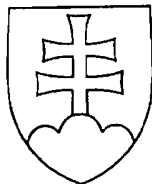


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

(11), (21) Číslo dokumentu:

607-2003

- (22) Dátum podania prihlášky: **4. 4. 2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **101 16 849.7**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **4. 4. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **7. 10. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP02/03732**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/081122**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.7 :

B22C 1/18

- (71) Prihlasovateľ: **DYCKERHOFF AG, Wiesbaden, DE;**
(72) Pôvodca: **Mitkova Darina, Oppenheim, DE;**
Schneider Günter, Oestrich-Winkel, DE;
(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Modelová alebo výplňová suchá zmes na formy na odlievanie kovov, z nej vyrobená modelová alebo výplňová kompozícia a jej použitie**

- (57) Anotácia:
Vynález sa týka modelovej alebo výplňovej kompozície v suchej zmesi na výrobu modelovej alebo výplňovej kompozície na procesy odlievania kovov, ako je napríklad metóda vytaviteľného voskového modelu, obsahujúca hydraulickú spojivovú zložku, ktorá zahŕňa ako hydraulické spojivo bezsulfátový mletý portlandský slinok.

SK 607-2003 A3

Modelová alebo výplňová suchá zmes, modelová alebo výplňová kompozícia s jej obsahom a jej použitie, odlievacia forma a odliatok

Oblasť techniky

Vynález sa týka modelovej alebo výplňovej suchej zmesi na výrobu modelových alebo výplňových kompozícií na odlievanie kovov, napríklad metódou vytaviteľného voskového modelu s obsahom hydraulikkej spojivovej zložky, modelových a výplňových kompozícií z nej vyrobiteľných, odlievacích foriem, odliatku a použitia modelovej alebo výplňovej kompozície.

Doterajší stav techniky

Pri procesoch presného odlievania kovov s voskovým modelom je zvlášť známa výroba odlievacích foriem zavedením modelovej kompozície, modelárskeho piesku a podobne do formy tak, aby obkolesila model výrobku, ktorý sa bude odlievať. Ďalej je tiež známe vtláčenie modelu do výplňovej kompozície alebo modelárskeho piesku, potom jeho odstránenie a naplnenie zodpovedajúcej matrice kovom a následné odstránenie kovového odliatku z formy.

Metóda vytaviteľného voskového modelu sa zvlášť používa na presné odlievanie. Pri metóde vytaviteľného voskového modelu sa pre každé odlievanie vyžaduje výroba voskového modelu. Tento voskový model sa pokryje tekutou modelovou kompozíciou, konkrétne modelovou kompozíciou obsahujúcou sadru. Následne sa vytvorí okolo sadrou pokrytého voskového modelu pevný kontajner a naplní sa tekutou modelovou kompozíciou, zvlášť rovnako obsahujúcou sadru. Vysušená modelová kompozícia sa zahrieva v peci, kým sa vosk v jej vnútri neroztopí, neodparí a nezhorí. Tak sa v kontajneri vytvorí duté teleso zodpovedajúce modelu.

Následne sa uskutoční odlievanie kovu. Na tento účel sa tekutá kovová zliatina naleje do dutého priestoru v odlievacej kompozícii. Odliatok sa následne nechá pomaly ochladnúť. Po stuhnutí kovovej zliatiny sa obkolesujúca tvrdá modelová kompozícia otlčie. Kazy v dôsledku vzduchových bublín v modelovej

kompozícii a iné nerovnosti sa odstránia pomocou začistenia. Pri patinovaní sa nechajú na povrch kovu pôsobiť rôzne chemikálie, čím sa dosiahne napríklad antický efekt. Ako už bolo uvedené, obvykle sa vyrábajú sadrové formy. Sadrové formy obsahujú až do 20 % hmotnostných kryštalickej vody aj po tom, ako zhorel vosk. Z tohto dôvodu, nemôže byť do týchto foriem hneď naliaty horúci kov. Sadrové formy sa musia pred odlievaním kovu najprv vysušiť a zbaviť vody. Počas tohto procesu, prebiehajú pre síran vápenatý typické fázové prechody a tieto môžu spôsobiť nežiadúce mikroštruktúrne zmeny. Tie konkrétne spôsobujú zmrašťovanie a teda tvorbu trhlín pri zmrašťovaní a po ochladení tvorbu trhlín pri chladnutí. Zvýši sa tiež pórovitosť a priepustnosť pre plyny. Okrem toho, niektoré kovy (horčík) môžu tiež v sadre spôsobiť chemické reakcie, ktoré sú tiež nežiadúce. Ďalšia nevýhoda použitia sadry je v tom, že tieto sadrové kompozície sa obvykle vyrábajú pomocou vákuového premiešavacieho zariadenia, aby sa z kompozície pred odlievaním odstránili plyny.

Cieľom tohto vynálezu je poskytnúť modelovú alebo výplňovú suchú zmes určenú na modelové alebo výplňové kompozície na odlievanie kovov, ktorá umožňuje dlhý ovládateľný čas spracovania, vysokú tepelnú odolnosť a jednoduché a rýchle spracovanie.

Podstata vynálezu

Tento cieľ sa dosiahne modelovou alebo výplňovou suchou zmesou na výrobu modelových alebo výplňových kompozícií na odlievanie kovov, napríklad metódou vytaviteľného voskového modelu s obsahom hydraulického spojivovej zložky, podstatou ktorej je, že spojivová zložka zahŕňa ako hydraulické spojivo bezsulfátový mletý portlandský slinok.

Ďalej má vynález poskytnúť modelovú alebo výplňovú kompozíciu na odlievanie kovov, ktorá umožňuje dlhý ovládateľný čas spracovania, vysokú tepelnú odolnosť a jednoduché a rýchle spracovanie a tiež odliatky, ktoré majú určenú štruktúru.

To sa dosiahne modelovou alebo výplňovou kompozíciou, ktorá obsahuje modelovú alebo výplňovú suchú zmes s obsahom spojivovej zložky podľa vynálezu.

Ďalšie výhodné uskutočnenia vynálezu sú uvedené vo vedľajších závislých nárokoch.

Podľa tohto vynálezu zmes spojiva pre modelové alebo výplňové kompozície na odlievanie kovov zahrnuje ako spojivovú zložku pre zložky zmesného spojiva hydraulické spojivo, kde podľa tohto vynálezu toto spojivo je bezsulfátové hydraulické spojivo a zvlášť superjemné bezsulfátové hydraulické spojivo. Ako bezsulfátové hydraulické spojivo sa používa jemne mletý alebo superjemný portlandský cementový slinok. Kým modelové alebo výplňové kompozície založené na hydraulických spojivách, ako napríklad portlandský cement, poskytujú formy, ktoré nie sú tepelne stabilné a sotva odolajú tepelnému nárazu pri nalíati tekutého kovu, alebo ho vydržia len s poškodením, prekvapivo sa zistilo, že modelové alebo výplňové kompozície s použitím bezsulfátového hydraulického spojiva, najmä s použitím bezsulfátového mletého portlandského cementového slinku, dosahujú vynikajúcu tepelnú odolnosť, veľmi dobrú odolnosť k tepelnému nárazu a okrem toho veľmi dobrú dlhodobú tepelnú odolnosť. Okrem toho, zmes spojiva alebo modelovej alebo výplňovej kompozície obsahujúca toto bezsulfátové hydraulické spojivo použitá podľa tohto vynálezu môže byť veľmi jemne nastavená vo veľmi širokom rozsahu v zmysle správania sa pri tuhnutí, správania sa pri tvrdnutí a v zmysle viskozity. Ďalej sa zistilo, že zmes spojiva alebo modelovej alebo výplňovej kompozície podľa tohto vynálezu s použitím spojiva podľa tohto vynálezu umožňuje dosiahnuť veľmi hladké povrchy, takže je minimalizované záverečné opracovanie odliatku.

Kompozícia podľa tohto vynálezu môže v princípe byť použitá vo všetkých spôsoboch odlievania do foriem, v ktorých sa používa vytaviteľný model, zvlášť v metóde voskového vytaviteľného modelu, v prípade foriem vyrobených z polomatrix, atď. Ak je odlievací rám dostatočne pevný, je dokonca možné vykonať procesy odlievania za mierneho tlaku v dôsledku vysokej pevnosti vytvrdenej výplňovej kompozície. V spôsoboch odlievania do foriem, pri ktorých odliatok je odlievajú vo forme, ktorá má dve polovice a je následne vyberaný pomocou oddialenia týchto dvoch poloforiem, vysoká stabilita a pevnosť vytvrdenej výplňovej kompozície tiež umožňuje použiť formu mnohokrát po sebe, konkrétne pri výrobe malých sérií. Podľa tohto vynálezu, materiálové vlastnosti odliatkov môžu tiež byť

ovplyvnené nastavením tepelnej vodivosti výplňovej kompozície podľa tohto vynálezu, takže je nastaviteľná rýchlosť chladenia zavedeného kovu a zvlášť významne vyššie než v prípade známych výplňových kompozícií.

Bezulfátovým spojivom použitým podľa tohto vynálezu je napríklad mletý portlandský cementový slinok. Portlandský cementový slinok je materiál, ktorý vychádza z rotačnej cementárskej pece. Tento materiál získaný z pece sa obvykle melie spolu so sulfátovými nosičmi, ako je napríklad sadra alebo anhydrit alebo ich zmesi, čím sa poskytne portlandský cement, následne sa preoseje a potom, ak sa to požaduje, sa balí. Bezulfátové hydraulické spojivo použité podľa tohto vynálezu je mletý portlandský cementový slinok bez prídavku sulfátového nosiča. V prípade obvykle vyrábaných cementov má prídavok sulfátového nosiča funkciu riadenia tvrdnutia tvorbou minerálneho ettringitu na povrchu hlinitanu vápenatého (C_3A).

Obvlášť je tiež možné použiť kombinácie mletého portlandského cementového slinku a/alebo latentne hydraulických materiálov, ako je napríklad mletá troska a/alebo pozolánové materiály, ako napríklad tras a tiež mikro-kremičitan, meta-kaolinit, neupravené alebo tepelne upravené zeolity, a/alebo inertné, jemne mleté horninové múčky, ako napríklad mletý vápenec a/alebo hydraulické vápno a/alebo kremičitany vápenaté a/alebo hlinitanu vápenaté alebo akékoľvek kombinácie týchto zložiek. Zrornosť použitých mletých slinkov alebo použitých spojivových zložiek je v rozsahu od normálnej zrnitosti cementu po veľmi jemný. Na reguláciu počiatkovej pevnosti, správania sa pri tuhnutí a konečnej pevnosti môže spojivová zložka tiež byť zložená z frakcií, ktoré majú rôzne zrnitosti. Okrem toho, vyššie uvedené jednotlivé zložky spojivovej zložky môžu tiež mať rôznu zrnitosť.

Spojivová zložka má výhodne zrnitosť veľmi jemného cementu. Veľmi jemné cementy sú veľmi jemne rozomleté hydraulické spojivá, zvlášť tie, ktoré majú rovnomerné a úzke granulometrické zloženie a obmedzenie maximálnej veľkosti častíc. Vlastnosti a obvyklé použitie superjemných cementov sú napríklad opísané v predbežnom postupe pre injektovanie uvoľnených skál za použitia superjemných spojív (Bautechnik 70, [1993], číslo 9, Ernst & Sohn, strany 550 až 560, a ZTV-RISS 93, Verkehrsblatt-Dokument B 5237, Verkehrsblatt-Verlag).

Tieto zložky zmesi sú výhodne navzájom veľmi presne a reprodukovateľne

prispôsobené so všetkými významnými zložkami, ktoré výhodne majú granulometrické zloženie $d_{95} \leq 24 \mu\text{m}$, výhodnejšie $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$ a $d_{50} \leq 7 \mu\text{m}$, výhodnejšie $d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$, a ktoré výhodne majú pomer d_{50} ku $d_{95} = 0,33 \pm 0,04$ (d_{95} = priemer častíc pri 95%-nom hmotnostnom prechode sitom; d_{50} = priemer častíc pri 50%-nom hmotnostnom prechode sitom). Zvlášť je možné optimalizovať vplyv aditíva vtedy, keď sú dodržané tieto podmienky.

Granulometrické zloženie v suchej zmesi je výhodné nastavené v zhode s modifikovanou Gaudinovou-Schumannovou funkciou, tiež známou ako Dingerová-Funková funkcia (Funk, James G.; Dinger, Dennis R.; Predictive process control of crowded particulate suspensions; Cluver Academic Publishers Group, Distribution Center 3300AH Dordrecht, Holandsko). V Dingerovej-Funkovej funkcii sa nastavuje exponent $n < 0,2$, pričom sú tiež možné záporné hodnoty. To umožňuje vyrobiť vytvrdenú hmotu, ktorá má mikroštruktúru s maximálnou hustotou.

Táto funkcia je:

$$F(d) = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n}$$

kde

- D = veľkosť častíc
- D_s = minimálna veľkosť častíc
- D_L = maximálna veľkosť častíc
- n = modul rozdelenia.

Podľa tohto vynálezu, zmes spojiva alebo modelovej alebo výplňovej kompozície má ako aditívum napríklad aj bezsulfátovú spojivovú zložku aj bezsulfonátové fluidizačné činidlo. Bezulfonátové fluidizačné činidlo, obzvlášť polykarboxylát, pôsobí v krátkom čase, napríklad od 2 do 10 minút, čím sa oddiali skoré usadzovanie bezsulfátovej spojivovej zložky. Toto sa prisudzuje bezsulfonátovým fluidizačným činidlám, obzvlášť polykarboxylátu, obvykle brzdiacim dočasne nežiadúci rast kryštálov.

Použitie modifikované polykarboxyláty sú opísané napríklad v DE 196 53

524 A1. Sú to obvykle homopolyméry alebo kopolyméry karboxyl-obsahujúcich monomérov, ktorých bočné reťazce boli modifikované. Ďalšie vhodné bez-sulfonátové fluidizačné činidlá sú materiály vybrané zo skupiny pozostávajúcej z polyasparágových kyselín a/alebo polyakrylátov.

Okrem toho, spojivová zmes môže, ak sa to požaduje, ďalej obsahovať urýchľovače. Vhodné urýchľovače sú napríklad uhličitaný alkalických kovov alebo hydrogenuhličitaný alkalických kovov a tiež dusičnan vápenatý, kremičitaný alkalických kovov, hydroxidy alkalických kovov, hydroxidy kovov alkalických zemín, chloridy polyvalentných katiónov (napríklad chlorid vápenatý), amínové zlúčeniny a mravčan vápenatý a iné známe urýchľovače a samozrejme zmesi zmiených urýchľovačov.

Urýchľovače sa používajú zvlášť vtedy, keď sa na dosiahnutie požadovaného stupňa fluidizácie pri nízkom pomere voda/spojivo pridá veľké množstvo polykarboxylátu. Urýchľovače môžu pôsobiť proti inhibícii, zvlášť keď táto presahuje požadovaný stupeň.

Bezulfátové fluidizačné činidlo, obzvlášť polykarboxylát, sa pridáva konkrétne v množstvách od 0,25 do 2 % hmotnostné vzhľadom na spojivo. Týmto spôsobom je možné dosiahnuť napríklad zdržanie od 2 do 10 minút spojené s veľmi dobrou fluidizáciou. V dôsledku silného fluidizačného pôsobenia môže byť znížené množstvo pridanej vody a teda pórovitosť spojivovej suspenzie alebo vytvrdenej spojivovej tuhej látky, čo vedie k zvýšeniu pevnosti.

Zložky spojivovej zmesi, t.j. spojivová zložka, bezulfátové fluidizačné činidlo(á), a ak sú použiteľné, urýchľovače a ďalšie známe pomocné látky a/alebo aditíva, ako napríklad činidlá proti peneniu alebo zhlukovaniu, ak sú prítomné v suchom stave, môžu byť predzmiešané, čím sa poskytne tovársky vyrobená suchá zmes, ktorá sa pred výrobou odlievacej formy spracuje len s vodou.

Ďalej môžu v spojivovej zmesi byť tiež použité stabilizátory.

Podľa tohto vynálezu sa používajú stabilizátory zo skupiny pozostávajúcej z mikrobiálnych polysacharidov. Sú to syntetické biopolyméry, z ktorých xantán a velán sú zvlášť užitočné pre účely tohto vynálezu.

Zvlášť vhodné biopolyméry sú napríklad tie, čo sú opísané v Velco publikácii "Xanthan Gum", strany 1 až 24, a konkrétne na strane 1, stĺpec s

hlavičkou "Microbial polysaccharides". Sú to dextrán, gelánová guma, ramsánová guma, velánová guma a xantánová guma.

Okrem toho, použitie bezsulfátového spojiva vedie k suspenzii, ktorá je bez chrómanu pretože chrómová zložka v superjemnom mletom slinku je viazaná hydrátovými fázami. V tomto zmysle je tu synergistický efekt.

Ďalej môžu byť výhodne tiež použité kombinácie aditív zmienených vyššie a nižšie.

Hydraulická spojivová zmes podľa tohto vynálezu môže týmto spôsobom byť presne predpripravená jednoduchým spôsobom, napríklad v továrni, v zmysle jej spracovateľnosti, zahájenia tuhnutia, počiatočnej pevnosti, konečnej pevnosti a trvanlivosti konečnej pevnosti tak, aby plnila požiadavky v konkrétnom prípade.

Spojivová zmes môže alternatívne alebo okrem toho obsahovať inhibítor usadzovania, ak je to vhodné plastifikačný inhibítor usadzovania.

Podľa tohto vynálezu sa používajú glukonáty alkalických kovov v kombinácii s uhličitanmi alkalických kovov a/alebo hydrogenuhličitanmi alkalických kovov na dosiahnutie citlivej kontroly správania sa pri usadzovaní. Ďalej sa konkrétne používajú ako aditíva obvyklé plastifikačné sulfonát-obsahujúce inhibítory usadzovania. Sú to napríklad lignínové sulfonáty, sulfonátové mydlá, kyseliny sulfónové, alkylbenzénsulfonáty, naftalénsulfonáty a sulfónované melamín-formaldehydové kondenzáty. Môžu však tiež byť nahradené, zvlášť čiastočne, inými bezsulfonátovými inhibítormi. Príkladmi látok, ktoré môžu byť použité čiastočne sú: celulózové étery (metyl, etyl a/alebo propyl-étery), monosacharidy a/alebo polysacharidy (fruktóza, glukóza), kyseliny akrylové a ich soli, kyseliny oxykarboxylové a ich soli (napríklad kyselina citrónová), kyselina fosforečná a ich soli, kyselina boritá a jej soli, alkylamidy, styrén-butadién.

Konkrétne, použitie polykarboxylátov spolu so sulfonát-obsahujúcimi inhibítormi, ktoré sú známe sami o sebe, ktoré simultánne tiež pôsobia ako fluidizačné činidlá, v kombinácii s urýchľovačmi, ktoré sú známe sami o sebe, vedie k sulfonát-obsahujúcim činidlám, ktoré sú účinné len v inhibičnom zmysle a neovplyvňujú fluidizačné pôsobenie polykarboxylátov. Sulfonát-obsahujúce fluidizačné činidlá môžu byť pridané bez viazania sa veľmi presne na limitné hodnoty, pretože stačí pridať najmenej také množstvo, ktoré je požadované na

inhibovanie vopred určeného množstva spojiva. Väčšie množstvá neinterferujú ani s inhibičným procesom ani s fluidizačným pôsobením polykarboxylátov.

Použitie vyššie zmienenej kombinácie aditív ďalej nie len umožňuje dosiahnuť veľmi presné riadenie vyššie uvedených vlastností, ale tiež zabezpečuje to, že sa môže dosiahnuť výnimočne vysoká počiatočná pevnosť a trvanlivá, relatívne vysoká konečná pevnosť. Lepková gumovitá konzistencia, ktorá je prekážkou pri použití, sa tu nevyskytuje napriek prítomnosti inhibítorov obsahujúcich sulfonát a obvyklých urýchľovačov.

Samozrejme je možné v rozsahu tohto vynálezu použitie aj ďalších aditív, ktoré nevplyvajú nepriaznivo na riadenie vyššie uvedených vlastností a slúžia na vytvorenie vplyvu na iné vlastnosti, napríklad pomocné látky pri mletí.

Ďalšie riadenie vyššie uvedených vlastností pomocou určitých frakcií veľkosti častíc a/alebo rozsahov veľkosti častíc môže byť napríklad uskutočnené použitím nasledujúcich frakcií mletého slinku zo superjemného materiálu:

d_{95}	\leq	6.5	μm
d_{95}	\leq	9	μm
d_{95}	\leq	16	μm
d_{95}	\leq	24	μm , alebo

zmesí výberových superjemných materiálov.

Okrem toho, použitie superjemných frakcií dáva možnosť ušetriť aditíva alebo riadiť spracovateľnosť, počiatočnú pevnosť a/alebo konečnú pevnosť, napríklad ich zvýšiť. Použitie určitých frakcií veľkosti častíc alebo rozsahov veľkosti častíc tiež umožňuje ušetriť aditíva v iných hydraulických spojivových zmesiach a v prípade určitých množstiev a typov aditív riadiť spracovateľnosť, počiatočnú pevnosť a/alebo konečnú pevnosť.

Fluidizačné činidlo môže byť pridané pri výrobe do továrensky vyrábanej suchej zmesi a teda môže byť prítomné v spojivovej zmesi, keď táto opúšťa výrobu.

Ďalej, sulfonáty lignínu v kombinácii s uhličitanmi alkalických kovov môžu byť tiež použité na reguláciu tuhnutia a tvrdnutia. Ako uhličitan alkalických kovov sa používajú uhličitan sodný a draselný v akomkoľvek zmiešavacom pomere v závislosti od cieľov.

Prekvapivo sa zistilo, že variácia pomeru uhličitanu draselného ku uhličitanu

sodnému umožňuje to, že sa počiatočná pevnosť spojivovej pasty, t.j. modelovej kompozície, môže meniť v rámci širokého rozsahu. Vývoj pevnosti vypracovanej spojivovej zmesi môže teda byť nastavený cieleným spôsobom pri výrobe pomocou príslušnej zmesi uhličitanu sodného a draselného, pričom vývoj pevnosti sa môže riadiť, konkrétne v rozsahu od 2 do 24 hodín, pomocou pomeru uhličitanov alkalických kovov. Vývoj počiatočnej pevnosti a počiatočná pevnosť sú tu riadené pre danú zmes alebo danú spojivovú zložku a v danom rozsahu počiatočnej pevnosti pomocou udržiavania konštantného Na_2O ekvivalentu zodpovedajúceho týmto parametrom a len menením pomeru $\text{K}_2\text{CO}_3/(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ v rámci konštantného Na_2O ekvivalentu. Okrem toho, čas spracovania môže byť nastavený v rámci obmedzených časových okien v počiatočných bodoch času bez trvalého zníženia pevnosti pomocou ďalšieho aditíva, ako je napríklad sulfonát lignínu. Týmto spôsobom sa získa široká variabilita vzhľadom na zahájenie pevnosti a úroveň pevnosti pasty. Ďalšia možná cesta ovplyvnenia vývoja pevnosti a zahájenia vývoja pevnosti je pomocou zrnitosti použitej spojivovej zložky. Tieto parametre môžu ďalej byť tiež kontrolované pomocou zmiešania frakcií rôznej veľkosti častíc spojivovej zložky, v tomto prípade sa mletý slinok individualizuje pre každú konkrétnu aplikáciu.

Aditívami alebo agregátmi, ktoré sa môžu pridávať do bezsulfátového hydraulického spojiva sú kremenný piesok (veľkosti častíc až do 2 mm), mletý šamot, mletý silimanit, mletý kyanit (distén), metakaolinit a mletá troska, pričom sa tieto zložky pridávajú buď individuálne alebo ako zmesi do spojiva v pomere od 1:1 do 1:3. Tepelná stabilita môže byť významne zvýšená zvlášť pomocou šamotu, silimanitu, kyanitu a metakaolinitu.

Podľa tohto vynálezu môže byť nastavená tepelná vodivosť kompozície. Je známe, že rýchlosť chladenia kovového odliatku má vplyv na jeho kryštalickú štruktúru a teda na materiálové vlastnosti. Vynález umožňuje ovplyvnenie materiálových vlastností cieleným spôsobom pomocou kontrolovateľnej, prednastaviteľnej tepelnej vodivosti modelovej kompozície.

Tepelná vodivosť môže byť nastavená pomocou granulometrického zloženia suchej zmesi a pórovitosti alebo hustoty materiálu, ktorá tým môže byť riadená. Toto môže byť dosiahnuté vtedy, keď vyššie zmienené granulometrické

zloženie konkrétne zodpovedá Dingerovej-Funkovej funkcii a exponent n v tejto distribučnej funkcii je nastavený napríklad na $n < 0,2$ a zvlášť, ak je záporný, aby sa vytvorila veľmi vysoká hustota materiálu a teda vysoká tepelná vodivosť. Pórovitosť je nastavená na $\leq 10 \%$.

Podľa tohto vynálezu, tepelná vodivosť môže alternatívne alebo navyiac byť ovplyvnená typom agregátov pridaných do kompozície. Na riadenie tepelnej vodivosti týmto spôsobom sa agregáty, ako napríklad kremeň alebo piesok alebo iné zvyškové minerály úplne alebo čiastočne nahrádzajú anorganickými tuhými látkami, ktoré majú podstatne vyššie špecifické tepelné vodivosti. Materiálmi používanými pre tento účel sú konkrétne nitrid kremíka, karbid kremíka, nitridy, granáty, sintrovaný korund a živce.

Okrem toho môže kompozícia na zvýšenie tepelnej vodivosti ďalej obsahovať kovy, konkrétne vo forme železných vložiek vo forme drôtov alebo tyčínok na pomoc pri chladení, kovové vlákna a/alebo granulované kovy a/alebo kovový prach. Na tento účel môže tiež byť použitý vhodne triedený kovový odpad. Na tento účel sa model výhodne najprv obloží vo vrstve kompozície podľa tohto vynálezu s anorganickými agregátmi a kompozícia obsahujúca granulovaný kov alebo kovový prach sa aplikuje následne. Toto chráni pred možnou reakciou odlievaného kovu s kovom v kompozícii, ak sa takáto reakcia očakáva. Okrem modelovej kompozície s kovovými agregátmi, môžu do kompozície tiež byť zavedené železné vložky určené na pomoc pri chladení typu známe sami o sebe. Tieto železné vložky určené na pomoc pri chladení sú kúsky kovu vo forme drôtu alebo tyčinky, ktoré sú vložené v kompozícii a následkom ich vysokej tepelnej vodivosti môžu ľahko odoberať teplo z odliatku. Takéto železné vložky na pomoc pri chladení môžu tiež byť použité v kompozícii obsahujúcej výlučne anorganické agregáty.

Kompozície podľa tohto vynálezu, ktoré obsahujú anorganické agregáty a umožňujú vysokú tepelnú vodivosť, umožňujú nastavenie tepelných vodivostí významne nad $0,006 \text{ J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Na ovplyvnenie tepelnej vodivosti ďalej a/alebo na ovplyvnenie kontaktu medzi modelárskou kompozíciou a kovom, môže zmes ďalej obsahovať uhlík vo forme sadzí a/alebo grafitu. Týmto spôsobom môže byť ovplyvnená zmáčanlivosť

povrchu formy kovom a konkrétne môže byť znížená. Ďalej môžu byť v kompozícii tiež prítomné reaktívne zlúčeniny, ktoré reagujú endotermicky, keď sa dovnútra nalieva kov a tým ďalej odoberajú teplo zo systému. Príklady takýchto reaktívnych zlúčenín sú zmesi uhličitanu vápenatého a metakaolinitu alebo uhličitanu vápenatého a mikrokremeňa.

V dôsledku toho, že kompozície podľa tohto vynálezu tuhnú a tvrdnú hydraulicky podobným spôsobom ako betón, sú úplne odolné proti vode. V dôsledku toho môže forma podľa tohto vynálezu byť naplnená vodou aj z vonka a aj cez kanály. Kanály môžu, zvlášť v prípade relatívne veľkých odliatkov, podobne byť tvorené pomocou modelárskeho vosku alebo podobného materiálu a byť vhodne inštalované do formovacieho rámu. Keď sa model vytaví a/alebo vypáli, potom sa podobne vytavia alebo vypália modely kanálov. Voda môže následne prejsť cez tieto kanály pomocou vhodných pripojení, ktoré môžu byť prítomné na formovacom ráme.

Štruktúra odlievaného kovu môže byť ovplyvnená cieľeným spôsobom pomocou vyššie opísaného nového ovplyvnenia tepelnej vodivosti. Pretože sa odliatky vyrábajú vo veľkých výrobných sériách v kovových formách, majú rôznu štruktúru a rôzne materiálové vlastnosti v porovnaní s prototypmi alebo dielmi vyrábanými v malých sériách, ktoré boli vyrobené v sadrových formách alebo iných známych formách. Použitie kompozícií podľa tohto vynálezu umožňuje tiež výrobu v malých výrobných sériách alebo výrobu prototypov takým spôsobom, že materiálové vlastnosti odliatkov sú veľmi blízke vlastnostiam odliatkov vyrábaných vo veľkých sériách. To umožňuje po prvý krát ohodnotiť vhodnosť odliatej súčiastky pri metóde vytaviteľného voskového modelu značne ľahšie z prototypu, pretože prototyp virtuálne zodpovedá súčiastkam vyrábaným vo veľkých sériách.

Zistilo sa, že podľa tohto vynálezu je zvlášť výhodné pridávať vypáliteľné materiály, ktoré sú po tepelnom opracovaní, konkrétne po vypálení vosku, podobne vypálené a zanechávajú za sebou špecifické póry alebo kanály vo vytvrdenej spojivovej zmesi podľa tohto vynálezu na modelovú alebo výplňovú kompozíciu. Toto je dôležité pre odvádzanie vodíka alebo iných plynov rozpustených v kove pomocou kanálov do kompozície a teda na získanie odliatku bez dutín. Zvlášť užitočnými vypalovacími materiálmi sú polypropylénové vlákna (3 až 20 mm dlhé),

dolomitové vlákna, polymérne vlákna, ktoré sa spália pri teplotách do asi 200 °C všeobecne, celulóзовé vlákna a drevené hobliny alebo drevená múčka. Ďalej sa zistilo, že je výhodné pridávať krvnú a kostnú múčku alebo kostnú múčku, pretože prítomné tuky a vlákna tkaniva sú pri vypaľovaní podobne vynikajúce na tvorbu pórov a kanálov. Okrem toho, fosfáty, ktoré po tom zostávajú, zvyšujú do značného stupňa odolnosť proti ohňu.

V prípade bezsulfátového spojiva použitého podľa tohto vynálezu sú tuhnutie a vytvrdzovanie regulované veľmi citlivo a v rámci širokých rozsahov pomocou prídavku aditív uvedených namiesto sulfátového nosiča. V literatúre sú opísané spojivá tohto typu ako anorganické systémy obsahujúce mletý slinok, ktorý má veľmi veľkú plochu špecifického povrchu, fluidizačné činidlá a soli alkalických kovov. Pozorovaný fluidizačný efekt aditív sa zdá byť spojený s ich schopnosťou dispergovať častice slinku účinne vo vodnej suspenzii. Pretože tieto spojivá neobsahujú sulfátový nosič, netvorí sa na povrchu hlinitanu trivápenatého ettringit (sulfohlinitan, ktorý má 32 molekúl vody), ale namiesto toho sa ako prvotné hydrátové fázy tvoria karbohlinitany vápenaté s nižším obsahom vody.

Nová modelová alebo výplňová kompozícia založená na bezsulfátovom portlandskom cemente vydrží vplyv zvýšených a vysokých teplôt lepšie než malta vyrobená z konvenčného portlandského cementu. Jej odolnosť k vysokým teplotám a tepelnému nárazu zodpovedá odolnosti malty obsahujúcej alumínový cement, ktorý je typickým cementom pre žiaruvzdorné priemyselné materiály, ale kompozície podľa tohto vynálezu majú podstatne väčšiu dlhodobú stabilitu. Okrem toho sú tiež možné kombinácie s mikrosilikátom, ktorý ďalej zlepšuje odolnosť k vysokým teplotám. Skúmali sa vlastnosti kontaktnej zóny medzi agregátmi a bezsulfátovým spojivom. Zistilo sa, že kontaktná zóna je veľmi kompaktná a zabezpečuje vysokú pevnosť väzby na maticu. Väzba medzi agregátmi a bezsulfátovým spojivom v modelovej alebo výplňovej kompozícii podľa tohto vynálezu je dvakrát tak vysoká ako zodpovedajúca pevnosť väzby agregátov s portlandským cementom.

Kým sadrou viazané modelové kompozície sa pred vytavovaním vosku predhrievajú, napríklad použitím nárastu teploty od 40 do 60 °C za hodinu v závislosti od veľkosti formy s rôznymi časmi zdržania (2 hodiny pri teplotách do

300 °C, 4 hodiny pri teplotách asi 700 °C), toto nie je potrebné v prípade nových modelových alebo výplňových zmesí založených na bezsulfátových spojivách použitých podľa tohto vynálezu. Predhriatie je spojené s vysokým obsahom viazanej a neviazanej vody v kompozíciách založených na sadre, čo vedie k tvorbe trhlín pri rýchlom zahrievaní. Zmiešavací pomer pre sadrou viazané modelové kompozície je 100 dielov prášku ku 38 až 40 dielom vody. Čas spracovania sadrou viazanej modelovej kompozície je od asi 10 do 12 minút.

Forma vyrobená z modelovej alebo výplňovej kompozície podľa tohto vynálezu nemusí byť pred vytavením vosku predhrievaná. Modelové alebo výplňové kompozície obsahujúce spojivo bez sulfátového nosiča sa vyrábajú s nízkym pomerom voda/cement. Pretože sa netvorí ettringit, tieto systémy majú nízky obsah vody. Zmiešavacie pomery modelová kompozícia k vode pri použití spojivovej zmesi podľa tohto vynálezu sú 100:10 až 100:25. Modelová alebo výplňová kompozícia podľa tohto vynálezu tečie rýchlo a ľahko do formy, pričom vyrábané produkty z tejto kompozície majú povrch prekvapivo bez pórov, ktorý je podstatne hladší než povrch sadrovej kompozície použitej pre porovnanie. Čas spracovania kompozícií podľa tohto vynálezu je napríklad od 30 do 40 minút pri 20 °C, ale môže byť riadený veľmi citlivo vo veľmi širokom rozsahu od niekoľkých minút do mnohých hodín pre každú konkrétnu aplikáciu. Kompozícia poskytuje pevnosti, ktoré sú mnohonásobkom pevnosti známych formovacích zmesí.

Modelové alebo výplňové kompozície podľa tohto vynálezu môžu výhodne byť použité v mnohých vytlačacích procesoch. Konkrétne kompozície podľa tohto vynálezu môžu byť použité v metóde vytaviteľného voskového modelu, zvlášť pri výrobe individuálnych odliatkov alebo pri výrobe v malej sérii pri výrobe prototypov. Vynález však môže tiež byť výhodne aplikovaný na všetky ďalšie vytlačacie procesy, ktoré zahŕňujú vytaviteľný vzor. Môžu sa odlievať všetky možné kovy, vrátane horčíka. Horčík sa nemôže vo výplňovej kompozícii pre metódu vytaviteľného voskového modelu odlievať vôbec, zvlášť do sadry. Avšak vysoká pevnosť kompozícií podľa tohto vynálezu po vytvrdení umožňuje vyrábať formy, ktoré zahŕňujú poloformy, ktoré môže byť zložené spolu a oddialené, a v ktorých sa môžu vyrábať malé série, pretože v dôsledku vysokej pevnosti nie sú formy deštruované hneď po výrobe jedného odliatku. Ďalej, ak je formovací rám vhodne

zostavený, je tiež možné vyrábať odliatky za použitia mierneho tlaku.

Zistilo sa, že kompozície podľa tohto vynálezu sú tiež veľmi užitočné v oblasti žiaruvzdorných materiálov ako spojivá, ohňovzdorná malta a betón a ako opravné a tesniace kompozície, zvlášť tie, ktoré sú podrobené alkalickému pôsobeniu.

V prípade zmesí podľa tohto vynálezu alebo formovacích zmesí vyrábaných z nich je výhodné to, že rýchle spracovanie je umožnené nastaviteľným časom spracovania. Ďalej je inou veľkou výhodou oproti sadrovým formám to, že sa možno zaoberať bez času sušenia vytvrdenej výplňovej kompozície. Ďalej, formovacie zmesi podľa tohto vynálezu poskytujú formu, ktorá má veľmi vysokú pevnosť, zvlášť v porovnaní so sadrovými formami. Po vytvrdení sú formovacie zmesi podľa tohto vynálezu odolné proti vysokým teplotám, odolne proti tepelnému nárazu a majú nastaviteľnú tepelnú vodivosť. Zvlášť výhodnou oproti iným materiálom na formy je ľahká odstrániteľnosť ako odpad, pretože materiál formy nezvyšuje environmentálne požiadavky a v tomto zmysle zodpovedá stavebnému kameňu. Materiál formy môže byť ďalej späť odoberaný výrobcom, dokonca aj keď obsahuje granulované železo na zvýšenie tepelnej vodivosti, a môže byť znova jednoduchým spôsobom použitý v procese výroby cementu. Okrem toho sa zistilo, že formovacie zmesi môžu byť z odliatku ľahko odstránené pomocou opieskovania a zvlášť podstatne ľahšie než sadra.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Modelová alebo výplňová suchá zmes na výrobu modelových alebo výplňových kompozícií na odlievanie kovov, napríklad metódou vytaviteľného voskového modelu s obsahom hydraulického spojivovej zložky, vyznačujúca sa tým, že spojivová zložka zahŕňa ako hydraulické spojivo bezsulfátový mletý portlandský slinok.

2. Suchá zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že spojivová zložka zahŕňa latentne hydraulické a/alebo pozolánové spojivá, ako napríklad mletú trosku a/alebo mletý tras.

3. Suchá zmes podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúca sa tým, že spojivová zložka spojivovej zmesi má normálnu cementovú zrnitosť.

4. Suchá zmes podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúca sa tým, že spojivová zložka spojivovej zmesi je veľmi jemne mletá a má zrnitosť zodpovedajúcu veľmi jemnému cementu.

5. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že okrem bezsulfátového hydraulického spojiva obsahuje ako aditíva alebo agregáty kremenný piesok a/alebo mletý šamot a/alebo mletý silimanit a/alebo mletý kyanit a/alebo metakaolinit a/alebo zeolity a/alebo inertné, jemne mleté kamenné prášky a/alebo hydraulický materiál, ako napríklad kremičitany vápenaté a/alebo hlinitaný vápenaté a/alebo hydraulické vápna.

6. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že na ovplyvnenie tepelnej vodivosti obsahuje ako agregáty nitrid kremíka, karbid kremíka, nitridy, granáty, sintrovaný korund, živce alebo iné anorganické tuhé látky, ktoré majú vysokú tepelnú vodivosť.

7. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým,

č u j ú c a s a t ý m, že na ovplyvnenie tepelnej vodivosti obsahuje kovové častice a/alebo granulované kovy a/alebo kovové prášky.

8. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a - č u j ú c a s a t ý m, že obsah aditív alebo agregátov v spojivovej zmesi je v pomere od 1:1 do 1:3.

9. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a - č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje spáliteľné materiály.

10. Suchá zmes podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ako spáliteľné materiály obsahuje polypropylénové vlákna, dolomitové vlákna, polymérové vlákna, celulózové vlákna, drevenú múčku, granulované polyméry, krvnú a kostnú múčku, kostnú múčku alebo iné spáliteľné materiály, ktoré keď sa spália, vytvoria vo vytvrdenej spojivovej zmesi póry a kanály.

11. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že na zníženie zmáčanlivosti obsahuje uhlík vo forme jemných sadzí a/alebo grafitu.

12. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ako aditíva obsahuje urýchľovače vytvrdzovania a/alebo inhibitory usadzovania a/alebo fluidizačné činidlá a/alebo stabilizátory.

13. Suchá zmes podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ako fluidizačné činidlá obsahuje bezsulfonátové a/alebo sulfonát obsahujúce fluidizačné činidlá.

14. Suchá zmes podľa nároku 13, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ako bezsulfonátové fluidizačné činidlá obsahuje materiály vybrané zo skupiny pozostávajúcej z polyasparágových kyselín a polyakrylátov a modifikovaných polykarboxylátov, kde modifikované polykarboxyláty sú homopolyméry alebo

kopolyméry karboxyl-obsahujúcich monomérov, ktorých bočné reťazce sú modifikované.

15. Suchá zmes podľa nároku 14, vyznačujúca sa tým, že molová hmotnosť polykarboxylátov je od 5000 do 50000 g/mol a bezsulfonátové fluidizačné činidlo je konkrétne prítomné v množstvách od 0,25 do 2 % molových, vzhľadom na spojivovú zložku.

16. Suchá zmes podľa nároku 13, vyznačujúca sa tým, že ako sulfonát obsahujúce fluidizačné činidlá obsahuje sulfonáty lignínu, sulfonátové mydlá, sulfónové kyseliny a ďalšie známe sulfonát obsahujúce fluidizačné činidlá.

17. Suchá zmes podľa nároku 16, vyznačujúca sa tým, že ako sulfonát obsahujúce fluidizačné činidlá obsahuje fluidizačné činidlá, ktoré majú inhibičný účinok na usadzovanie.

18. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje urýchľovače vytvrdzovania a/alebo urýchľovače usadzovania.

19. Suchá zmes podľa nároku 18, vyznačujúca sa tým, že ako urýchľovače obsahuje uhličitaný alkalických kovov a/alebo dusičnan vápenatý a/alebo kremičitaný alkalických kovov a/alebo hydroxidy alkalických kovov a/alebo hydroxidy kovov alkalických zemín a/alebo chloridy polyvalentných katiónov a/alebo aminové zlúčeniny a/alebo mravčan vápenatý a/alebo iné známe urýchľovače alebo zmesi týchto urýchľovačov.

20. Suchá zmes podľa nároku 12, vyznačujúca sa tým, že obsahuje stabilizátor vybraný zo skupiny pozostávajúcej z mikrobiálnych polysacharidov.

21. Suchá zmes podľa nároku 20, vyznačujúca sa tým, že ako mikrobiálny polysacharid obsahuje syntetický biopolymér, ako napríklad xantán alebo velán.

22. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje inhibítory usadzovania, ktorými sú celulóza, étery a/alebo monosacharidy a/alebo polysacharidy a/alebo kyselina akrylová a jej soli a/alebo oxykarboxylové kyseliny a ich soli a/alebo kyselina fosforečná a jej soli a/alebo kyselina boritá a jej soli a/alebo alkylamid a/alebo styrén-butadién.

23. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že na riadenie usadzovania a vytvrdzovania obsahuje glukonáty alkalických kovov a/alebo sulfonáty lignínu v kombinácii s uhličitanmi alkalických kovov a/alebo hydrogenuhlčitanmi alkalických kovov, pričom uhličitan sodný a draselný sú prítomné v akomkoľvek zmiešavacom pomere ako uhličitan alkalických kovov.

24. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že zložky spojivovej zmesi sa predzmiešajú v suchom stave vo výrobni, čím sa poskytne továrensky vyrobená suchá zmes.

25. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že spojivová zložka je zložená z frakcií s rôznou veľkosťou častíc alebo zrnitosťou zodpovedajúcou požadovanej počiatocnej pevnosti a/alebo konečnej pevnosti a/alebo hydratačnej rýchlosti.

26. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že všetky zložky spojivovej zmesi majú odlišnú zrnitosť, čím sa poskytne rovnomerné a odstupňované granulometrické zloženie zodpovedajúce požadovanej počiatocnej pevnosti a/alebo konečnej pevnosti a/alebo hydratačnej rýchlosti a/alebo reakčnej rýchlosti.

27. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že granulometrické zloženie suchej zmesi vyhovuje granulometrickému zloženiu podľa Dingerovej a Funkovej funkcie

$$F(d) = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n}$$

kde exponent n je menej než 0,2 a výhodne je záporný.

28. Suchá zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že granulometrické zloženie je vybrané tak, že sa získa modelová alebo výplňová kompozícia, ktorá má mikroštruktúru s maximálnou hustotou.

29. Modelová alebo výplňová kompozícia, vyznačujúca sa tým, že obsahuje modelovú alebo výplňovú suchú zmes s obsahom spojivovej zložky podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 28 a vody.

30. Modelová alebo výplňová kompozícia podľa nároku 29, vyznačujúca sa tým, že pomer voda/spojivo po zmiešaní s vodou je od 0,3 do 0,8.

31. Odlievacia forma na odlievanie kovov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje vytvrdenú modelovú alebo výplňovú kompozíciu podľa nároku 29 alebo 30.

32. Odliatok vyrobiteľný vo forme podľa nároku 31.

33. Použitie modelovej alebo výplňovej kompozície podľa nároku 29 alebo 30 ako žiaruvzdorného cementu, žiaruvzdornej malty, žiaruvzdorného betónu, žiaruvzdornej opravnej, striekacej alebo tesniacej kompozície.