста в данной области техники «огнеупорные» массы, материалы и минералы означают таковые, которые могут по меньшей мере кратковременно выдерживать тепловое напряжение в процессе литья или затвердевания расплава железа, обычно чугуна. Подходящие материалы основы формы представляют собой природные и синтетические материалы основы формы, например, кварцевый песок, цирконовый песок или песок хромовой руды, оливин, вермикулит, боксит или огнеупорную глину.

«Приведение в контакт» материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего возникает, как только материал (D) основы формы приводят в контакт с первым из других компонентов, и заканчивается, если присутствует смесь формовочных материалов, содержащая указанные составляющие или ингредиенты.

Под тем, что при приведении в контакт возможно применение «составляющих» всех указанных компонентов системы связующего, подразумевается, что не обязательно в каждом случае применять компонент (A), первый жидкий компонент (B) или второй жидкий компонент (C) на стадии (S2) в качестве полных компонентов, т. е., как присутствующих в трех пространственно разделенных емкостях; вместо этого в каждом случае достаточно применять только выбранные составляющие компонентов, присутствующих в пространственно разделенных емкостях на стадии (S2); это обеспечивается, например, если обработка указанных компонентов происходит между стадиями (S1) и (S2). В соответствии с требованиями конкретного случая специалист в данной области техники будет решать, применяются ли компоненты (A), (B) и/или (C) полностью, или какие из составляющих указанных компонентов системы связующего вещества применяются. Специалист в данной области техники обычно определит подходящие соотношения смешивания на основе

простых экспериментов. Подходящие соотношения смешивания также будут очевидны из примеров и предпочтительных конфигураций, описанных далее.

Способ по настоящему изобретению является подходящим для получения формовочных изделий характерных для металлического литья, т. е., например, для получения стержней, элементов питающего устройства и форм (литейных форм). Смесь формовочных материалов, полученная на стадии (S2), является промежуточным продуктом, из которого формы, и/или стержни, и/или элементы питающего устройства получают в качестве конечных продуктов. Также особенно преимущественно получать формовочные изделия, имеющие секции с очень тонкими стенками. Формы, стержни и элементы питающего устройства, получаемые в качестве конечных продуктов (из смесей формовочных материалов, полученных на стадии (S2)) в способе по настоящему изобретению, обладают особенно надлежащей влагостойкостью.

Такая надлежащая влагостойкость форм, стержней и элементов питающего устройства, которая достигается при применении соответствующих смесей формовочных материалов, достигается также при полном исключении соединений бора (как раскрыто, например, в DE 10 2013 111626) и соединений лития (как раскрыто, например, в DE 10 2013 106276).

Определение влагостойкости описано в качестве примера в прилагаемых примерах.

Тем не менее, в некоторых случаях предпочтительным является, если соединения лития и/или соединения бора также присутствуют в смеси формовочных материалов, полученной на стадии (S2). Положительное влияние соединений лития в смесях формовочных материалов в отношении влагостойкости форм, стержней или элементов питающего устройства, изготовленных из них, как описано в DE 10 2013 106276, и положительное влияние соединений бора в отношении влагостойкости формовочных изделий, как описано в DE 10 2013 111626, усиливается в таких случаях в способе по настоящему изобретению.

Тем не менее, во многих случаях по вышеуказанным причинам предпочтительно полностью исключить применение соединений лития и/или соединений бора; таким образом с помощью способа по настоящему изобретению также можно достигать преимущественно высокой влагостойкости форм, стержней и элементов питающего устройства, получаемых с помощью способа по настоящему изобретению, без возникновения известных недостатков, возникающих в результате применения соединений лития и/или соединений бора.

В области литейной промышленности является общеизвестным, что параметры технологического процесса при получении формовочного изделия (формы, и/или стержня, и/или элемента питающего устройства) оказывают значительное влияние на гидролитическую устойчивость получаемых формовочных изделий. Например, повышение температуры стержневого ящика регулярно приводит к повышению значений гидролитической устойчивости получаемых формовочных изделий; специалист в данной области техники будет учитывать это при выборе параметров процесса.

Способ по настоящему изобретению осуществляется с вышеупомянутыми преимуществами, если специалист в данной области техники будет применять связующее на основе жидкого стекла, известное из уровня техники. Подходящие области применения относятся как к применениям для алюминиевого литья, так и для чугунного, стального или латунного литья.

Смеси формовочных материалов, которые получают в качестве промежуточного продукта в способе по настоящему изобретению, также применяются для получения связанных жидким стеклом питающими устройствами.

Способ по настоящему изобретению позволяет получить формы и стержни, обладающие особенно положительным для многих применений сочетанием свойств, сравнительно высокой влагостойкостью (гидролитической устойчивостью) и сравнительно высоким относительным весом формовочного изделия (массой на основе объема данного материала; это называется весом стержня в случае стержней).

Более конкретно достигается сочетание, которое является особенно предпочтительным в области литейной промышленности, влагостойкости, веса стержня и прочности на изгиб форм и стержней, получаемых в качестве конечных продуктов (из смесей формовочных материалов, получаемых на стадии (S2)) в способе по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение, в частности и предпочтительно, относится к способу (описанному выше, предпочтительно определенному выше как предпочтительный), где приведение в контакт материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на стадии (S2) проводят на одной или нескольких стадиях с применением

- количества первого жидкого компонента (B), присутствующего в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

и/или

- количества второго жидкого компонента (C), присутствующего в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

и/или

- выбранных составляющих первого жидкого компонента (B) после отделения, предпочтительно фильтрации, первого жидкого компонента (B), присутствующего в качестве составляющего системы связующего,

и/или

- выбранных составляющих второго жидкого компонента (C) после отделения, предпочтительно фильтрации, второго жидкого компонента (C), присутствующего в качестве составляющего системы связующего,

при приведении в контакт на стадии (S2).

Под количеством компонента ((A), (B) или (C)) в контексте данного текста понимается количественно определяемое число (т. е. по отношению к массе или объему) соответствующего компонента (в его соответствующей емкости), в котором молярные

соотношения всех химических составляющих относительно друг друга соответствуют молярным соотношениям этих составляющих друг к другу во всем компоненте. Как правило, применяют количество компонента или жидкого компонента, если не проводят процесс разделения, т. е., в частности, также никакой фильтрации, между получением или обеспечением системы связующего на стадии (S1) и приведением компонента или жидкого компонента в контакт с материалом основы формы на стадии (S2).

Под тем, что при приведении в контакт на стадии (S2) применяют

- количества первого жидкого компонента (B), присутствующего в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

или

- количества второго жидкого компонента (C), присутствующего в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

подразумевается, что на стадии (S2) не применяют составляющие первого жидкого компонента (B) или второго жидкого компонента (C) в общем, а применяют вместо этого конкретные количества первого жидкого компонента (B) или количества второго жидкого компонента (C) в каждом случае как существующие на стадии (S1) или являющиеся ее результатом, в каждом случае в отдельной емкости (пространственно отделенной от других емкостей) в качестве части системы связующего.

Предпочтительно оба компонента (первый жидкий компонент (B) и второй жидкий компонент (C)) применяются на стадии (S2) как существующие на стадии (S1) или являющиеся ее результатом, в виде части системы связующего; таким образом, можно осуществлять способ при литейном производстве особенно эффективным, ресурсосберегающим и особенно экологически совместимым образом.

Тем не менее, в некоторых случаях предпочтительно применять только выбранные составляющие первого жидкого компонента (B) и/или второго жидкого компонента (C) при приведении в контакт на стадии (S2). Этого можно достигать, например, путем подвергания соответствующего жидкого компонента как существующего в виде составляющего системы связующего на стадии (S1) способу разделения, и не применять все продукты способа разделения на стадии (S2). Способ разделения предпочтительно представляет собой фильтрацию, в этом случае особое предпочтение отводится, в свою очередь, применению фильтрата при приведении в контакт на стадии (S2); тем не менее, в соответствии с требованиями конкретного случая, специалист в данной области техники также будет считать предпочтительными другие способы разделения.

Во многих случаях, особенно если форма и/или стержень наращиваются слой за слоем, достигается особенно предпочтительно надлежащее сочетание предпочтительно надлежащей влагостойкости форм и стержней, получаемых с помощью способа по настоящему изобретению, и особенно выгодного качества поверхности металлических литейных изделий, полученных при применении этих форм и стержней для литья.

Во многих случаях на стадии (S2) предпочтительно применять количество первого жидкого компонента (B), присутствующего на стадии (S1) в качестве составляющего

системы связующего, или количество второго жидкого компонента (С), присутствующего на стадии (S1) в качестве составляющего системы связующего, и применять только выбранные составляющие соответствующего другого компонента (но не полностью весь компонент, существующий на стадии (S1) в качестве составляющего системы связующего).

Под тем, что указанные компоненты системы связующего применяются в заранее заданных соотношениях при приведении в контакт на стадии (S2), подразумевается, что в каждом случае применяются заранее заданные значения массы, или объема, или молярного количества отдельных компонентов или составляющих (например, в соответствии с составом).

Более конкретно, под тем, что материал основы формы приводят в контакт с указанными компонентами системы связующего на одной или нескольких стадиях на стадии (S2), подразумевается, что материал (D) основы формы приводят в контакт или одновременно, или не одновременно с составляющими или количествами компонентов (A), (B) и (C), где составляющие или количества компонентов (A), (B) и (C) приводят в контакт пространственно отдельно или пространственно не отдельно с материалом (D) основы формы в последовательности, зависящей от требований конкретного случая, например, индивидуально, совместно или совместно в предварительно смешанной форме.

Во многих случаях, предпочтительно в сочетании с многослойным наращиванием формовочных изделий, предпочтительным является, если материал основы формы сначала приводят в контакт с компонентом (A), а только затем, одновременно или последовательно, с составляющими или количествами жидких компонентов (B) и (C).

В особенно предпочтительной конфигурации способа по настоящему изобретению, предпочтительно в сочетании с многослойным наращиванием формовочных изделий (форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства), материал основы формы сначала приводят в контакт с компонентом (A); количества жидких компонентов (B) и (C) смешивают; полученную смесь фильтруют; смесь составляющих жидких компонентов (B) и (C), которая получается в результате в качестве фильтрата, приводят в контакт с материалом основы формы, который уже приводили в контакт с компонентом (A).

В особенно предпочтительной конфигурации способа по настоящему изобретению, предпочтительно в сочетании с многослойным наращиванием формовочных изделий, материал основы формы сначала приводят в контакт с компонентом (A); каждое из количества жидких компонентов (B) и (C) фильтруют отдельно друг от друга таким образом, чтобы получить в результате составляющие жидких компонентов (B) и (C) в каждом случае в виде фильтрата; на дополнительной стадии фильтраты жидких компонентов (B) и (C) объединяют и полученную смесь приводят в контакт на дополнительной стадии с материалом основы формы, который уже приводили в контакт с компонентом (A).

В особенно предпочтительной конфигурации способа по настоящему изобретению, предпочтительно в сочетании с многослойным наращиванием формовочных изделий, материал основы формы сначала приводят в контакт с компонентом (A); каждое из

количества жидких компонентов (В) и (С) фильтруют отдельно друг от друга таким, чтобы в каждом случае получить в результате составляющие жидких компонентов (В) и (С) в виде фильтрата; на дополнительной стадии соответствующие фильтраты жидких компонентов (В) и (С) приводят в контакт пространственно раздельно и/или раздельно по времени с материалом основы формы, который уже приводили в контакт с компонентом (А).

В особенно предпочтительной конфигурации способа по настоящему изобретению, предпочтительно в сочетании с многослойным наращиванием формовочных изделий, материал основы формы сначала приводят в контакт в любой последовательности с компонентом (А) и жидким компонентом (С); количество жидкого компонента (В) фильтруют таким образом, чтобы получить в результате составляющие жидкого компонента (В) в виде фильтрата; такие составляющие из жидкого компонента (В) приводят в контакт на дополнительной стадии с материалом основы формы, который уже приводили в контакт с компонентом (А) и жидким компонентом (С).

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где каждое из составляющих или количества первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), присутствующих в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1), на стадии (S2),

- сначала смешивают в заранее заданном соотношении таким образом, чтобы получить смесь, содержащую жидкое стекло и ионы алюмината в заранее заданных долях, а затем материал основы формы приводят в контакт с данной смесью, предпочтительно путем

- (а) выдерживания периода, составляющего не более 24 часа, предпочтительно периода, составляющего не более 12 часов, более предпочтительно 4 часа, наиболее предпочтительно не более 1 час, между смешиванием количеств или составляющих указанных жидких компонентов и приведением материала основы формы в контакт с полученной смесью,

и/или

- (b) приведения в контакт, предпочтительно смешивания, материала основы формы с полученной смесью количеств или составляющих первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С) до образования твердых частиц в полученной смеси,

или

- не смешивают до того, как материал (D) основы формы приводят в контакт (i) полностью одновременно, (ii) частично одновременно или (iii) в любой последовательности поочередно с составляющими или количествами первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С).

Смесь, полученная в результате смешивания в заранее заданном соотношении

- количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), каждое из которых присутствует в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

или

- составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), применяемых на стадии (S2),

содержащая жидкое стекло и ионы алюмината, предпочтительно не является устойчивой при хранении при 20°C в течение по меньшей мере 6 месяцев, более предпочтительно не является устойчивой при хранении при 20°C в течение по меньшей мере 2 месяцев, и, таким образом, их следует расходовать быстро после их получения.

Под тем, что смеси не являются устойчивыми при хранении при 20°C в течение указанных периодов времени, подразумевается, что они не остаются прозрачными до конца указанного периода, и что до конца указанного периода может наблюдаться гелеобразование или выпадение осадка.

При применении в способе по настоящему изобретению в течение указанных периодов времени вышеописанные положительные эффекты способа по настоящему изобретению и продуктов способа по настоящему изобретению достигаются без каких-либо проблем, связанных с низкой устойчивостью при хранении указанной смеси. Приведение в контакт на стадии (S2) осуществляется перед тем, как нестабильность или осаждение неприемлемых количеств твердых веществ делают смесь неподходящей для применения в способе по настоящему изобретению.

Специалисту в данной области техники известны способы обнаружения образования твердых частиц в растворе; они будут исследовать, например, рассеяние света в смеси или определять мутность смеси. Если твердые вещества выпадают в осадок в исключительной степени, это видно, например, даже невооруженным глазом по (измененной) мутности или по образованию осадка; кроме того, в случае образования геля является заметным или измеряемым явное изменение вязкости. Соответствующие способы тестирования являются известными специалистам в данной области техники.

Во многих случаях предпочтительным является, если составляющие или количества жидких компонентов (В) и (С) не смешивают друг с другом до приведения в контакт с материалом (D) основы формы; таким образом, в этих случаях исключается, что составляющие или количества жидких компонентов (В) и (С) сначала смешивают друг с другом, и только затем полученную смесь приводят в контакт с материалом (D) основы формы.

Под «полностью одновременно» подразумевается, что периоды приведения в контакт для (В) и (С) являются идентичными, это значит, что у них одинаковое начало и одинаковое окончание. Под «частично одновременно» понимается то, что периоды приведения в контакт для (В) и (С) пересекаются. Например, дозирующие устройства (например, по одному для каждого из жидких компонентов (В) и (С)) могут (i) одновременно открываться и одновременно закрываться (т. е. приведение в контакт происходит полностью одновременно). Возможно, что (ii) сначала открывается первое дозирующее устройство, а затем открывается второе, но до закрытия первого (т. е. приведение в контакт происходит частично одновременно). Наконец, возможно, что (iii)

сначала открывается и закрывается одно дозирующее устройство, а второе - только после этого (т. е. последовательное приведение в контакт происходит в любой последовательности).

Осуществление процесса с помощью описанного в данном документе способа приводит в исключительной степени к высокой влагостойкости форм, стержней и элементов питающего устройства, получаемых в способе по настоящему изобретению, и в то же время к особенно высокому качеству поверхности металлических деталей, получаемых при литье с помощью таких форм и стержней (особенно при литье с помощью алюминия или при литье с помощью алюминийсодержащих сплавов).

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где на стадии (S2) добавляют составляющие или количества первого жидкого компонента (B) с индивидуально заданной скоростью дозирования и/или составляющие или количества второго жидкого компонента (C) с индивидуально заданной скоростью дозирования

(i) к материалу (D) основы формы

и/или

(ii) к составляющим или количествам другого компонента системы связующего,

предпочтительно автоматизированным способом и/или с помощью одного или нескольких дозирующих устройств.

Во многих случаях предпочтительным является добавлять составляющие или количества жидких компонентов (B) и (C) с индивидуально заданной скоростью дозирования к материалу (D) основы формы.

Дозированное добавление с индивидуально заданной скоростью дозирования обеспечивает способ с особой экономией ресурсов. Во многих случаях предпочтительным является, чтобы дозированное добавление с индивидуально заданной скоростью дозирования было автоматизировано только для выбранных составляющих или количеств из таковых дозируемых. Тем не менее, в некоторых случаях предпочтительным является, чтобы дозированное добавление с индивидуально заданной скоростью дозирования было автоматизировано для всех дозируемых составляющих или количеств. Предпочтение отдается автоматизированному дозированному добавлению с индивидуально заданной скоростью дозирования с помощью одного или нескольких дозирующих устройств.

Преимущества и эффекты, упомянутые выше в отношении способа по настоящему изобретению, проявляются в данном документе особенно воспроизводимым образом.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где установка для получения смесей формовочных материалов включает:

- одно или несколько дозирующих устройств для дозированного добавления составляющих или количеств первого жидкого компонента (B), и/или составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), и/или составляющих или количеств компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, и/или материала

(D) основы формы,

и

- устройство управления без обратной связи или с обратной связью для одного дозирующего устройства или множества дозирующих устройств, предпочтительно устройство управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором.

В предпочтительном варианте осуществления установка для получения смесей формовочных материалов включает по меньшей мере четыре дозирующих устройства; по одному для составляющих или количеств первого жидкого компонента (B), и для составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), и для составляющих или количеств компонента (A) и для материала (D) основы формы.

В варианте осуществления, который в некоторых случаях является предпочтительным, установка для получения смесей формовочных материалов включает универсальное дозирующее устройство для составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) или составляющих или количеств второго жидкого компонента (C).

В варианте осуществления, который в некоторых случаях является предпочтительным, установка для получения смесей формовочных материалов включает два дозирующих устройства; по одному универсальному дозирующему устройству для (i) составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), и для (ii) составляющих или количеств компонента (A) и материала (D) основы формы.

В каждом случае такое/такие дозирующее(дозирующие) устройство(устройства) предпочтительно управляется(управляются) устройством управления без обратной связи или с обратной связью; более предпочтительно такое/такие дозирующее(дозирующие) устройство(устройства) управляется(управляются) устройством управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором; особенно предпочтительным является, если универсальное устройство управления без обратной связи или с обратной связью управляет дозированным добавлением посредством индивидуально заданных значений скорости дозирования для составляющих или количеств первого жидкого компонента (B), и для составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), и для составляющих или количеств компонента (A) и материала (D) основы формы.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (B), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2), и применяемых составляющих или количеств второго жидкого компонента (C) включает:

- от 15% до 35% по весу, предпочтительно от 18% до 30% по весу, более предпочтительно 20% процентов по весу, наиболее предпочтительно 22-27% по весу диоксида кремния,

- от 8% до 17% по весу оксидов щелочного металла, предпочтительно от 10% до 17% по весу, более предпочтительно от 10% до 16% по весу,

- ионы алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в количестве не более 4,0% по весу, предпочтительно от 0,4% до 4,0% по весу, более предпочтительно от 0,45% до 3,5% по весу, еще более предпочтительно от 0,75% до 3,0% по весу, предпочтительно от 1% до 2,5% по весу, в частности, предпочтительно от 1,25% до 2% по весу,

где процентные доли по весу представлены в пересчете на общую массу составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2).

Na, Li и K определяют, например, с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES).

При указанном содержании диоксида кремния и оксида щелочного металла вышеописанные эффекты и преимущества достигаются в особенно высокой степени.

В предпочтительных диапазонах значений концентрации регулярно достигается влагостойкость форм, стержней и элементов питающего устройства, которая является особенно предпочтительной в области литейной промышленности; более конкретно достигается сочетание, которое является особенно предпочтительным в области литейной промышленности, влагостойкости, веса стержня и прочности на изгиб форм и стержней, получаемых в качестве конечных продуктов (из смесей формовочных материалов, получаемых на стадии (S2)) в способе по настоящему изобретению.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где в общей массе применяемых составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) на стадии (S2) и применяемых составляющих или количеств второго жидкого компонента (С) массовое соотношение (определенное аналогично процедуре расчета модуля упругости жидкого стекла) оксида щелочного металла к Al_2O_3 находится в диапазоне от 35:1 до 3:1, предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 5:1, более предпочтительно в диапазоне от 15:1 до 7:1.

При указанных соотношениях оксида щелочного металла и Al_2O_3 вышеописанные эффекты и преимущества достигаются в исключительной степени; в частности, система связующего с такими массовыми соотношениями характеризуется особенно благоприятными свойствами в отношении ее переработки в литейной промышленности.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где на стадии (S2) температура каждого из применяемых составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и применяемых составляющих или количеств второго жидкого компонента (С) в начале приведения в контакт или смешивания находится в диапазоне от 5 до 35°C.

Это особенно справедливо при многослойном наращивании форм, стержней и элементов питающего устройства.

Предпочтительно каждое из применяемых составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С),

применяемых в начале приведения в контакт или смешивания, находится при температуре окружающей среды в литейном производстве.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где в общей массе применяемых составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) на стадии (S2) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (C) массовое соотношение (определенное аналогично процедуре определения модуля жидкого стекла) Al_2O_3 и SiO_2 составляет более чем 1:70, предпочтительно более чем 1:69, более предпочтительно более чем 1:64.

Во многих случаях в контексте настоящего изобретения предпочтительным является, если смесь составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), применяемого на стадии (S2), не является прозрачным раствором.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где на стадии (S2) составляющие или количества компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, приводят в контакт с материалом основы формы и с составляющими или количествами первого жидкого компонента (B) и составляющими или количествами второго жидкого компонента (C), где

- компонент (A), применяемый в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

- (i) представляет собой материал в виде частиц, предпочтительно порошка или гранул, или

- (ii) представляет собой суспензию аморфного диоксида кремния в виде частиц, и/или

- составляющие или количества компонента (A), применяемого на стадии (S2), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, применяют (i) в форме материала в виде порошка или гранул, предпочтительно в форме порошка, или (ii) в виде суспензии, и/или (предпочтительно «и»)

- аморфный диоксид кремния в виде частиц в составе компонента (A) применяют в качестве составляющего на стадии (S2), и он предпочтительно выбран из группы, состоящей из:

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, содержащего диоксид кремния, доля которого составляет по меньшей мере 80% по весу, в пересчете на общую массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, и по меньшей мере углерод в качестве вторичного составляющего, предпочтительно получаемого путем восстановления кварца в дуговой печи;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, содержащего окисленный цирконий в качестве вторичного составляющего и предпочтительно получаемого путем термического разрушения ZrSiO_4 ;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, получаемого путем окисления металлического кремния с помощью кислородсодержащего газа;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, получаемого путем гашения расплава диоксида кремния,

- пирогенного диоксида кремния, предпочтительно получаемого путем пиролиза тетрахлорида кремния;

и

- их смесей,

и/или

- компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц, дополнительно содержит одно, два, три или больше дополнительных составляющих, которые применяют также на стадии (S2), и которые независимо выбраны из группы, состоящей из:

- материалов в виде частиц, предпочтительно неорганических материалов в виде частиц, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из оксидов алюминия, предпочтительно оксида алюминия в альфа-фазе, боксита, оксидов циркония, предпочтительно оксида циркония(IV), смешанных оксидов алюминия/кремния, оксида цинка, сульфата бария, соединений фосфора, предпочтительно трикальцийфосфата, слоистых силикатов, графита, сажи, стеклянных шариков, оксидов магния, боросиликатов, керамических полых шариков, окисленных соединений бора, предпочтительно пылеобразных окисленных соединений бора и их смесей,

- водорастворимых материалов,

- гидроксидов щелочного металла,

- поверхностно-активных агентов,

- пленкообразователей,

- гидрофобизирующих средств, предпочтительно кремнийорганических соединений, силанов, силиконов и силоксанов, восков, парафинов, металлических мыл,

и

- углеводов.

Предпочтительно составляющие или количества компонента (A), применяемого на стадии (S2), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, применяют (i) в форме материала в виде порошка или гранул, предпочтительно в форме порошка, или (ii) в виде суспензии.

В некоторых случаях предпочтительным является, чтобы ни один из компонентов системы связующего или смеси формовочных материалов не содержал аморфного диоксида кремния в виде частиц, полученного путем термического распада $ZrSiO_4$ с получением ZrO_2 из $ZrSiO_4$.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где доля диоксида кремния в компоненте (A), содержащем аморфный диоксид кремния в виде частиц, предпочтительно

доля аморфного диоксида кремния в виде частиц в компоненте (А), содержащем аморфный диоксид кремния в виде частиц, составляет по меньшей мере 25% по весу, предпочтительно по меньшей мере 30% по весу, более предпочтительно по меньшей мере 40% по весу, наиболее предпочтительно по меньшей мере 50% по весу, в каждом случае в пересчете на общую массу компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц.

В зависимости от происхождения или способа получения, натуральный и/или синтетический аморфный диоксид кремния содержит не более 50% по весу вторичных составляющих, т. е. кристаллического диоксида кремния и/или веществ, отличных от диоксида кремния. Таким образом, выражение «аморфный диоксид кремния в виде частиц» всегда включает также вторичные составляющие, присутствующие в аморфном диоксиде кремния в виде частиц. В частности, при таких долях аморфного диоксида кремния в виде частиц достигается благоприятная для многих случаев комбинация предпочтительно высокой гидролитической устойчивости и предпочтительно высокого веса формованного изделия (вес стержня в случае стержней).

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где первый жидкий компонент (В) и/или второй жидкий компонент (С), присутствующие в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1), применяют на стадии (S2) из соответствующей емкости без дополнительной обработки.

Под тем, что первый жидкий компонент (В) и/или второй жидкий компонент (С), присутствующие в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1), применяют на стадии (S2) из соответствующей емкости без дополнительной обработки, подразумевается, что не проводится способ разделения, более конкретно, никакой фильтрации, между отбором количеств соответствующего жидкого компонента из емкости и его применением на стадии (S2).

Во многих случаях, из соображений экономии способа и с точки зрения охраны окружающей среды, желательным является, чтобы не было никакой дальнейшей обработки любого из жидких компонентов (В) и (С) между отбором жидких компонентов (В) и (С) из соответствующей емкости и перед применением на стадии (S2); таким образом, количества (а не только конкретные составляющие) компонентов применяются на стадии (S2).

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный),

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно составляющие или количества первого жидкого компонента (В), применяемого на стадии (S2), предпочтительно в водной фазе, содержит один или несколько щелочных металлов М из группы, состоящей из лития, натрия и калия, где доля ионов калия, в пересчете на K_2O , предпочтительно более чем 0,1% по весу, более предпочтительно более чем 0,2% по весу, особенно предпочтительно более чем 0,5% по весу, наиболее предпочтительно более чем 1% по весу,

и/или

- где второй жидкий компонент (С), предпочтительно составляющие или количества

второго жидкого компонента (С), применяемого на стадии (S2), содержит один или несколько щелочных металлов М из группы, состоящей из лития, натрия и калия, где доля ионов калия, в пересчете на K_2O , предпочтительно составляет более чем 0,1% по весу, более предпочтительно более чем 0,2% по весу, особенно предпочтительно более чем 0,5% по весу, наиболее предпочтительно более чем 1% по весу,

и/или

- где общая масса первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), предпочтительно общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), применяемых на стадии (S2), содержит один или несколько щелочных металлов М из группы, состоящей из лития, натрия и калия, где доля ионов калия, в пересчете на K_2O , предпочтительно составляет более чем 0,1% по весу, более предпочтительно более чем 0,2% по весу, особенно предпочтительно более чем 0,5% по весу, наиболее предпочтительно более чем 1% по весу,

и/или

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно составляющие или количества первого жидкого компонента (В), применяемого на стадии (S2), предпочтительно в водной фазе, предусматривает содержание силиката щелочного металла в диапазоне от 20% по весу до 60% по весу, предпочтительно в диапазоне от 25% по весу до 50% по весу, в пересчете на общую массу первого жидкого компонента (В);

и/или

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно составляющие или количества первого жидкого компонента (В), применяемого на стадии (S2), предпочтительно в водной фазе, содержит жидкое стекло с молярным модулем SiO_2 /оксид щелочного металла, находящемся в диапазоне от 1,6 до 4,0.

Все полученные комбинации являются предпочтительными; специалист в данной области техники выберет подходящую комбинацию в каждом случае в соответствии с требованиями конкретного случая.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где первый жидкий компонент (В) и/или второй жидкий компонент (С) дополнительно содержит(содержат) одно, два или более дополнительных составляющих, которые применяют также на стадии (S2) и которые независимо выбраны из группы, состоящей из:

- поверхностно-активных веществ, в частности, поверхностно-активных веществ, противовспенивающих веществ и смачивающих средств,
- фосфатов щелочных металлов,
- окисленных соединений бора, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из боратов, борных кислот и борных ангидридов.

Предпочтительно первый жидкий компонент (В), а также вода и жидкое стекло, растворенное и/или диспергированное в ней, также содержат одно или несколько поверхностно-активных веществ, предпочтительно из группы поверхностно-активных

веществ, противовспенивающих веществ и смачивающих средств.

Более предпочтительно первый жидкий компонент (В), а также вода и жидкое стекло, растворенное и/или диспергированное в ней, также содержат одно или несколько поверхностно-активных агентов.

Предпочтительно второй жидкий компонент (С), а также вода и ионы алюмината, растворенные в ней, также содержат одно или несколько поверхностно-активных веществ, предпочтительно из группы поверхностно-активных веществ, противовспенивающих веществ и смачивающих средств.

Более предпочтительно второй жидкий компонент (С), а также вода и ионы алюмината, растворенные в ней, также содержат один или несколько поверхностно-активных агентов.

По причинам, указанным выше, хотя во многих случаях предпочтительно, если ни один из двух жидких компонентов (В) и (С) не содержит соединений бора, в некоторых случаях предпочтительным является, если первый жидкий компонент (В) и/или второй жидкий компонент (С) дополнительно содержат одно или несколько из упомянутых соединений бора. Предпочтительным является, если одно или несколько из упомянутых соединений бора присутствует/присутствуют в каждом случае либо в первом жидком компоненте (В), либо во втором жидком компоненте (С), а соответствующий другой компонент по сути не содержит соединений бора.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где второй жидкий компонент (С) содержит растворенные алюминаты щелочных металлов, которые применяют на стадии (S2).

Во многих случаях предпочтительным является, по причине надлежащей доступности, применять алюминаты щелочного металла в способе по настоящему изобретению.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный),

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно составляющие или количества первого жидкого компонента (В), применяемого на стадии (S2), имеет(имеют)

- содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , составляющее не более 0,4% по весу, предпочтительно 0,1% по весу,

и/или

- содержание ионов лития, в пересчете на Li_2O , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу первого жидкого компонента (В),

и/или

- где второй жидкий компонент (С), предпочтительно составляющие или количества второго жидкого компонента (С), применяемого на стадии (S2), имеет(имеют)

- в водной фазе содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% по весу до 35% по весу, предпочтительно в диапазоне от 1% по весу до 30% по весу, более предпочтительно в диапазоне от 2,5% по весу до 25% по весу, наиболее предпочтительно от 5% по весу до 23% по весу,

и/или

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу второго жидкого компонента (С),

и/или

где общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2), предусматривает

- содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% до 4,0% по весу, предпочтительно от 0,45% до 3,5% по весу, более предпочтительно от 0,75% до 3,0% по весу, еще более предпочтительно от 1% до 2,5% по весу, предпочтительно от 1,25% до 2% по весу,

и/или

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

где процентные доли представлены в пересчете на общую массу составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2).

Если общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (В), применяемого при приведении в контакт на стадии (S2), и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С) имеет содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% до 4,0% по весу, предпочтительно от 0,45% до 3,5% по весу, более предпочтительно от 0,75% до 3,0% по весу, еще более предпочтительно от 1% до 2,5% по весу, предпочтительно от 1,25% до 2% по весу, то полученная смесь жидких компонентов (В) и (С) не является устойчивой при хранении при 20°C в течение по меньшей мере 6 месяцев; но это не вызывает проблем, поскольку приведение в контакт на стадии (S2) осуществляется до того, как неустойчивость или осаждение неприемлемых количеств твердых веществ сделает смесь непригодной для применения в способе по настоящему

изобретению.

Предпочтительно в способе по настоящему изобретению даже после приведения в контакт составляющих или количеств компонентов (В) и (С) водный раствор силикатов не является таковым, устойчивым при хранении при 20°C в течение по меньшей мере 6 месяцев, более предпочтительно при 20°C в течение по меньшей мере 2 месяцев.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению, где первый жидкий компонент (В), предпочтительно составляющие или количества первого жидкого компонента (В), применяемого на стадии (S2), имеет(имеют)

- содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , составляющее не более 0,4% по весу, предпочтительно 0,1% по весу,

и

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу первого жидкого компонента (В).

Предпочтение дополнительно отдается способу по настоящему изобретению, где второй жидкий компонент (С), предпочтительно составляющие или количества второго жидкого компонента (С), применяемого на стадии (S2), имеет(имеют)

- в водной фазе содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% по весу до 35% по весу, предпочтительно в диапазоне от 1% по весу до 30% по весу, более предпочтительно в диапазоне от 2,5% по весу до 25% по весу, наиболее предпочтительно от 5% по весу до 23% по весу,

и

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу второго жидкого компонента (С).

Особое предпочтение отдается способу по настоящему изобретению, где общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2), имеет

- содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% до 4,0% по весу, предпочтительно от 0,45% до 3,5% по весу, более предпочтительно от 0,75% до 3,0% по весу, еще более предпочтительно от 1% до 2,5% по весу, предпочтительно от 1,25% до 2% по весу,

и

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

где процентные доли представлены в пересчете на общую массу составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2).

Тем не менее, во многих случаях из-за известных недостатков литий- и борсодержащих соединений в области литейной промышленности также предпочтительно полностью исключить применение литий- и/или борсодержащих соединений, так, чтобы как первый жидкий компонент (В), в частности, составляющие или количества первого жидкого компонента (В), применяемые на стадии (S2), так и второй жидкий компонент (С), в частности, составляющие или количества второго жидкого компонента (С), применяемые на стадии (S2), по сути не содержали литий- и борсодержащих соединений; даже без этих соединений с помощью способа по настоящему изобретению можно достигать преимущественно высокой влагостойкости форм, стержней и элементов питающего устройства, получаемых с помощью способа по настоящему изобретению.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный),

- где второй жидкий компонент (С) имеет

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу второго жидкого компонента (С),

и/или

- где компонент (А), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,

- имеет содержание ионов алюмината, составляющее не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу, более предпочтительно содержание алюминатов щелочного металла в количестве не более 0,1% по весу, наиболее предпочтительно не более 0,01% по весу, в пересчете на общую массу компонента (А),

и/или

- где в смеси формовочных материалов, полученной на стадии (S2), молярное соотношение $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{M}_2\text{O}]$ составляет менее чем 0,030, предпочтительно менее чем 0,025, более предпочтительно менее чем 0,010,

где $[\text{M}_2\text{O}]$ представляет собой молярное количество в молях щелочного металла М, в пересчете на M_2O , в конечном итоге включая только следующие соединения: аморфные силикаты щелочного металла, оксиды щелочного металла и гидроксиды щелочного

металла, в том числе их гидраты, где Li как часть M включен без коэффициента активности, и где $[Li_2O]$ представляет собой молярное количество в молях Li, в пересчете на Li_2O , в конечном итоге включая только следующие соединения: аморфные силикаты лития, оксиды лития и гидроксид лития, в том числе их гидраты.

Выражение «коэффициент активности» имеет значение, описанное в документе DE 10 2013 106276 A1 в абзацах [0037] - [0038].

Особое предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный)

- где второй жидкий компонент (C) предусматривает
- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу второго жидкого компонента (C),

и

- где компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,
- имеет содержание ионов алюмината, составляющее не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу, более предпочтительно содержание алюминатов щелочного металла в количестве не более 0,1% по весу, наиболее предпочтительно не более 0,01% по весу, в пересчете на общую массу компонента (A),

и

- где в смеси формовочных материалов, полученной на стадии (S2), молярное соотношение $[Li_2O]/[M_2O]$ составляет менее чем 0,030, предпочтительно менее чем 0,025, более предпочтительно менее чем 0,010,

где $[M_2O]$ представляет собой молярное количество в молях щелочного металла M, в пересчете на M_2O , в конечном итоге включая только следующие соединения: аморфные силикаты щелочного металла, оксиды щелочного металла и гидроксид щелочного металла, в том числе их гидраты, где Li как часть M включен без коэффициента активности,

и где $[Li_2O]$ представляет собой молярное количество в молях Li, в пересчете на Li_2O , в конечном итоге включая только следующие соединения: аморфные силикаты лития, оксиды лития и гидроксид лития, в том числе их гидраты.

Таким образом, способ по настоящему изобретению может быть осуществлен особенно экологически ответственным и ресурсосберегающим образом.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где изделие получают на стадии (S2) с применением соответствующих общих масс материала (D) основы формы и соответствующих составляющих или количеств компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C), где:

- применяют от 0,1 до 3,0 частей по весу компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, предпочтительно от 0,3 до 2,0 частей по весу в пересчете на 100 частей по весу общей массы применяемого огнеупорного материала (D) основы формы,

и/или (предпочтительно «и»)

- составляющие или количества первого жидкого компонента (В) и составляющие или количества второго жидкого компонента (С) в диапазоне от 0,5 до 20 частей по весу в целом, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 7 частей по весу в целом, более предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 4 частей по весу в целом, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,7 до 3 частей по весу в целом в пересчете на 100 частей по весу количества применяемого огнеупорного материала (D) основы формы,

и/или (предпочтительно «и»)

- соотношение

- общей массы применяемых составляющих или количеств первого жидкого компонента (В)

и

- общей массы применяемых составляющих или компонентов второго жидкого компонента (С)

находится в диапазоне от 86:1 до 1:1, предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 2:1, более предпочтительно в диапазоне от 10:1 до 3:1.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где материал (D) основы формы состоит по меньшей мере частично из переработанного материала основы формы, предпочтительно состоит в определенной степени по меньшей мере на 50% по весу из переработанного материала основы формы, более предпочтительно в определенной степени по меньшей мере на 70% по весу, наиболее предпочтительно в определенной степени по меньшей мере на 85% по весу.

Способ по настоящему изобретению в результате может быть осуществлен особенно экологически ответственным и ресурсосберегающим образом с получением вышеописанных эффектов и преимуществ.

Во многих случаях предпочтительным является, если формы, стержни и элементы питающего устройства, которые получают в качестве конечных продуктов в способе по настоящему изобретению, получают путем послойного наращивания, предпочтительно путем послойного наращивания посредством 3D-печати. Соответствующие способы являются известными из уровня техники, например, из DE 10 2014 118577 A1 и DE 10 2011 105688 A1.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), предусматривающему стадии (S3) придания смеси формовочных материалов трехмерной формы, предпочтительно с помощью формы для формования или путем пошагового

наращивания с помощью 3D-принтера,

(S4) отверждения связующего таким образом, чтобы получить форму, стержень или элемент питающего устройства.

Таким образом, вторая предпочтительная конфигурация способа по настоящему изобретению представляет собой способ получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней и элементов питающего устройства, предусматривающий следующие стадии:

(S1) получение или обеспечение системы связующего, содержащей следующие компоненты в трех пространственно разделенных емкостях:

- компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,

- первый жидкий компонент (B), содержащий жидкое стекло,

и

- второй жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе,

(S2) приведение материала (D) основы формы в контакт с составляющими всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на одной или нескольких стадиях таким образом, чтобы получить в результате смесь формовочных материалов, в которой ионы алюмината и аморфного диоксида кремния в виде частиц полностью или частично перемешаны с жидким стеклом,

при этом стадии (S1) и (S2) проводят в оборудовании для получения смесей формовочных материалов,

(S3) придания смеси формовочных материалов трехмерной формы,

предпочтительно с помощью формы для формования или путем пошагового наращивания с помощью 3D-принтера,

(S4) отверждения связующего таким образом, чтобы получить форму, стержень или элемент питающего устройства.

В конкретных случаях способ получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней и элементов питающего устройства, состоит из стадий (S1), (S2), (S3) и (S4).

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный) для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, предпочтительно для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства методом 3D-печати, где приведение в контакт материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего на одной или нескольких стадиях на стадии (S2) осуществляют путем выполнения по меньшей мере следующих стадий:

(S2-1-1) совместного смешивания составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C) таким образом, чтобы получить в результате смесь составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и второго

жидкого компонента (C);

(S2-1-2) фильтрации смеси составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C), полученной на стадии (S2-1-1), с получением фильтрованной смеси составляющих первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C);

(S2-1-3) приведения фильтрованной смеси составляющих первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C) в контакт с материалом (D) основы формы и с компонентом (A) системы связующего, который предварительно приводили в контакт с материалом (D) основы формы.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный) для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, предпочтительно для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства методом 3D-печати, где приведение в контакт материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего на одной или нескольких стадиях на стадии (S2) осуществляют путем выполнения по меньшей мере следующих стадий:

(S2-2-1) раздельного фильтрования составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C) таким образом, чтобы в каждом случае получить в результате фильтрат первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C);

(S2-2-2) смешивания фильтратов первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C), полученных на стадии (S2-2-1) таким образом, чтобы получить в результате смесь фильтратов первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C);

(S2-2-3) приведения смеси фильтратов первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C), полученной на стадии (S2-2-2), в контакт с материалом (D) основы формы и с компонентом (A) системы связующего, который предварительно приводили в контакт с материалом (D) основы формы.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный) для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, предпочтительно для послойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства методом 3D-печати, где приведение в контакт материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего на одной или нескольких стадиях на стадии (S2) осуществляют путем выполнения по меньшей мере следующих стадий:

(S2-3-1) раздельного фильтрования составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C) таким образом, чтобы в каждом случае получить в результате фильтрат первого жидкого компонента (B) и второго жидкого

компонента (С);

(S2-3-2) приведения в контакт, пространственно отдельно и/или отдельно по времени, фильтратов первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), полученных на стадии (S2-3-1), с материалом (D) основы формы и с компонентом (А) системы связующего, который предварительно приводили в контакт с материалом (D) основы формы.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный) для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, предпочтительно для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства методом 3D-печати, где приведение в контакт материала (D) основы формы и составляющих всех указанных компонентов (А), (В) и (С) системы связующего на одной или нескольких стадиях на стадии (S2) осуществляют путем выполнения по меньшей мере следующих стадий:

(S2-4-1) фильтрации составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) таким образом, чтобы получить в результате фильтрат первого жидкого компонента (В);

(S2-4-2) приведения фильтрата первого жидкого компонента (В), полученного на стадии (S2-4-1), в контакт с материалом (D) основы формы, где материал (D) основы формы предварительно приводили в контакт со вторым жидким компонентом (С) и с компонентом (А) системы связующего.

Все подробно описанные предпочтительные конфигурации способа являются особенно предпочтительными в зависимости от требований конкретного случая; специалист в данной области техники выберет способ, подходящий в конкретном случае, в соответствии с подходящими требованиями.

Предпочтение отдается только что описанному способу, в котором на стадии (S4)

- отверждение, по меньшей мере частичное, обеспечивают при температуре в диапазоне от 100°C до 300°C, более предпочтительно в диапазоне от 140°C до 250°C, еще более предпочтительно при температуре в диапазоне от 160°C до 200°C, предпочтительно при температуре от 170 до 190°C,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают в нагреваемой форме для формования,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают путем приведения в контакт с горячим воздухом,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают путем воздействием микроволн,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают путем пропускания

тока,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы отверждают с применением диоксида углерода,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы отверждают с применением сложных эфиров.

Нагревание смеси формовочных материалов определенной формы для термического отверждения системы связующего можно осуществлять, например, в форме со значениями температуры в диапазоне от 100°C до 300°C, более предпочтительно со значениями температуры в диапазоне от 140°C до 250°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 160°C до 200°C, предпочтительно со значениями температуры в диапазоне от 170 до 190°C. Термическое отверждение системы связующего в смеси формовочных материалов определенной формы предпочтительно полностью или по меньшей мере частично осуществляется в обычной форме для промышленного изготовления формовочных изделий.

Система связующего в смеси формовочных материалов определенной формы может быть термически отверждена в данном случае в подходящем оборудовании и/или с применением подходящего аппарата (такого как трубки, насосы и т. п.), в котором термическому отверждению способствует контролируемая аэрация смеси формовочных материалов определенной формы воздухом при контролируемой температуре. С этой целью воздух предпочтительно нагревают до 100°C - 250°C, более предпочтительно до 110°C - 180°C.

Период времени для термического отверждения, т. е. в том числе период времени для нагревания и для контролируемой аэрации смеси формовочных материалов определенной формы воздухом при контролируемой температуре, можно варьировать в соответствии с требованиями конкретного случая, и он зависит, например, от размера и геометрических характеристик смеси формовочных материалов определенной формы. Расход и/или объемный расход воздуха при контролируемой температуре при контролируемой аэрации смеси формовочных материалов определенной формы предпочтительно регулируют таким образом, что достаточное отверждение смеси формовочных материалов определенной формы для дальнейшей обработки или применения достигается в течение приемлемого периода времени для промышленного применения, предпочтительно очень короткого периода времени. В контексте настоящего изобретения предпочтительным является период, составляющий менее 5 минут, более предпочтительно менее 2 минут. Тем не менее, в случае очень больших форм, или стержней, или элементов питающего устройства, в соответствии с требованиями конкретного случая, могут потребоваться и более длительные периоды времени.

Смесь формовочных материалов определенной формы может быть уже в значительной степени отверждена в форме.

В способе по настоящему изобретению не требуется полное отверждение системы связующего на стадии термического отверждения. «Термическое отверждение» в контексте способа по настоящему изобретению, описанного выше, таким образом, также не включает полное отверждение связующего вещества. Это соответствует пониманию специалистами в данной области техники термина «отверждение», поскольку по причинам кинетики реакции нельзя ожидать, что система связующего будет вступать в реакцию по всему объему смеси формовочных материалов определенной формы в течение относительно короткого периода стадии термического отверждения. В этом отношении, например, специалисту в данной области техники известно явление дальнейшего отверждения системы связующего (которая, например, была термически отверждена) в литейной форме, или литейном стержне, или элементе питающего устройства.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением также возможно отверждать систему связующего в форме только в краевом участке смеси формовочных материалов определенной формы таким образом, что достигается достаточная прочность (прочность сырого материала) для того, чтобы можно было удалить смесь формовочных материалов определенной формы из формы. Затем смесь формовочных материалов определенной формы можно дополнительно отверждать путем удаления дополнительного количества воды (например, в печи или путем испарения воды при пониженном давлении или в микроволновой печи).

Термическое отверждение также можно осуществлять, или способствовать ему, путем воздействия микроволн или электромагнитного излучения, особенно инфракрасного излучения, на смесь формовочных материалов определенной формы.

Термическое отверждение также можно осуществлять, или способствовать ему, путем пропускания электрического тока через смесь формовочных материалов определенной формы; подробности раскрыты, например, в DE 10 2017 217098 B3 и цитируемой в нем литературе.

Отверждение также можно осуществлять, или способствовать ему, с помощью углекислого газа, как описано, например, в главе 1.5.3 руководства Bührig-Polaczek, Michaeli and Spur: Handbuch Urformen [Primary Forming Handbook] (2013), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, ISBN: 978-3-446-42035-9.

Отверждение также можно осуществлять, или способствовать ему, с помощью сложных эфиров, как описано, например, в GB 1029057 и главе 1.5.3 руководства Bührig-Polaczek, Michaeli and Spur: Handbuch Urformen (2013), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, ISBN: 978-3-446-42035-9.

Также возможно сочетать способы холодного отверждения и применения в секторе аддитивного производства со способами по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение особенно и предпочтительно относится к способу (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где жидкие компоненты (B) и (C) приводят в контакт при отсутствии материала (D) основы формы и компонента (A), где

образованный таким образом водный раствор

- не нагревают и впоследствии охлаждают.

Предпочтительно нагревание или подогревание раствора, образованного путем подачи внешней энергии в способе по настоящему изобретению, не происходит до приведения в контакт с материалом (D) основы формы на стадии (S2). Предпочтительно охлаждение раствора, образованного в способе по настоящему изобретению, не происходит до приведения в контакт с материалом (D) основы формы на стадии (S2).

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где жидкие компоненты (B) и (C) приводят в контакт при отсутствии материала (D) основы формы и компонента (A) таким образом, чтобы получить в результате смесь жидких компонентов (B) и (C), где

- полученную смесь жидких компонентов (B) и (C) не фильтруют вне печатающей головки, предпочтительно не фильтруют совсем.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где жидкие компоненты (B) и (C) приводят в контакт при отсутствии материала (D) основы формы и компонента (A) таким образом, чтобы получить в результате смесь жидких компонентов (B) и (C), где

- полученная смесь жидких компонентов (B) и (C) характеризуется вязкостью менее 100 мПа•с, определенной в соответствии с ISO 12058-1 (1997-04-01) с применением шарика № 3.

Настоящее изобретение особенно и предпочтительно относится к способу (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где жидкие компоненты (B) и (C) приводят в контакт при отсутствии материала (D) основы формы и компонента (A) с образованием нестабильной предварительной смеси.

Под «нестабильностью» здесь понимается то, что предварительная смесь не является устойчивой при хранении при 20°C в течение по меньшей мере 6 месяцев, предпочтительно не при 20°C в течение по меньшей мере 2 месяцев.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где

- второй жидкий компонент (C) сначала приводят в контакт с материалом (D) основы формы, а только затем первый жидкий компонент (B) добавляют в смесь материала основы формы и жидкого компонента (C).

Во многих случаях предпочтительным является, если второй жидкий компонент (C) сначала приводят в контакт с материалом (D) основы формы, а только затем первый жидкий компонент (B) добавляют к смеси материала основы формы и компонента (C); тем не менее, во многих случаях предпочтение отдается другой последовательности приведения в контакт или одновременного добавления первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C) к материалу (D) основы формы.

Предпочтение отдается способу по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где

- жидкие компоненты (В) и (С) приводят в контакт друг с другом в течение не более чем 15 минут, предпочтительно в течение не более 5 минут.

«Приведение в контакт» начинается с того момента, в котором молекула первого жидкого компонента (В) вступает в контакт с жидким компонентом (С) или наоборот; оно заканчивается, если оба компонента были полностью применены.

Предпочтение отдается способу (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где

- температура в жидких компонентах (В) и (С) при их приведении в контакт находится в диапазоне от 5 до 35°C.

Температура предпочтительно находится в этом диапазоне на протяжении всего способа приведения в контакт.

Предпочтение отдается способу (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), где

- ни одна стадия способа не включает фильтрацию снаружи печатающей головки; предпочтительно ни одна стадия способа не включает фильтрацию.

Таким образом, вышеописанные эффекты и преимущества достигаются особенно ресурсосберегающим способом и во многих случаях особенно экологически ответственным способом.

Кроме того, настоящее изобретение относится к формам, стержням, элементам питающего устройства и смесям формовочных материалов для применения в литейном производстве, полученным или производимым с помощью способа, описанного выше, предпочтительно указанного выше как преимущественный.

Смеси формовочных материалов по настоящему изобретению предпочтительно были получены или являются получаемыми с помощью способа в соответствии с вышеописанной первой предпочтительной конфигурацией способа по настоящему изобретению. Формы, стержни и элементы питающего устройства по настоящему изобретению предпочтительно были получены или являются получаемыми с помощью способа в соответствии с вышеописанной второй предпочтительной конфигурацией способа по настоящему изобретению.

В соответствии с требованиями конкретного случая, все или отдельные аспекты способа по настоящему изобретению, определенные выше, по отдельности или в сочетании друг с другом, являются особенно подходящими для получения формы по настоящему изобретению, стержня по настоящему изобретению, элемента питающего устройства по настоящему изобретению или смеси формовочных материалов по настоящему изобретению для применения в литейном производстве. Для получения форм по настоящему изобретению, стержней по настоящему изобретению, элементов питающего устройства по настоящему изобретению или смесей формовочных материалов по настоящему изобретению специалист в данной области техники определит аспекты способа по настоящему изобретению, которые являются предпочтительными в каждом конкретном случае, и применит соответствующим образом сконфигурированный способ.

Преимущества и воздействия, описанные выше в отношении способа по настоящему изобретению, достигаются с помощью форм по настоящему изобретению, стержней по настоящему изобретению, элементов питающего устройства по настоящему изобретению и смесей формовочных материалов по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение дополнительно относится к аппарату в литейном производстве для получения изделия, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов, по меньшей мере содержащему:

(i) отдельные емкости-резервуары для:

- первого жидкого компонента (В), содержащего жидкое стекло,

и

- второго жидкого компонента (С), содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, или содержащие таковые,

(ii) (первое) дозирующее устройство для дозированного добавления определенных количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С) в емкость, предназначенную для приведения в контакт с по меньшей мере одним материалом (D) основы формы и аморфным диоксидом кремния в виде частиц,

Предпочтительно первое дозирующее устройство в аппарате по настоящему изобретению сконфигурировано таким образом, что определенные количества первого жидкого компонента (В) (из его емкости-резервуара) и второго жидкого компонента (С) (из его емкости-резервуара) дозируются вместе в емкость с целью приведения в контакт с по меньшей мере одним материалом (D) основы формы и аморфным диоксидом кремния в виде частиц.

Предпочтительно дозирующее устройство аппарата по настоящему изобретению сконфигурировано таким образом, что дозирование является автоматизированным; предпочтение отдается автоматизированному дозированному добавлению с помощью устройства управления без обратной связи или с обратной связью для (первого) дозирующего устройства. Особое предпочтение отдается автоматизированному дозированному добавлению с помощью устройства управления без обратной связи или с обратной связью для (первого) дозирующего устройства.

Предпочтительно (первое) дозирующее устройство в аппарате по настоящему изобретению сконфигурировано таким образом, что при осуществлении способа по настоящему изобретению вне емкости с целью приведения в контакт с по меньшей мере одним материалом (D) основы формы и аморфным диоксидом кремния в виде частиц, никаких количеств, предпочтительно никаких недопустимых в области техники изобретения количеств твердых веществ не образуется из составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и/или второго жидкого компонента (С).

Предпочтение отдается аппарату по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный) для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства.

С помощью такого аппарата способ по настоящему изобретению можно проводить особенно экономным по времени и/или ресурсам образом.

Предпочтение отдается аппарату по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), дополнительно по меньшей мере содержащему:

(iii) отдельные емкости-резервуары для:

- компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц,

и

- материала (D) основы формы, или содержащие таковые;

(iv) (второе) дозирующее устройство для дозированного добавления определенных количеств

- составляющих или количеств компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц,

и

- материала (D) основы формы

- для приведения в контакт с по меньшей мере жидким стеклом и ионами алюмината.

Предпочтительно это (второе) дозирующее устройство в аппарате по настоящему изобретению сконфигурировано таким образом, что дозирование определенных количеств компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц (из его емкости-резервуара), и материала (D) основы формы (из его емкости-резервуара) осуществляется совместно в емкость для приведения в контакт с по меньшей мере жидким стеклом и ионами алюмината.

Предпочтительно (второе) дозирующее устройство в аппарате по настоящему изобретению сконфигурировано таким образом, что дозированное добавление является автоматизированным; предпочтение отдается автоматизированному дозированному добавлению с помощью устройства управления без обратной связи или с обратной связью для (второго) дозирующего устройства, особенно предпочтительным является автоматизированное дозированное добавление с помощью устройства управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором для (второго) дозирующего устройства.

Предпочтительно с помощью аппарата по настоящему изобретению, в частности, аппарата по настоящему изобретению для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, можно изготавливать формы, и/или стержни, и/или элементы питающего устройства по настоящему изобретению, в частности, формы, и/или стержни, и/или элементы питающего устройства по настоящему изобретению, которые обладают сложной геометрией формы, и/или стержня, и/или элемента питающего устройства, в способе по настоящему изобретению; это достигается в аппаратах по настоящему изобретению особенно экономичным с точки зрения времени, ресурсов и, кроме того, во многих случаях особенно экологически ответственным образом.

Предпочтение дополнительно отдается аппарату по настоящему изобретению

(описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительный), содержащему:

- устройство управления без обратной связи или с обратной связью, предпочтительно устройство управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором, для автоматизированного дозированного добавления посредством по меньшей мере одного дозирующего устройства, составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С) в определенном соотношении таким образом, чтобы в результате получить смесь, содержащую по меньшей мере жидкое стекло и ионы алюмината;

и/или

- устройство управления без обратной связи или с обратной связью, предпочтительно устройство управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором, для автоматизированного дозированного добавления посредством по меньшей мере одного дозирующего устройства, составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), предпочтительно для автоматизированного дозированного добавления составляющих или количеств компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С), более предпочтительно для автоматизированного дозированного добавления материала (D) основы формы и составляющих или количеств компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С).

Предпочтительно с помощью аппарата по настоящему изобретению, в частности, аппарата по настоящему изобретению для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, можно выполнять способ по настоящему изобретению особенно экономным по времени и ресурсам образом; особенно предпочтительным является, если устройство управления без обратной связи или с обратной связью, предпочтительно устройство управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором для автоматизированного дозированного добавления посредством по меньшей мере одного дозирующего устройства для многослойного наращивания форм, и/или стержней, и/или элементов питающего устройства, также управляет этим многослойным наращиванием.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению аппарата по настоящему изобретению (описанному выше, предпочтительно указанному выше как предпочтительное) для осуществления способа (описанного выше, предпочтительно указанного выше как предпочтительный).

Особое предпочтение отдается осуществлению способа по настоящему изобретению с применением аппарата по настоящему изобретению; при этом достигаются вышеописанные эффекты и преимущества особенно эффективным образом.

Настоящее изобретение дополнительно относится к применению жидкого компонента, содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, предпочтительно

растворенные алюминаты щелочного металла, в качестве второго жидкого компонента (С) отверждаемой системы связующего, содержащей:

- компонент (А), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,

и

- первый жидкий компонент (В), содержащий жидкое стекло,

для усиления влагостойкости формовочного изделия, содержащего материал (D) основы формы, связанный отвержденной системой связующего.

Применение по настоящему изобретению приводит к удивительно высокой влагостойкости соответствующих формовочных изделий, в каждом случае по сравнению с формовочным изделием из идентичных по остальным показателям композиции и способа получения, но без применения второго жидкого компонента (С). Также возможно дополнительно улучшать известный из уровня техники эффект, который состоит в том, что литий- и/или борсодержащие соединения повышают влагостойкость, путем применения в соответствии с настоящим изобретением жидкого компонента, содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, предпочтительно растворенные алюминаты щелочного металла, в качестве второго жидкого компонента (С) описанной выше системы связующего.

Настоящее изобретение дополнительно относится к применению жидкого компонента (С), содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, предпочтительно растворенные алюминаты щелочных металлов, для получения изделия с помощью способа по настоящему изобретению, описанного выше, предпочтительно указанного выше как предпочтительный, т. е. для получения формы по настоящему изобретению, стержня по настоящему изобретению, элемента питающего устройства по настоящему изобретению или смеси формовочных материалов по настоящему изобретению.

Преимущества и эффекты, описанные выше в отношении способа по настоящему изобретению, достигаются в случае применения в соответствии с настоящим изобретением жидкого компонента (С), содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, предпочтительно растворенные алюминаты щелочного металла.

Настоящее изобретение дополнительно относится к применению компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первый жидкий компонент (В) и второй жидкий компонент (С), каждый из которых описан выше, предпочтительно каждый из которых указан выше как предпочтительный, для получения связующего, где первый жидкий компонент (В) и второй жидкий компонент (С) смешивают при массовом соотношении в диапазоне от 86:1 до 1:1, предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 2:1, более предпочтительно в диапазоне от 10:1 до 3:1.

Преимущества и эффекты, описанные выше в отношении способа по настоящему изобретению, достигаются при применении с указанными массовыми соотношениями.

Далее настоящее изобретение подробно поясняется далее посредством примеров.

Пример 1. Определение распределения частиц по размеру с помощью

рассеяния лазерного излучения

Выбор веществ в данном примере является лишь иллюстративным, и также возможно определить распределения частиц по размеру или медианные значения других форм диоксида кремния в виде частиц, которые будут применять в соответствии с настоящим изобретением, с помощью рассеяния лазерного излучения в соответствии с процедурой в данном примере.

1.1 Подготовка образца

В качестве примера определяли распределения частиц по размеру для частиц кварцевой пыли (номер CAS: 69012-64-2), которые являются коммерчески доступными (от RW Silicium GmbH) и в виде твердых порошков при получении Si, просеянный наполнитель RW [«RW-Füller gesiebt»], и при получении ZrO₂, наполнитель RW Q1 Plus [«RW-Füller Q1 plus»], экспериментально с помощью рассеяния лазерного излучения.

В каждом случае приблизительно 1 чайную ложку диоксида кремния в виде частиц смешивали с приблизительно 100 мл деминерализованной воды и полученную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки (IKAMAG RET) при скорости вращения мешалки, составляющей 500 оборотов в минуту в течение 30 секунд. Затем в образец погружали ультразвуковой зонд (от Hielscher; модель: UP200HT), предварительно настроенный на 100% амплитуду, оснащенный соноотродом S26d7 (от Hielscher), и образец подвергали обработке ультразвуком с его помощью. Обработка ультразвуком была непрерывной (не импульсной). Для частиц кварцевой пыли, исследуемых при получении Si, просеянный наполнитель RW, и при получении ZrO₂, наполнитель RW Q1 plus, было выбрано оптимальное время обработки ультразвуком, составляющее 300 секунд (для просеянного наполнителя RW) или 240 секунд (для наполнителя RW Q1 Plus), которое было определено заранее, как описано в примере 2.

1.2 Измерения рассеяния лазерного излучения

Измерения проводили с помощью прибора Horiba LA-960 (LA-960 далее в данном документе). В случае измерений скорость циркуляции устанавливали на 6, скорость мешалки на 8, запись данных для образца на 30000, множитель сходимости на 15, режим распределения на объем, а показатель преломления (R) на 1,50–0,01i (1,33 для дисперсионной среды на основе деминерализованной воды) и показатель преломления (B) на 1,50–0,01i (1,33 для дисперсионной среды на основе деминерализованной воды). Измерения рассеяния лазерного излучения проводили при комнатной температуре (от 20°C до 25°C).

Камеру для измерения LA-960 заполняли деминерализованной водой на три четверти (максимальный уровень заполнения). Затем запускали мешалку на установленной скорости, включали циркуляцию и дегазировали воду. Затем проводили нулевое измерение с указанными параметрами.

Затем с помощью одноразовой пипетки отбирали образец объемом 0,5–3,0 мл по центру из образца, полученного в соответствии с пунктом 1.1 примера 1 по настоящему изобретению, сразу после ультразвуковой обработки. Затем все содержимое пипетки

вводили в камеру для измерения, так что коэффициент пропускания красного лазера составлял от 80% до 90%, а коэффициент пропускания голубого лазера составлял от 70% до 90%. Затем начинали измерения. Измерения оценивали автоматически на основе указанных параметров. Для исследуемых частиц кварцевой пыли, полученных при получении Si (просеянный наполнитель RW), было установлено распределение частиц по размеру с медианным значением 0,23 микрометра, округленным до второго знака после запятой.

Для исследуемых частиц кварцевой пыли, полученных при получении ZrO_2 (наполнитель RW Q1 Plus), было установлено распределение частиц по размеру с медианным значением 0,84 микрометра, округленным до второго знака после запятой.

Пример 2. Определение оптимального времени обработки ультразвуком

Оптимальную продолжительность ультразвуковой обработки, которая зависит от типа образца, определяли путем проведения серии измерений с различным временем обработки ультразвуком для каждой формы диоксида кремния в виде частиц. Это осуществляли путем увеличения времени обработки ультразвуком, начиная с 10 секунд, на 10 секунд каждый раз для каждого последующего образца, и определения соответствующего распределения частиц по размеру с помощью рассеяния лазерного излучения (LA-960) сразу после окончания обработки ультразвуком, как описано в пункте 1.2 примера 1 по настоящему изобретению. С увеличением продолжительности обработки ультразвуком медианное значение, установленное в распределении частиц по размеру, сначала снижалось, а затем в конечном итоге снова возрастало при более длительном времени обработки ультразвуком. Для видов обработки ультразвуком, описанных в пункте 1.1 примера 1 по настоящему изобретению, было выбрано время обработки ультразвуком, при котором в этих сериях измерений было определено самое низкое медианное значение распределения частиц по размеру для соответствующих видов частиц; это время обработки ультразвуком является «оптимальным» временем обработки ультразвуком.

Пример 3. Получение растворов алюминатов щелочного металла

В данном примере в качестве пояснения описано получение раствора алюмината щелочного металла. Значения концентрации, применяемые здесь, приведены лишь в качестве примера, также возможно применение других значений концентрации; в отношении соответствующих свойств см. приведенное выше описание.

3.1 Получение раствора алюмината калия

Для получения раствора алюмината калия с молярным соотношением оксида калия и оксида алюминия 2,5:1 (также упоминаемого в дальнейшем как «раств. алюмината калия 1:2,5» или «раствор алюмината калия 1:2,5»), в соответствии с составом 2019311, указанным в таблице 1a (соответственно идентичные номера составов в данном тексте обозначают идентичные композиции), начальную загрузку, составляющую 45% гидроксида калия, уравнивали до температуры $93 \pm 2^\circ\text{C}$ при перемешивании.

Таблица 1a

Состав	2019311	2019315
--------	---------	---------

	вес. %	вес. %
Вода	---	2,37
NaOH 33% ¹	---	77,63
KOH 45% ²	80,00	---
Apyral NH20 ³	20,00	20,00
Всего	100,00	100,00

¹: специальный 33% раствор гидроксида натрия (CG Chemikalien, вес. %= 32-34%, номер CAS: 1310-73-2)

²: 45% раствор гидроксида калия (CG Chemikalien, вес. %=44,7-45,3%, номер CAS: 1310-58-3)

³: Apyral NH20 (Nabaltec AG, гидроксид алюминия, вес. % >99,7%, номер CAS: 21645-51-2)

Затем при непрерывном перемешивании добавляли порошок гидроксида алюминия (Apyral NH20, в соответствии с составом 2019311, таблица 1a). Полученную смесь нагревали до температуры $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ и удерживали при этой температуре до тех пор, пока раствор не становился прозрачным при визуальной оценке. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры.

Молярный состав полученного раствора алюмината калия в соответствии с составом 2019311 следует из таблицы 1b.

Таблица 1b

	2019311	2019315
H ₂ O [мол. %]	87,50	89,23
Na ₂ O [мол. %]	0,00	7,69
K ₂ O [мол. %]	8,93	0,00
Al ₂ O ₃ [мол. %]	3,57	3,08
MR ⁴	2,5	2,5

⁴: MR означает молярное соотношение (MR) между M₂O (где M=Na или K) и Al₂O₃ в растворе алюмината.

3.2 Получение раствора алюмината натрия

Для получения раствора алюмината натрия с молярным отношением оксида натрия и оксида алюминия 2,5:1 (также упоминаемого в дальнейшем как «раств. алюмината натрия 1:2,5» или «раствор алюмината натрия 1:2,5»), в соответствии с составом 2019315, указанным в таблице 1a, добавляли 33-процентный раствор гидроксида натрия к начальной загрузке воды и уравнивали до температуры $93 \pm 2^{\circ}\text{C}$ при перемешивании.

Затем при непрерывном перемешивании добавляли порошок гидроксида алюминия (Apyral NH20, в соответствии с составом 2019315, таблица 1a). Полученную смесь нагревали до температуры $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ и удерживали при этой температуре до тех пор, пока раствор не становился прозрачным при визуальной оценке. Затем раствор охлаждали до

комнатной температуры.

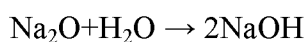
Молярный состав полученного раствора алюмината натрия в соответствии с составом 2019315 следует из таблицы 1b.

Пример 4. Пример расчетов для определения процентных долей по весу воды и оксидов металлов

4.1 Процентное содержание по весу Na_2O

Приведенный ниже расчет показывает в качестве примера, что 33-процентный раствор NaOH , применяемый в составе 2019315, формально содержит 25,6% по весу Na_2O в воде. Также можно проводить соответствующие расчеты аналогично для других значений концентрации.

За основу здесь взято следующее уравнение:



Из этого следует, что:

$$\text{вес. \% } (\text{Na}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{O})}{2 \cdot M(\text{NaOH})} \cdot 100 \text{ вес. \%} = \frac{61,98 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{79,99 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 100 \text{ вес. \%} = 77,5 \text{ вес. \%}$$

Другими словами, NaOH содержит 77,5% по весу Na_2O .

Из этого следует, что для 33-процентного раствора NaOH :

$$\text{вес. \% } (\text{Na}_2\text{O в 33\% NaOH}) = 33 \times 77,5 \text{ вес. \%} / 100 = 25,6 \text{ вес. \%}.$$

$$\text{вес. \% } (\text{H}_2\text{O в 33\% NaOH}) = (100 - 25,6) \text{ вес. \%} = 74,4 \text{ вес. \%}$$

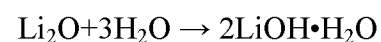
4.2 Процентное содержание по весу K_2O

Аналогично, долю 37,8% по весу K_2O получали для 45-процентного раствора KOH в воде, применяемого в составе 2019311.

4.3 Процентное содержание по весу Li_2O

Аналогично, долю 35,6% по весу Li_2O получали для моногидрата LiOH , применяемого в примере 14.

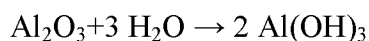
За основу здесь взято следующее уравнение:



4.4 Процентное содержание по весу раствора алюмината натрия

Приведенный ниже расчет показывает, как аналогичным образом рассчитывают композицию раствора алюмината натрия.

Основой, используемой в данном случае (помимо основы в соответствии с 4.1), является следующее уравнение:



Из этого следует, что:

$$\text{вес. \% } (\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2 \cdot M(\text{Al}(\text{OH})_3)} \cdot 100 \text{ вес. \%} = \frac{101,96 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{156,01 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 100 \text{ вес. \%} = 65,4 \text{ вес. \%}$$

Из этого следует, что для раствора в соответствии с составом 2019315:

вес. % (Al_2O_3 в 2019315) = $(20 \times 65,4 \text{ вес. \%}) / 100 = 13,08 \text{ вес. \%}$

вес. % (Na_2O в 2019315) = $(77,63 \times 25,6 \text{ вес. \%}) / 100 = 19,87 \text{ вес. \%}$

вес. % (H_2O в 2019315) = $(100 - (13,08 + 19,87)) \text{ вес. \%} = 67,05 \text{ вес. \%}$

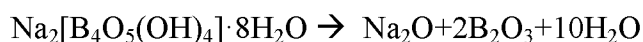
4.5 Процентное содержание по весу раствора алюмината калия

Аналогично, для состава раствора алюмината калия в соответствии с составом 2019311, обнаружена доля 30,24% по весу K_2O и 56,68% по весу H_2O .

4.6 Процентное содержание по весу B_2O_3

Аналогично, долю 36,5% по весу B_2O_3 и 16,3% по весу Na_2O получали для 10-гидрата тетрабората натрия, применяемого в примере 14.

За основу здесь взято следующее уравнение:



Пример 5. Получение смесей формовочных материалов

Получение смесей формовочных материалов описано в качестве иллюстративного состава. Состав смесей формовочных материалов является исключительно иллюстративным; выбор применяемых веществ также является исключительно иллюстративным.

Если не предусмотрено иное, для составов, указанных в данном тексте в примерах (здесь, исключительно в качестве примера, состава в соответствии с таблицей 2а), полученные или обеспеченные жидкие компоненты (В) (первый жидкий компонент, содержащий жидкое стекло) и (С) (второй жидкий компонент, содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе) приводят в контакт с полученным или обеспеченным компонентом (А) (компонентом, содержащим аморфный диоксид кремния) и материалом основы формы (компонент D) таким образом, что в процессе приведения в контакт существуют (по меньшей мере) заранее заданные соотношения в соответствии с таблицей 2b. Точные относительные соотношения жидких компонентов (В) и (С) друг к другу являются очевидными из подробных составов.

Таблица 2а. Иллюстративный состав для жидких компонентов смеси формовочных материалов

Состав		2019321
	Жидкий компонент	вес. %
Вода	(В)	12,70
NaOH 33%	(В)	12,90
жидкое стекло 48/50 HV ⁵	(В)	67,40
поверхностно-активное вещество EHS ⁶	(В)	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(С)	6,50
Всего	(В) + (С)	100,00

⁵: натриевое жидкое стекло 48/50 (от BTC Europe GmbH)

⁶: Здесь и далее: 2-этилгексилсульфат в воде (от Hoesch)

Таблица 2b. Заранее заданные соотношения при приведении в контакт

Компонент	Жидкий компонент	PW ⁷
(A)		0,6
	(B) + (C)	2,1
(D)		100

⁷: PW (здесь и далее) означает часть(части) по весу

5.1 Процедура

(а) Для целей данного примера количество аморфного диоксида кремния в виде частиц формы «RW-Füller gesiebt» (с медианным значением распределения частиц по размеру, округленным до второго знака после запятой, определенным с помощью рассеяния лазерного излучения, составляющим 0,23 микрометра) и количество аморфного диоксида кремния в виде частиц формы «RW-Füller Q1 Plus» (с медианным значением распределения частиц по размеру, округленным до второго знака после запятой, определенным с помощью рассеяния лазерного излучения, составляющим 0,84 микрометра) сначала смешивали друг с другом при весовом соотношении 1:1 (в качестве примера компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц). Если в контексте текста примеров не указано иное, в качестве компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, всегда применяли описанную здесь смесь 1:1.

(b) В отдельной емкости (в качестве примера первого жидкого компонента (B), содержащего жидкое стекло) связующее на основе жидкого стекла обеспечивали с составом в соответствии с жидким компонентом (B) из таблицы 2a. Примечание: в дополнительных примерах эту процедуру применяют к другим композициям, которые затем указывают в каждом случае.

(с) В отдельной емкости обеспечивали раствор алюмината натрия (полученный в соответствии с приведенным выше примером 3.2; в качестве примера второго жидкого компонента (C), содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе) с молярным соотношением оксида натрия и оксида алюминия 2,5:1. Примечание: в дополнительных примерах эту процедуру применяют к другим композициям, которые затем указывают в каждом случае.

(d) В емкость для приведения в контакт помещали 100 PW кварцевого песка H32 (от Quarzwerke GmbH, показатель зернистости AFS 45) и 0,6 PW смеси 1:1 «RW-Füller gesiebt» и «RW-Füller Q1 Plus», описанной выше в данном примере (а), вручную смешивали с песком с получением предварительной смеси.

(е) Затем каждый из жидких компонентов (B) и (C) в соответствии с относительными соотношениями, указанными в таблице 2a, по отдельности добавляли к этой предварительной смеси твердых веществ при общей доле 2,1 PW (для относительных соотношений, указанных в таблице 2a, добавленные количества 0,1365 PW жидкого

компонента (С), определенного в данном документе, и 1,9635 PW жидкого компонента (В), определенного в данном документе, обнаружены в качестве примера; добавленные количества в целом являются следующими: $0,1365 \text{ PW} + 1,9635 \text{ PW} = 2,1 \text{ PW}$). После этого проводили перемешивание в планетарном смесителе (типа RN10/20 от Morek Multiserw) при 220 об./мин. в течение 120 секунд. В результате получали смесь формовочных материалов в качестве примера изделия для применения в литейной промышленности. Смесь формовочных материалов была подходящей для получения форм, стержней и элементов питающего устройства, и ее применяли соответствующим образом в дальнейших исследованиях в лабораторных условиях.

Пример 6. Получение образцов для испытаний

В данном примере в качестве пояснения описано получение образцов для испытаний в качестве примера форм (формовочных изделий) или стержней для литейной промышленности; размеры образцов для испытаний и выбор применяемых веществ приведены исключительно в качестве примера.

6.1 Процедура

Смеси формовочных материалов, полученные в соответствии с примером 5, были сформованы в образцы для испытаний с размерами 22,4 мм × 22,4 мм × 185 мм. (Примечание: смеси формовочных материалов, полученные из других композиций в соответствии с процедурой из примера 5.1, также обрабатывали с помощью описанного в данном документе способа с получением образцов для испытаний).

Для этого смеси формовочных материалов вводили с помощью сжатого воздуха (4 бар) и временем запала 3 секунды в форму для образцов для испытаний с температурой 180°C. Затем образцы для испытаний подвергали горячему отверждению при 180°C в течение 30 секунд, при этом их дополнительно аэрировали нагретым сжатым воздухом при давлении аэрации 2 бар и температуре аэрации и аэрационного шланга 180°C в течение всего времени отверждения. После этого форму открывали и извлекали затвердевшие образцы для испытаний. После удаления из формы изготовленные образцы для испытаний с целью охлаждения в атмосфере воздуха окружающей среды помещали горизонтально на рамку таким образом, что они опирались на рамку только в области двух концов их наибольшей протяженности, и образцы для испытаний охватывали диапазон приблизительно 16 см без контакта между контактными поверхностями.

Пример 7. Определение веса стержня

Образцы для испытаний, полученные в соответствии с примером 6, после охлаждения в течение приблизительно 1 часа в условиях окружающей среды взвешивали на лабораторных весах (типа Entris 3202-1S, от Sartorius). Показатели веса стержня, приведенные в последующих примерах, соответствуют среднему значению из девяти отдельных измерений (примечание: вес стержня также определяли описанным в данном документе образом для образцов для испытаний, полученных из других смесей формовочных материалов в соответствии с процедурой из примера 6.1).

Пример 8. Определение жаропрочности

Сразу после удаления из формы (т. е., перед хранением на рамке, как описано в примере 6) образцы для испытаний, полученные в соответствии с примером 6, помещали в прибор для испытания прочности от Georg Fischer, оснащенный устройством для 3-точечного сгибания (от Morek Multiserw). Через 15 секунд после открытия формы измеряли силу, которая приводила к разрушению образцов для испытаний. Соответствующий показатель жаропрочности (в Н/см²) в каждом случае соответствует среднему значению из трех отдельных измерений и округляется до 10 Н/см² (примечание: жаропрочность также определяли описанным в данном документе образом для образцов для испытаний, полученных из других смесей формовочных материалов в соответствии с процедурой из примера 6.1).

Пример 9. Определение одночасовой прочности

Образцы для испытаний получали в соответствии с примером 6. После охлаждения в течение 1 часа (в атмосфере воздуха окружающей среды и на рамке, описанной в вышеприведенном примере 6), после удаления из формы соответствующие образцы для испытаний помещали в прибор для испытания прочности от Georg Fischer, оснащенный устройством для 3-точечного сгибания (от Morek Multiserw), и измеряли силу, которая приводила к разлому образцов для испытаний. Соответствующий показатель одночасовой прочности (в Н/см²) в каждом случае соответствует среднему значению из трех отдельных измерений и округляется до 10 Н/см² (примечание: одночасовую прочность также определяли описанным в данном документе образом для образцов для испытаний, полученных из других смесей формовочных материалов в соответствии с процедурой из примера 6.1).

Пример 10. Определение гидролитической устойчивости

Образцы для испытаний, после охлаждения в течение 1 часа (в атмосфере воздуха окружающей среды и на рамке, описанной в примере 6 выше) на соответствующей рамке, хранили в контролируемых условиях в шкафу с регулируемым климатом (VC 0034, от Vötsch) при 35°C и отн. влажности 75%. Для оценки образцы для испытаний наблюдали с помощью камеры (типа HomeVista, от SECACAM). Фотографию образцов для испытаний делали каждые 10 минут до их разлома; время последней фотографии, на которой образец для испытания не полностью разрушился, считается временем измерения гидролитической устойчивости. Каждый из указанных показателей гидролитической устойчивости соответствует среднему значению из трех отдельных измерений (примечание: гидролитическую устойчивость также определяли описанным в данном документе образом для образцов для испытаний, полученных из других смесей формовочных материалов в соответствии с процедурой из примера 6.1).

Пример 11. Определение качества литья в отношении адгезии песка

Образцы для испытаний, полученные в соответствии с примером 6, помещали во внешнюю песчаную форму таким образом, чтобы три из четырех продольных сторон стержня в каждом случае вступали в контакт с расплавленным металлом в процессе литья. Литейные формы, полученные таким образом, применяли для литья алюминиевого сплава

(EN AC-42100) при температуре литья, составляющей приблизительно 750°C. После охлаждения расплава литейные изделия извлекали из песчаной формы, образцы для испытаний удаляли высокочастотными ударами молотка по загрузочной области литейного изделия с помощью пневматического обрубочного молотка (типа Р 2535 Pro, от Atlas Сорсо), и поверхность литейного изделия, находившуюся в контакте с образцом для испытаний, продували с помощью пневматического молота. Для каждой композиции образца для испытаний проводили два соответствующих литья в отдельные литейные формы.

Для относительного сравнения качества литья поверхности литейного изделия, которые находились в контакте со стержнями, оценивали от наилучшего качества литья до наихудшего качества литья для каждой формы. Оценку проводили независимо друг от друга два эксперта, имеющие многолетний опыт работы в области литейных технологий. Качество литья также определяли для образцов для испытаний, полученных из других смесей формовочных материалов в соответствии с процедурой из примера 6.1 описанным в данном документе образом.

Пример 12. Определение высокотемпературных свойств

Деформацию под термическим напряжением проводили аналогично способу, указанному в EP 2097192 B1 (см., в частности, абзацы [0096] - [0099] в EP 2097192 B1), с применением прибора для определения деформации в горячем состоянии от Simpson Technologies Corporation. Результаты, полученные с помощью этого прибора, с точки зрения специалиста в данной области техники являются эквивалентными результатам, которые были определены путем измерения деформации в горячем состоянии с помощью испытания деформации в горячем состоянии BCIRA.

Применяемые в данном документе образцы для испытаний получали в соответствии с примером 6, с единственной разницей, что образцы для испытаний, полученные и применяемые для испытаний деформации в горячем состоянии, обладали размерами 25 мм × 6 мм × 120 мм, и их размещали на двух подложках таким образом, чтобы воздух мог свободно циркулировать вокруг образцов для испытаний.

Эффект нагревания с одной стороны во время испытания деформации в горячем состоянии заключается в том, что испытуемый образец изгибается вверх по направлению к холодной стороне в результате теплового расширения горячей стороны. Это движение испытуемого образца обозначено на кривой как «максимальное расширение». В той же степени, в какой нагревается испытуемый образец в целом, связующее начинает переходить в термопластичное состояние. Вследствие термопластичных свойств различных систем связующего, нагрузка, приложенная плечом нагрузки, толкает испытуемый образец назад вниз. Это движение вниз по ординате на нулевой линии до разлома называется «горячей деформацией». Время, прошедшее между началом максимального расширения на кривой и разломом, называется «временем до разлома» и является важным параметром.

Из-за аппарата максимальная термопластическая деформация в проводимых испытаниях ограничена 6 мм (деформация –6 мм). Таким образом, этот момент

приравнивается к возникновению разлома.

Высокотемпературные свойства также определяли для образцов для испытаний, полученных из других составов в соответствии с процедурой из примера 6.1 описанным в данном документе образом.

Пример 13. Увеличение содержания ионов алюмината в связующем

Для того, чтобы показать влияние количества ионов алюмината, применяемых в системе связующего, в соответствии с процедурой из примера 5 получали смеси формовочных материалов с составом жидких компонентов (B) и (C) в соответствии с таблицами 3a и 3b; (расчетные) значения молярного состава, присутствующие в смеси жидких компонентов (B) и (C) (в соответствии с составами из таблиц 3a и 3b), представлены в таблице 3c. Составы 2019327, 2019321, 2019328 и 2019329 являются примерами по настоящему изобретению; состав 2019326 является сравнительным примером не по настоящему изобретению (в отличие от способа по настоящему изобретению, не применяли жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе).

Таблица 3a

Состав		2019326	2019327	2019321
Жидкий компонент				
Вода	(B)	13,55	13,10	12,70
NaOH 33%	(B)	18,10	15,50	12,90
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	67,85	67,65	67,40
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,50	0,50	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5 (C)			3,25	6,50
Всего	(B) + (C)	100,00	100,00	100,00

Таблица 3b

Состав		2019328	2019329
Жидкий компонент			
Вода	(B)	12,20	11,80
NaOH 33%	(B)	10,40	7,90
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	67,15	66,90
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,50	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(C)	9,75	12,90
Всего	(B) + (C)	100,00	100,00

Таблица 3c

Состав	2019326	2019327	2019321	2019328	2019329
H ₂ O [мол. %]	85,92	85,81	85,71	85,60	85,50
SiO ₂ [мол. %]	9,06	9,06	9,06	9,06	9,06
Na ₂ O [мол. %]	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40
MR ⁸	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80

⁸: MR (здесь и далее) означает молярное соотношение SiO₂ и Na₂O в растворе.

В соответствии с процедурой из примера 6, данные смеси формовочных материалов применяли для получения образцов для испытаний.

Составы для смесей формовочных материалов в данном случае выбирали таким образом, чтобы даже при повышении содержания алюминия был одинаковый молярный модуль (MR), одинаковое содержание SiO₂ и одинаковое содержание Na₂O в соответственно применяемых количествах жидких компонентов (B) и (C).

Для каждого из составов, указанных в таблицах 3а и 3b, получали достаточное количество образцов для испытаний с целью определения веса стержня (в соответствии с примером 7), жаропрочности (в соответствии с примером 8), одночасовой прочности (в соответствии с примером 9) и гидролитической устойчивости (в соответствии с примером 10); результаты этих определений приведены в таблице 4.

Таблица 4

Состав	2019326	2019327	2019321	2019328	2019329
Вес стержня	148,52	148,60	148,57	147,97	147,99
Жаропрочность [Н/см ²]	180	180	190	180	190
Одночасовая прочность [Н/см ²]	550	510	540	480	490
Гидролитическая устойчивость [мин.]	453	840	1207	2067	1550

Даже в случае композиции с 0,10 мол. % Al₂O₃ (на основе суммарной общей массы применяемых жидких компонентов (B) и (C); см. таблицу 3с) наблюдали значительное увеличение гидролитической устойчивости. В случае композиций с 0,2 мол. %, 0,3 мол. % и 0,4 мол. % Al₂O₃, по сравнению со сравнительной смесью формовочных материалов 2019326 (не по настоящему изобретению), не содержащей ионов алюмината, измеряли увеличение гидролитической устойчивости даже более чем в 2 раза.

Значения жаропрочности и одночасовой прочности всех образцов для испытаний были выше требований, предъявляемых для промышленных целей.

В случае составов 2019326, 2019321 и 2019329 получали дополнительные образцы для испытаний (в соответствии с примером 6) и определяли поверхность литейного изделия (в соответствии с примером 11). В случае обеих литых деталей, каждая из которых содержала образец для испытания составов 2019326, 2019321 и 2019329, независимо от эксперта, проводившего оценку, последовательность качества литья определяли

следующим образом: 2019329 > 2019321 > 2019326. В случае композиций с 0,2 мол. % и 0,4 мол. % Al_2O_3 соответственно, по сравнению со сравнительной смесью формовочных материалов 2019326 (не по настоящему изобретению), не содержащей ионов алюмината, обнаруживали улучшение качества литья.

В случае составов 2019326, 2019321 и 2019329 получали дополнительные образцы для испытаний и исследовали в соответствии с примером 12. Чем больше ионов алюмината присутствует в связующем, тем меньше наклон (деформация за единицу времени) до достижения термопластичной области. Таким образом, область термопластичного состояния для сравнительной смеси формовочных материалов 2019326, не содержащей ионов алюмината, наступала через 9 с, для композиции с 0,2 мол. % через 10 с и для композиции с 0,4 мол. % фактически не ранее 22 с. Общее время измерения до образования трещины также увеличивается с увеличением количества ионов алюмината в связующем. В случае сравнительной смеси формовочных материалов разлом возникает после общего времени 31 с, тогда как для композиции с 0,2 мол. % трещина возникает после общего времени 35 с и для композиции с 0,4 мол. % трещина возникает только после общего времени 40 с.

Пример 14. Влияние ионов алюминия, лития и бора в отношении гидролитической устойчивости

В соответствии с процедурой из примера 5, получали смеси формовочных материалов с составом жидких компонентов (B) и (C) в соответствии с таблицами 5a и 5b; (расчетные) значения молярного состава, присутствующие в смеси жидких компонентов (B) и (C) (в соответствии с составами из таблиц 5a и 5b), представлены в таблице 5c. Составы 2019321, 2019441 и 2019446 являются примерами по настоящему изобретению; составы 2019326, 2019442 и 2019445 являются сравнительными примерами не по настоящему изобретению (в отличие от способа по настоящему изобретению, не применяли жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе).

Таблица 5a

Состав		2019326	2019321	2019442
	Жидкий компонент			
Вода	(B)	13,55	12,70	13,30
NaOH 33%	(B)	18,10	12,90	17,10
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	67,85	67,40	67,55
Моногидрат LiOH	(B)			
10-гидрат тетрабората натрия	(B)			1,55
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,50	0,50	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(C)		6,50	
Всего	(B) + (C)	100,00	100,00	100,00

Таблица 5b

Состав		2019445	2019441	2019446
	Жидкий компонент			
Вода	(B)	14,625	12,50	13,675
NaOH 33%	(B)	16,15	11,85	11,10
жидкое стекло 48/50 HV	(B)		67,10	67,55
Моногидрат LiOH	(B)	0,675		0,675
10-гидрат тетрабората натрия	(B)		1,55	
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,50	0,50	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(C)		6,50	6,50
Всего	(B) + (C)	100,00		

Таблица 5c

Состав	2019326	2019321	2019442	2019445	2019441	2019446
H ₂ O [мол. %]	85,92	85,71	85,71	85,92	85,51	85,70
SiO ₂ [мол. %]	9,06	9,06	9,06	9,06	9,06	9,06
Na ₂ O [мол. %]	5,03	5,03	5,03	4,83	5,03	4,84
Li ₂ O [мол. %]				0,19		0,19
B ₂ O ₃ [мол. %]			0,20		0,20	
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,00	0,20			0,20	0,20
MR	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80

В соответствии с процедурой из примера 6, данные смеси формовочных материалов применяли для получения образцов для испытаний.

Для каждого из составов, указанных в таблицах 5a и 5b, получали достаточное количество образцов для испытаний с целью определения веса стержня (в соответствии с примером 7), жаропрочности (в соответствии с примером 8), одночасовой прочности (в соответствии с примером 9) и гидrolитической устойчивости (в соответствии с примером 10); результаты этих определений приведены в таблице 6.

Таблица 6

Состав	2019326	2019321	2019442	2019445	2019441	2019446
Вес стержня	148,50	148,32	148,44	148,40	148,35	148,21
Жаропрочность [Н/см ²]	180	180	160	170	180	190
Одночасовая прочность, в холодном состоянии [Н/см ²]	560	520	510	530	480	500

Гидролитическая устойчивость [мин.]	563	1263	783	1087	2000	2340
--	-----	------	-----	------	------	------

Результаты показывают влияние ионов алюмината в связующем на гидролитическую устойчивость (и на дальнейшие свойства) формовочных изделий, полученных с применением данного связующего, по сравнению с соединениями лития и бора, применяемыми до настоящего времени в связующих для повышения гидролитической устойчивости. В качестве сравнения (не по настоящему изобретению) тестировали связующее, характеризующееся идентичным по остальным показателям молярным составом, но без одного из трех активаторов гидролитической устойчивости (состав 2019326).

Результаты показывают, что положительное влияние ионов алюмината на гидролитическую устойчивость является большим, чем в сравнительных примерах с соединениями лития и бора. Более того, результаты показывают, что применение ионов алюмината в дополнение к соединениям бора или соединениям лития приводит к дополнительному увеличению гидролитической устойчивости по сравнению с применением только соединений бора или соединений лития.

Значения жаропрочности и одночасовой прочности всех образцов для испытаний были выше требований, предъявляемых для промышленных целей.

Пример 15. Сравнение раствора алюмината калия с раствором алюмината натрия в связующем

В соответствии с процедурой из примера 5, получали смеси формовочных материалов с составом жидких компонентов (B) и (C) в соответствии с таблицей 7a; (расчетные) значения молярного состава, присутствующие в смеси жидких компонентов (B) и (C) (в соответствии с составами из таблицы 7a), представлены в таблице 7b. Составы 2019387 и 2019551 являются примерами по настоящему изобретению. При идентичном по остальным показателям составе жидких компонентов системы связующего ионы алюмината вводили один раз в форме раствора алюмината калия (состав 2019551) и один раз в форме раствора алюмината натрия (состав 2019387).

Таблица 7a

Состав		2019387	2019551
	Жидкий компонент		
Вода	(B)	11,80	13,15
NaOH 33%	(B)	7,90	5,50
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	66,90	65,850
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,50	0,50
Раствор алюмината калия 1:2,5	(C)		12,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(C)	12,90	

Всего	(B) + (C)	100,00	100,00
-------	-----------	--------	--------

Таблица 7b

Состав	2019387	2019551
H ₂ O [мол. %]	85,50	85,50
SiO ₂ [мол. %]	9,06	9,06
Na ₂ O [мол. %]	5,03	3,79
K ₂ O [мол. %]		1,25
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,40	0,40
MR	1,80	1,80

В соответствии с процедурой из примера 6, данные смеси формовочных материалов применяли для получения образцов для испытаний.

Для каждого из составов, указанных в таблице 7a, получали достаточное количество образцов для испытаний с целью определения веса стержня (в соответствии с примером 7), жаропрочности (в соответствии с примером 8), одночасовой прочности (в соответствии с примером 9) и гидролитической устойчивости (в соответствии с примером 10); результаты этих определений приведены в таблице 8.

Таблица 8

	2019387	2019551
Вес стержня	147,85	148,82
Жаропрочность [Н/см ²]	183	189
Одночасовая прочность [Н/см ²]	483	505
Гидролитическая устойчивость [мин.]	2140	3220

Неожиданно, результаты показали, что применение алюмината калия снова заметно увеличивало гидролитическую устойчивость по сравнению с применением алюмината натрия. Дополнительные исследования в лабораторных условиях также показывали, что нет разницы, поступает ли калий из жидкого компонента (B) или (C) (результаты здесь не показаны).

Пример 16. Комбинированное применение ионов алюмината и различных видов микрокремнезема

В соответствии с процедурой из примера 5, получали смеси формовочных материалов с составом жидких компонентов (B) и (C) в соответствии с таблицей 9a; (расчетные) значения молярного состава, присутствующие в смеси жидких компонентов (B) и (C) (в соответствии с составом из таблицы 9a), представлены в таблице 9b. Состав 2019650 является примером по настоящему изобретению.

В первой серии экспериментов (2019650-1) смесь 1:1 «RW-Füller gesiebt» и «RW-Füller Q1 Plus», применяемую в примере 5, применяли в качестве 0,6 PW компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц.

Во второй серии экспериментов (2019650-2) с неизменной по остальным показателям процедурой по сравнению с серией экспериментов 2019650-1, вместо 0,6 PW смеси 1:1 применяли 0,6 PW «RW-Füller Q1 Plus» (т. е. без «RW-Füller gesiebt»).

В третьей серии экспериментов (2019650-3) с неизменной по остальным показателям процедурой по сравнению с серией экспериментов 2019650-1, вместо 0,6 PW смеси 1:1 применяли 0,6 PW «RW-Füller gesiebt» (т. е. без «RW-Füller Q1 Plus»).

Составы 2019650-1, 2019650-2 и 2019650-3 относятся к примерам по настоящему изобретению.

Таблица 9a

Состав	2019650	
	Жидкий компонент	
Вода	(B)	13,275
NaOH 33%	(B)	5,575
KOH 45%	(B)	2,600
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	65,900
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,150
Раствор алюмината калия 1:2,5	(C)	12,500
Всего	(B) + (C)	100,00

Таблица 9b

Состав	2019650
H ₂ O [мол. %]	85,50
SiO ₂ [мол. %]	9,06
Na ₂ O [мол. %]	3,79
K ₂ O [мол. %]	1,25
Li ₂ O [мол. %]	
B ₂ O ₃ [мол. %]	
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,40
MR	1,80

В соответствии с процедурой из примера 6, данные смеси формовочных материалов применяли в каждом случае для получения образцов для испытаний.

Для каждой из серий указанных экспериментов получали достаточное количество образцов для испытаний с целью определения веса стержня (в соответствии с примером 7), жаропрочности (в соответствии с примером 8), одночасовой прочности (в соответствии с примером 9) и гидролитической устойчивости (в соответствии с примером 10); результаты этих определений приведены в таблице 10.

Таблица 10

	2019650-1	2019650-2	2019650-3
Вес стержня	148,22	151,30	143,45
Жаропрочность [Н/см ²]	190	180	200
Одночасовая прочность [Н/см ²]	500	520	460
Гидролитическая устойчивость [мин.]	>15840 ⁷	1363	>15840 ⁷

⁷: Тесты останавливали через 15840 минут.

Неожиданно, результаты показали, что применение по меньшей мере одной части аморфного SiO₂ в виде частиц в компоненте А, который получали при получении Si путем восстановления кварца в дуговой печи («RW-Füller gesiebt»), по сравнению с применением компонента А, содержащего в качестве аморфного диоксида кремния в виде частиц только такой аморфный SiO₂ в виде частиц, который получали при получении ZrO₂ путем термического разложения ZrSiO₄ («RW-Füller Q1 Plus»), снова заметно повышает гидролитическую устойчивость выше ожидаемой.

Пример 17. Испытания устойчивости

17.1 Всего получали 4 комбинации первого жидкого компонента (В) со вторым жидким компонентом (С), содержащим алюминат натрия. Составы можно видеть в таблицах 11а и 11б.

Соответствующие (рассчитанные) молярные составы приведены в таблице 11с.

Таблица 11а

Состав		2019327	2019321
	Жидкий компонент		
Вода	(В)	13,10	12,70
NaOH 33%	(В)	15,50	12,90
жидкое стекло 48/50 HV	(В)	67,65	67,40
Поверхностно-активное вещество EHS	(В)	0,50	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(С)	3,25	6,50
Всего	(В) + (С)	100,00	100,00

Таблица 11б

Состав		2019328	2019329
	Жидкий компонент		
Вода	(В)	12,20	11,80
NaOH 33%	(В)	10,40	7,90

жидкое стекло 48/50 HV	(B)	67,15	66,90
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,50	0,50
Раствор алюмината натрия 1:2,5	(C)	9,75	12,90
Всего	(B) + (C)	100,00	100,00

Таблица 11с

Состав	2019327	2019321	2019328	2019329
H ₂ O [мол. %]	85,81	85,71	85,60	85,50
SiO ₂ [мол. %]	9,06	9,06	9,06	9,06
Na ₂ O [мол. %]	5,03	5,03	5,03	5,03
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,10	0,20	0,30	0,40
MR	1,80	1,80	1,80	1,80

17.2 Всего получали 4 комбинации первого жидкого компонента (B) со вторым жидким компонентом (C), содержащим алюминат калия. Составы можно видеть в таблицах 11d и 11e.

Соответствующие (рассчитанные) молярные составы приведены в таблице 11f.

Таблица 11d

Состав		2019684	2019644
Жидкий компонент			
Вода	(B)	14,36	13,95
NaOH 33%	(B)	5,56	5,56
KOH 45%	(B)	10,21	7,70
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	66,62	66,35
Поверхностно-активное вещество EHS(B)		0,15	0,15
Раствор алюмината калия 1:2,5	(C)	3,10	6,20
Всего	(B) + (C)	100,00	100,00

Таблица 11e

Состав		2019647	2019650
Жидкий компонент			
Вода	(B)	13,65	13,275
NaOH 33%	(B)	5,55	5,575
KOH 45%	(B)	5,10	2,600
жидкое стекло 48/50 HV	(B)	66,15	65,900
Поверхностно-активное вещество EHS	(B)	0,15	0,150

Раствор алюмината калия 1:2,5	(C)	9,40	12,500
Всего	(B) + (C)	100,00	100,00

Таблица 11f

	2019684	2019644	2019647	2019650
H ₂ O [мол. %]	85,80	85,70	85,60	85,50
SiO ₂ [мол. %]	9,06	9,06	9,06	9,06
Na ₂ O [мол. %]	3,79	3,79	3,79	3,79
K ₂ O [мол. %]	1,25	1,25	1,25	1,25
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,10	0,20	0,30	0,40
MR	1,80	1,80	1,80	1,80

Комбинацию в соответствии с составами 2019327, 2019321, 2019328, 2019329, 2019684, 2019644, 2019647 и 201950 (определенными в таблицах 11a, 11b, 11d и 11e) в каждом случае вводили в емкость, которую хранили закрытой при комнатной температуре (20°C).

Во время хранения стабильность хранимых растворов проверяли с помощью осмотра. Как только образование осадков и/или геля становилось заметным невооруженным глазом, с этого момента раствор считался уже нестабильным.

Было установлено, что ни один из протестированных образцов не был стабильным дольше 6 месяцев, и по меньшей мере образцы 2019329, 2019644, 2019467 и 2019550 были стабильными менее 2 месяцев.

Пример 18. Сравнение с применением источника алюмината в виде частиц

В данном примере аморфный диоксид кремния в виде частиц формы «RW-Füller gesiebt» (с медианным значением распределения частиц по размеру, округленным до второго знака после запятой, определенным с помощью рассеяния лазерного излучения, составляющим 0,23 микромметра) сначала смешивали в сухом виде с количеством аморфного диоксида кремния в виде частиц формы «RW-Füller Q1 Plus» (с медианным значением распределения частиц по размеру, округленным до второго знака после запятой, определенным с помощью рассеяния лазерного излучения, составляющим 0,84 микромметра) при весовом соотношении 1:1 с получением предварительной смеси (в качестве примера компонента (A)). В емкости, предназначенной для приведения в контакт, вручную смешивали 100 PW кварцевого песка H32 (от Quarzwerke GmbH, показатель зернистости AFS 45) и 0,6 PW этой предварительной смеси, чтобы получить 100,6 частей по весу смеси кварцевого песка (в качестве примера материала основы формы (D)) и аморфного диоксида кремния в виде частиц (компонента (A)).

В соответствующих последующих экспериментах 100,6 частей по весу этой смеси вместе с 2,1 частями по весу в каждом случае

(i) связующего на основе жидкого стекла, не содержащего ионов алюмината

(2019683) (см. СЕ 18.1 в таблице 13; это компонент (В)),

(ii) смеси пылеобразного $AlOH_3$ (Apyral NH20) и связующего на основе жидкого стекла (20200138) в соотношении при смешивании 0,05:2,05 (см. СЕ 18.2 в таблице 13; смешивание этих составляющих обеспечивает в результате получение первого жидкого компонента (В), содержащего жидкое стекло, с которым перемешивали $AlOH_3$), и

(iii) смеси составляющих связующего 2019666 (это компонент (В)) и 2019665 (это компонент (С)) при соотношении при смешивании 1,78:0,32 (см. Е 18.3 в таблице 13; пример по настоящему изобретению)

добавляли в смесь кварцевого песка и аморфного диоксида кремния в виде частиц; за этим сразу же следовало перемешивание в каждом случае при 220 об./мин. в планетарном смесителе (типа RN10/20, от Morek Multiserw) в течение 120 секунд.

Полученные смеси формовочных материалов обрабатывали в соответствии с процедурой, описанной выше в примере 6, с получением образцов для испытаний. Для каждой из указанных смесей получали достаточное количество образцов для испытаний с целью определения веса стержня (в соответствии с примером 7), жаропрочности (в соответствии с примером 8), одночасовой прочности (в соответствии с примером 9) и гидrolитической устойчивости (в соответствии с примером 10); результаты этих определений приведены в таблице 14.

Таблица 13

	СЕ 18.1	СЕ 18.2			Е 18.3		
	Применяемое	Часть 1	Часть 2	Применяемое	Часть 1	Часть 2	Применяемое
	2019683	Apyral NH 20	20200138	2,05 PW 2020138+0, 5 PW Apyral NH 20	2019666	2019665	1,78 PW 2019666 + 0,32 PW 2019665
Компонент	(В)	Apyral NH 20	20200138	(В)	(В)	(С)	(В) + (С)
Вода	14,676		13,650	13,325	15,684	---	
NaOH 33%	5,590		5,713	5,577	6,263	---	
КОН 45%	12,780		12,900	12,593	---	2,00	
Жидкое стекло 48/50	66,820		67,600	65,990	77,895	16,00	
ЕНС	0,134		0,137	0,134	0,158	---	
$Al(OH)_3$		100		2,381	---	82,00	
Всего	100	100	100	100	100	100	
H ₂ O [мол. %]	85,90	74,99	85,67	85,51			85,49
SiO ₂ [мол. %]	9,06	0,00	9,20	9,06			9,07

Na ₂ O [мол. %]	3,79	0,00	3,85	3,79			3,80
K ₂ O [мол. %]	1,25	0,00	1,27	1,25			1,24
Al ₂ O ₃ [мол. %]	0,00	25,01	0,00	0,38			0,40
Всего	100	100	100	100,000			100,000

СЕ в этой таблице означает «сравнительный пример»; Е означает пример по настоящему изобретению.

Таблица 14

Связующее	Вес стержня [г]	Жаропрочность [Н/см ²]	Одночасовая прочность [Н/см ²]	Гидролитическая устойчивость [мин.]
СЕ 18.1	146,90	150	480	300
СЕ 18.2	146,86	150	480	340
В18.3	146,58	160	470	>1440 ⁹

⁹: Эксперименты останавливали через 1440 мин.

Из результатов видно, что смесь, содержащая пылеобразный Al(OH)₃ (СЕ 18.2), по сравнению со смесью, полностью лишенной Al(OH)₃ (СЕ 18.1), не приводит к значительному улучшению гидролитической устойчивости (см. пример 10), тогда как смесь, содержащая растворенный Al(OH)₃ (Е 18.3), значительно повышает гидролитическую устойчивость.

Пример 19. Варьирование добавления алюмината

Смеси формовочных материалов из составов 19.1-19.3, как видно из таблицы 15 ниже со ссылкой на таблицу 16, применяли для образования смесей формовочных материалов аналогично примеру 5. Жидкие компоненты добавляли таким образом, что они вступали в непосредственный контакт друг с другом только при включении планетарного смесителя.

Таблица 15

Смесь	(D)	Добавлен ие [PW]	(B)	Добавлен ие [PW]	(C)	Добавле ние [PW]	(A)	Добавлен ие [PW]
19,1	Н 32	100,00	20200253	1,58	20200252	0,52	2019409	0,60
19,2	Н 32	100,00	20200255	1,68	20200254	0,42	2019409	0,60
19,3	Н 32	100,00	20200257	1,68	20200256	0,42	2019409	0,60

Таблица 16

Название	20200252	20200253	20200253+20200252 в соответствии с 19.1	20200254	20200255	20200255+20200254 в соответствии с 19.2	2020056	20200257	20200257+20200256 в соответствии с 19.3
H ₂ O [вес. %]	67,09	59,17	61,13	63,41	60,18	60,82	59,69	60,27	60,15
SiO ₂ [вес. %]	0,00	29,57	22,25	0,00	27,62	22,10	0,00	27,41	21,92
Na ₂ O [вес. %]	19,05	11,07	13,05	16,64	12,13	13,03	15,55	12,25	12,91
K ₂ O [вес. %]	7,26	0,11	1,88	9,45	0,00	1,89	9,26	0,00	1,85
Al ₂ O ₃ [вес. %]	6,60	0,00	1,63	10,50	0,00	2,10	15,50	0,00	3,10
Остаток [вес. %]	0,00	0,07	0,05	0,00	0,07	0,06	0,00	0,07	0,06
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MV			1,61			1,60			1,60

Для каждого из составов, указанных в таблице 15, получали достаточное количество образцов для испытаний с целью определения веса стержня (в соответствии с примером 7), жаропрочности (в соответствии с примером 8), одночасовой прочности (в соответствии с примером 9) и гидролитической устойчивости (в соответствии с примером 10); результаты этого определения приведены в таблице 17.

Таблица 17

Смесь	Вес стержня [г]	Жаропрочность [Н/см ²]	Одночасовая прочность [Н/см ²]	Гидролитическая устойчивость [мин.]
19,1	147,6	140	430	1230
19,2	147,5	130	410	1670
19,3	147,1	130	350	5760

Для смесей 19.1 и 19.2 с содержанием ионов алюмината (в пересчете на Al₂O₃) 1,63% по весу и 2,1% по весу соответственно (процентные соотношения по весу здесь всегда приведены в пересчете на сумму применяемых компонентов (В) и (С)), в каждом случае достигаются сравнительно одинаковые значения жаропрочности, одночасовой прочности, веса стержня и гидролитической устойчивости. В случае содержания Al₂O₃, составляющего 3,1% по весу (смесь 19.3), наблюдали значительное повышение гидролитической устойчивости/устойчивости при хранении.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения изделия для применения в литейной промышленности, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов, предусматривающий следующие стадии:

(S1) получение или обеспечение системы связующего, содержащей следующие компоненты в трех пространственно разделенных емкостях:

- компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,

- первый жидкий компонент (B), содержащий жидкое стекло,

и

- второй жидкий компонент (C), содержащий ионы алюмината, растворенные в водной фазе,

(S2) приведение материала (D) основы формы в контакт с составляющими всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на одной или нескольких стадиях таким образом, чтобы получить в результате смесь формовочных материалов, в которой ионы алюмината и аморфный диоксида кремния в виде частиц полностью или частично перемешаны с жидким стеклом,

при этом стадии (S1) и (S2) проводят в оборудовании для получения смесей формовочных материалов.

2. Способ по п. 1, в котором

приведение материала (D) основы формы в контакт с составляющими всех указанных компонентов (A), (B) и (C) системы связующего в заранее заданных соотношениях на одной или нескольких стадиях стадии (S2) проводят путем применения

- количества первого жидкого компонента (B), присутствующего в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

и/или

- количества второго жидкого компонента (C), присутствующего в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

и/или

- выбранных составляющих первого жидкого компонента (B) после отделения, предпочтительно фильтрации, первого жидкого компонента (B), присутствующего на стадии (S1) в качестве составляющего системы связующего,

и/или

- выбранных составляющих первого жидкого компонента (C) после отделения, предпочтительно фильтрации, второго жидкого компонента (C), присутствующего на стадии (S1) в качестве составляющего системы связующего,

при приведении в контакт на стадии (S2),

и/или

где каждое из составляющих и/или количеств первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C), присутствующих в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1), на стадии (S2)

- сначала смешивают в заранее заданном соотношении таким образом, чтобы получить смесь, содержащую жидкое стекло и ионы алюмината в заранее заданных долях, а затем материал (D) основы формы приводят в контакт с данной смесью, предпочтительно путем

(а) выдерживания периода, составляющего не более 24 часа, предпочтительно периода, составляющего не более 12 часов, более предпочтительно 4 часа, наиболее предпочтительно не более 1 час, между смешиванием количеств или составляющих указанных жидких компонентов и приведением материала основы формы в контакт с полученной смесью,

и/или

(b) приведения в контакт, предпочтительно смешивания, материала основы формы с полученной смесью количеств или составляющих первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C) до образования твердых частиц в полученной смеси,

или

- не смешивают до того, как материал (D) основы формы приводят в контакт (i) полностью одновременно, (ii) частично одновременно или (iii) в любой последовательности поочередно с составляющими или количествами первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C).

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на стадии (S2) добавляют составляющие или количества первого жидкого компонента (B) с индивидуально заданной скоростью дозирования и/или составляющие или количества второго жидкого компонента (C) с индивидуально заданной скоростью дозирования

(i) к материалу (D) основы формы

и/или

(ii) к составляющим или количествам другого компонента системы связующего,

предпочтительно автоматизированным способом и/или с помощью одного или нескольких дозирующих устройств,

где оборудование для получения смесей формовочных материалов предпочтительно содержит:

- одно или несколько дозирующих устройств для дозированного добавления составляющих или количеств первого жидкого компонента (B), и/или составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), и/или составляющих или количеств компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, и/или материала (D) основы формы,

и

- устройство управления без обратной связи или с обратной связью для одного дозирующего устройства или множества дозирующих устройств, предпочтительно устройство управления без обратной связи или с обратной связью с микропроцессором.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов,

где общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и

составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2), содержит:

- от 15% до 35% по весу, предпочтительно от 18% до 30% по весу, более предпочтительно от 20% до 30% по весу, наиболее предпочтительно 22-27% по весу диоксида кремния,

- от 8% до 17% по весу оксида щелочного металла, предпочтительно от 10% до 17% по весу, более предпочтительно от 10% до 16% по весу,

- ионы алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в количестве не более 4,0% по весу, предпочтительно от 0,4% до 4,0% по весу, более предпочтительно от 0,45% до 3,5% по весу, еще более предпочтительно от 0,75% до 3,0% по весу, предпочтительно от 1% до 2,5% по весу, особенно предпочтительно от 1,25% до 2% по весу,

где процентные доли по весу представлены в пересчете на общую массу составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2),

и/или

где в общей массе составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых на стадии (S2), массовое соотношение оксида щелочного металла и Al_2O_3 находится в диапазоне от 35:1 до 3:1, предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 5:1, более предпочтительно в диапазоне от 15:1 до 7:1.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов,

где на стадии (S2) температура составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых в начале приведения в контакт или смешивания, для каждого из них находится в диапазоне от 5 до 35°C,

и/или

где в общей массе составляющих или количеств первого жидкого компонента (В) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (С), применяемых на стадии (S2), массовое соотношение Al_2O_3 и SiO_2 составляет более чем 1:70, предпочтительно более чем 1:69, более предпочтительно более чем 1:64.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где

составляющие или количества компонента (А), содержащие аморфный диоксид кремния в виде частиц, приводят на стадии (S2) в контакт с материалом основы формы и с составляющими или количествами первого жидкого компонента (В) и составляющими или количествами второго жидкого компонента (С), где

- компонент (А), применяемый в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1),

- (i) представляет собой материал в виде частиц, предпочтительно порошка или гранул, или

(ii) представляет собой суспензию аморфного диоксида кремния в виде частиц, и/или

- составляющие или количества компонента (A), применяемого на стадии (S2), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, применяют (i) в форме материала в виде порошка или гранул, предпочтительно в форме порошка, или (ii) в виде суспензии, и/или

- аморфный диоксид кремния в виде частиц в составе компонента (A) применяют в качестве составляющего на стадии (S2), и он предпочтительно выбран из группы, состоящей из:

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, содержащего диоксид кремния, доля которого составляет по меньшей мере 80% по весу, в пересчете на общую массу синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, и по меньшей мере углерод в качестве вторичного составляющего, предпочтительно получаемого путем восстановления кварца в дуговой печи;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, содержащего окисленный цирконий в качестве вторичного составляющего и предпочтительно получаемого путем термического разрушения $ZrSiO_4$;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, получаемого путем окисления металлического кремния с помощью кислородсодержащего газа;

- синтетического аморфного диоксида кремния в виде частиц, получаемого путем гашения расплава диоксида кремния;

- пирогенного диоксида кремния, предпочтительно получаемого путем пиролиза тетрахлорида кремния;

и

- их смесей,

и/или

- компонент (A), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц, дополнительно содержит одно, два, три или больше дополнительных составляющих, которые применяют также на стадии (S2), и которые независимо выбраны из группы, состоящей из:

- материалов в виде частиц, предпочтительно неорганических материалов в виде частиц, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из оксидов алюминия, предпочтительно оксида алюминия в альфа-фазе, боксита, оксидов циркония, предпочтительно оксида циркония(IV), смешанных оксидов алюминия/кремния, оксида цинка, сульфата бария, соединений фосфора, предпочтительно трикальцийфосфата, слоистых силикатов, графита, сажи, стеклянных шариков, оксидов магния, боросиликатов, керамических полых шариков, окисленных соединений бора, предпочтительно пылеобразных окисленных соединений бора и их смесей,

- водорастворимых материалов,

- гидроксидов щелочного металла,

- поверхностно-активных агентов,
- пленкообразователей,
- гидрофобизирующих средств, предпочтительно кремнийорганических соединений, силанов, силиконов и силоксанов, восков, парафинов, металлических мыл,
- и
- углеводов.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором доля диоксида кремния в компоненте (А), содержащем аморфный диоксид кремния в виде частиц, предпочтительно доля аморфного диоксида кремния в виде частиц в компоненте (А), содержащем аморфный диоксид кремния в виде частиц, составляет по меньшей мере 25% по весу, предпочтительно по меньшей мере 30% по весу, более предпочтительно по меньшей мере 40% по весу, наиболее предпочтительно по меньшей мере 50% по весу, в каждом случае в пересчете на общую массу компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где первый жидкий компонент (В) и/или второй жидкий компонент (С), присутствующие в качестве составляющего системы связующего на стадии (S1), применяют на стадии (S2) из соответствующей емкости без дополнительной обработки,

и/или

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно в водной фазе, содержит один или несколько щелочных металлов М из группы, состоящей из лития, натрия и калия, где доля ионов калия, в пересчете на K_2O , составляет предпочтительно более чем 0,1% по весу, более предпочтительно более чем 0,2% по весу, особенно предпочтительно более чем 0,5% по весу, наиболее предпочтительно более чем 1% по весу,

и/или

- где второй жидкий компонент (С) содержит один или несколько щелочных металлов М из группы, состоящей из лития, натрия и калия, где доля ионов калия, в пересчете на K_2O , составляет предпочтительно более чем 0,1% по весу, более предпочтительно более чем 0,2% по весу, особенно предпочтительно более чем 0,5% по весу, наиболее предпочтительно более чем 1% по весу,

и/или

- где общая масса первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С) содержит один или несколько щелочных металлов М из группы, состоящей из лития, натрия и калия, где доля ионов калия, в пересчете на K_2O , составляет предпочтительно более чем 0,1% по весу, более предпочтительно более чем 0,2% по весу, особенно предпочтительно более чем 0,5% по весу, наиболее предпочтительно более чем 1% по весу,

и/или

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно в водной фазе, имеет содержание силиката щелочного металла в диапазоне от 20% по весу до 60% по весу, предпочтительно в диапазоне от 25% по весу до 50% по весу, в пересчете на общую массу первого жидкого компонента (В);

и/или

- где первый жидкий компонент (В), предпочтительно в водной фазе, содержит жидкое стекло с молярным модулем SiO_2 /оксид щелочного металла, находящимся в диапазоне от 1,6 до 4,0.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов,

где первый жидкий компонент (В) и/или второй жидкий компонент (С) дополнительно содержит(содержат) одно, два или более дополнительных составляющих, которые применяют также на стадии (S2), и которые независимо выбраны из группы, состоящей из:

- поверхностно-активных веществ, в частности, поверхностно-активных агентов, противовспенивающих веществ и смачивающих средств,
- фосфатов щелочных металлов,
- окисленных соединений бора, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из боратов, борных кислот и борных ангидридов,

и/или

где второй жидкий компонент (С) содержит растворенные алюминаты щелочного металла, которые применяют на стадии (S2),

и/или

- где первый жидкий компонент (В) имеет
- содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , составляющее не более 0,4% по весу, предпочтительно 0,1% по весу,

и/или

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу первого жидкого компонента (В),

и/или

- где второй жидкий компонент (С) имеет
- в водной фазе содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% по весу до 35% по весу, предпочтительно в диапазоне от 1% по весу до 30% по весу, более предпочтительно в диапазоне от 2,5% по весу до 25% по весу, наиболее предпочтительно от 5% по весу до 23% по весу,

и/или

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

в каждом случае в пересчете на общую массу второго жидкого компонента (C),
и/или

- где общая масса составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2), имеет

- содержание ионов алюмината, в пересчете на Al_2O_3 , в диапазоне от 0,4% до 4,0% по весу, предпочтительно от 0,45% до 3,5% по весу, более предпочтительно от 0,75% до 3,0% по весу, еще более предпочтительно от 1% до 2,5% по весу, предпочтительно от 1,25% до 2% по весу,

и/или

- содержание ионов лития, в пересчете на LiO_2 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

и/или

- содержание ионов бора, в пересчете на B_2O_3 , не более 0,1% по весу, предпочтительно не более 0,01% по весу,

где процентные доли по весу представлены в пересчете на общую массу составляющих или количеств первого жидкого компонента (B) и составляющих или количеств второго жидкого компонента (C), применяемых при приведении в контакт на стадии (S2).

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где изделие получают на стадии (S2) с применением соответствующих общих масс материала (D) основы формы и соответствующих составляющих или количеств компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первого жидкого компонента (B) и второго жидкого компонента (C), где:

- применяют от 0,1 до 3,0 частей по весу компонента (A), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, предпочтительно от 0,3 до 2,0 частей по весу в пересчете на 100 частей по весу общей массы применяемого огнеупорного материала (D) основы формы,

и/или

- применяют составляющие или количества первого жидкого компонента (B) и составляющие или количества второго жидкого компонента (C) в диапазоне от 0,5 до 20 частей по весу в целом, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 7 частей по весу в целом, более предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 4 частей по весу в целом, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,7 до 3 частей по весу в целом в пересчете на 100 частей по весу количества применяемого огнеупорного материала (D) основы формы,

и/или

- соотношение

- общей массы применяемых составляющих или количеств первого жидкого компонента (B)

и

- общей массы применяемых составляющих или компонентов второго жидкого компонента (С)

находится в диапазоне от 86:1 до 1:1, предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 2:1, более предпочтительно в диапазоне от 10:1 до 3:1.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, предусматривающий стадии

(S3) придания смеси формовочных материалов трехмерной формы,

предпочтительно с помощью формы для формования или путем пошагового наращивания с помощью 3D-принтера,

(S4) отверждения связующего таким образом, чтобы получить форму, стержень или элемент питающего устройства,

где предпочтительно на стадии (S4)

- отверждение, по меньшей мере частичное, обеспечивают при температуре в диапазоне от 100°C до 300°C, более предпочтительно в диапазоне от 140°C до 250°C, еще более предпочтительно при температуре в диапазоне от 160°C до 200°C, предпочтительно при температуре от 170°C до 190°C,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают в нагреваемой форме для формования,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают путем приведения в контакт с горячим воздухом,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают путем воздействием микроволн,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы нагревают путем пропускания тока,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы отверждают с применением диоксида углерода,

и/или

- смесь формовочных материалов заданной формы отверждают с применением сложных эфиров.

12. Форма, стержень, элемент питающего устройства или смесь формовочных материалов для применения в литейном производстве, полученные с помощью способа по любому из пп. 1-11.

13. Аппарат в литейном производстве для получения изделия, выбранного из группы, состоящей из форм, стержней, элементов питающего устройства и смесей формовочных материалов, по меньшей мере содержащий:

(i) отдельные емкости-резервуары для:

- первого жидкого компонента (В), содержащего жидкое стекло,
- и
- второго жидкого компонента (С), содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, или содержащие таковые;

(ii) дозирующее устройство для дозированного добавления определенных количеств первого жидкого компонента (В) и второго жидкого компонента (С) в емкость, предназначенную для приведения в контакт с по меньшей мере одним материалом (D) основы формы и аморфным диоксидом кремния в виде частиц,

предпочтительно дополнительно по меньшей мере содержащий:

(iii) отдельные емкости-резервуары для:

- компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц,

и

- материала (D) основы формы, или содержащие таковые;

(iv) дозирующее устройство для дозированного добавления определенных количеств

- составляющих или количеств компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц,

и

- материала (D) основы формы

- для приведения в контакт с по меньшей мере жидким стеклом и ионами алюмината.

14. Применение аппарата по п. 13 для осуществления способа по любому из пп. 1-11.

15. Применение жидкого компонента, содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, предпочтительно растворенные алюминаты щелочного металла, в качестве второго жидкого компонента (С) отверждаемой системы связующего, содержащей:

- компонент (А), содержащий аморфный диоксид кремния в виде частиц,

и

- первый жидкий компонент (В), содержащий жидкое стекло,

для усиления влагостойкости формовочного изделия, содержащего материал (D) основы формы, связанный отвержденной системой связующего.

16. Применение жидкого компонента (С), содержащего ионы алюмината, растворенные в водной фазе, предпочтительно растворенные алюминаты щелочного металла,

- для получения изделия с помощью способа по любому из пп. 1-11.

17. Применение компонента (А), содержащего аморфный диоксид кремния в виде частиц, первый жидкий компонент (В) и второй жидкий компонент (С), каждый из которых определен в любом из пп. 1-11, для получения связующего, где

- первый жидкий компонент (В) и второй жидкий компонент (С) смешивают в массовом соотношении, находящемся в диапазоне от 86:1 до 1:1, предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 2:1, более предпочтительно в диапазоне от 10:1 до 3:1.

