



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015031261-6 B1



(22) Data do Depósito: 17/06/2014

(45) Data de Concessão: 05/05/2020

(54) Título: MÉTODOS PARA PREPARAR UMA MISTURA DE MATERIAL DE MOLDAGEM E MOLDES OU MACHOS DE FUNDIÇÃO, E, AGLUTINANTE INORGÂNICO CONTENDO LÍTIO

(51) Int.Cl.: B22C 1/02; B22C 1/18.

(30) Prioridade Unionista: 17/06/2013 DE 10 2013 106 276.8.

(73) Titular(es): ASK CHEMICALS GMBH.

(72) Inventor(es): HEINZ DETERS; HANNES LINCKE; RONJA RESCH.

(86) Pedido PCT: PCT DE2014000306 de 17/06/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/202042 de 24/12/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/12/2015

(57) Resumo: 1 / 1 RESUMO MÉTODOS PARA PREPARAR UMA MISTURA DE MATERIAL DE MOLDAGEM E MOLDES OU MACHOS DE FUNDIÇÃO, E, AGLUTINANTE INORGÂNICO CONTENDO LÍTIO. A invenção se refere a misturas de material de moldagem contendo lítio compreendendo um material de moldagem principal refratário, um aglutinante inorgânico, e dióxido de silício amorfo como um aditivo na produção de moldes e machos para fundição de metal. A invenção adicionalmente se refere a um método para produzir moldes e machos usando as misturas de material de moldagem, e a moldes e machos produzidos de acordo com o método.

MÉTODOS PARA PREPARAR UMA MISTURA DE MATERIAL DE MOLDAGEM E MOLDES OU MACHOS DE FUNDIÇÃO, E, AGLUTINANTE INORGÂNICO CONTENDO LÍTIUO

[001] A invenção se refere a misturas de material de moldagem à base de aglutinantes inorgânicos para preparar moldes e machos para fundição de metal, compreendendo pelo menos um material de moldagem básico refratário, um ou mais compostos de lítio, pelo menos vidro solúvel como aglutinante inorgânico e sílica amorfa como aditivo. Além do mais, a invenção se refere a um sistema de componentes para preparar misturas de material de moldagem, a um aglutinante inorgânico contendo lítio, e a um método para preparar moldes e machos usando as misturas de material de moldagem, e a moldes e machos preparados usando o método.

Técnica anterior

[002] Moldes de fundição são essencialmente feitos de moldes, ou moldes e machos juntos, que representam as formas negativas da peça fundida a ser preparada. Esses machos e moldes consistem em um material refratário, por exemplo, areia de quartzo, e um aglutinante adequado, que confere resistência mecânica adequada ao molde de fundição depois que ele é removido da ferramenta de moldagem. O material de moldagem básico refratário é preferivelmente presente em uma forma fluida, de maneira que ele pode ser cheio em um molde oco adequado e compactado nele. O aglutinante cria coesão sólida entre as partículas do material de moldagem básico, de forma que o molde de fundição atinge a estabilidade mecânica necessária.

[003] Moldes de fundição têm que satisfazer várias exigências. Primeiro, durante o real processo de fundição, eles têm que apresentar resistência mecânica e resistência a temperatura suficientes para que possam receber o metal líquido na cavidade formada por um ou mais moldes de fundição (parciais). Depois que o processo de solidificação começa, a estabilidade mecânica da fundição é assegurada por uma camada de metal

solidificada que se forma ao longo da parede do molde de fundição.

[004] O material do molde de fundição tem agora que quebrar pela influência do calor liberado pelo metal de forma que ele perca sua resistência mecânica, eliminando assim a coesão entre partículas individuais que o material refratário tem. Idealmente, o molde de fundição quebra novamente em areia fina, que pode ser removida sem esforço da peça fundida.

[005] Uma vez que moldes de fundição são sujeitos a tensões térmicas e mecânicas muito altas durante o processo de fundição, defeitos podem se formar na superfície de contato entre o metal líquido e o molde de fundição. Defeitos são formados, por exemplo, em virtude de o molde de fundição trincar ou em virtude de metal líquido penetrar na microestrutura do molde de fundição. Normalmente, portanto, as superfícies do molde de fundição que entram em contato com o metal líquido são providas com um revestimento protetor, também conhecido como uma suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho.

[006] Assim, por meio desses revestimentos, a superfície do molde de fundição pode ser modificada e adaptada às propriedades do metal a ser processado. Por exemplo, a suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho pode melhorar a aparência da peça fundida, preparando uma superfície lisa, uma vez que suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho suaviza irregularidades causadas pelo tamanho de partícula do material de moldagem. Em fundição de ferro e aço, alguns defeitos se formam na superfície da peça fundida, por exemplo, uma superfície com buracos, rugosa ou mineralizada, lascas, alvéolos, ou furos tipo cabeça de alfinete, ou revestimentos branco e preto se formam.

[007] Se ocorrerem os defeitos supradescritos, pós-processamento elaborado da superfície da peça fundida é necessário para conseguir as propriedades superficiais desejadas. Isto exige etapas de trabalho adicionais e

assim resulta em menor produtividade ou em maiores custos. Se aparecerem defeitos nas superfícies da peça fundida que são dificilmente acessíveis ou mesmo completamente inacessíveis, isto pode também levar à perda da peça fundida.

[008] Além do mais, a suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho pode afetar metalurgicamente a fundição, em que, por exemplo, aditivos são seletivamente transferidos para a peça fundida na superfície da mesma por meio da suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho, melhorando as propriedades superficiais da peça fundida.

[009] Além do mais, as suspensões líquidas de material refratário para melhorar a superfície do macho formam uma camada que isola quimicamente o molde de fundição do metal líquido durante fundição. Desta maneira, qualquer adesão entre a peça fundida e o molde de fundição é impedida, de forma que a peça fundida pode ser removida do molde de fundição sem dificuldade. Entretanto, a suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho pode também ser usada para controlar sistematicamente a transferência de calor entre o metal líquido e o molde de fundição, por exemplo, a fim de alcançar o desenvolvimento de uma certa microestrutura metálica por meio da velocidade de resfriamento.

[0010] Uma suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho normalmente consiste em um material refratário inorgânico e um aglutinante, dissolvido ou suspenso em um solvente adequado, por exemplo, água ou álcool. Quando possível, o uso de suspensões líquidas de material refratário para melhorar a superfície do macho contendo álcool deve ser evitado e, em vez disso, sistemas aquosos devem ser usados, uma vez que solventes orgânicos causam emissões durante o processo de secagem.

[0011] Tanto aglutinantes orgânicos quanto inorgânicos podem ser

usados para preparar moldes e, em cada caso, eles podem ser curados usando métodos a frio ou a quente. Um método a frio é o nome aplicado a métodos deste tipo que são essencialmente realizados sem aquecimento das ferramentas de moldagem usadas para preparação de macho, geralmente à temperatura ambiente ou a qualquer temperatura causada por uma reação que ocorre. Cura é realizada, por exemplo, passando um gás através da mistura de material de moldagem a ser curada e assim desencadeando uma reação química. Em métodos a quente, a mistura de material de moldagem, depois da moldagem, é aquecida, por exemplo, por uma ferramenta de moldagem quente, até uma temperatura alta o bastante para expelir o solvente contido no aglutinante e/ou para iniciar uma reação química que cura o aglutinante.

[0012] Por causa de suas características técnicas, aglutinantes orgânicos atualmente têm maior significância no mercado. Entretanto, independentemente de sua composição, eles têm o inconveniente de que se decompõem durante fundição e, no processo, emitem algumas vezes quantidades consideráveis de materiais prejudiciais, tais como benzeno, tolueno e xileno. Além do mais, fundição com aglutinantes orgânicos geralmente leva a incômodos de odor e fumos. Em alguns sistemas, emissões indesejáveis ainda se formam durante a preparação e/ou armazenamento dos moldes de fundição. Mesmo que, com os anos, tenha sido possível reduzir as emissões, elas não podem ser evitadas completamente com aglutinantes orgânicos.

[0013] Por este motivo, nos últimos anos, atividade de pesquisa e desenvolvimento novamente voltou para aglutinantes inorgânicos a fim de melhorar ainda mais essas e outras propriedades de produto dos moldes e machos preparados usando-os.

[0014] Aglutinantes inorgânicos têm sido há muito conhecidos, especialmente aqueles baseados em vidros solúveis. Eles encontraram uso mais abrangente nos anos cinquenta e sessenta do século vinte, mas, com a

emergência dos modernos aglutinantes orgânicos, eles rapidamente perderam a significância. Três diferentes métodos são disponíveis para curar os vidros solúveis:

- Passagem de um gás, por exemplo, CO₂, ar, ou uma combinação dos dois, através do aglutinante
- Adição de agentes de cura líquidos ou sólidos, por exemplo, ésteres, e
- Cura térmica, por exemplo, no método em caixa quente ou por tratamento com micro-ondas.

[0015] Cura térmica de vidro solúvel é discutida, por exemplo, em US 5.474.606, na qual é descrito um sistema de aglutinante consistindo em vidro solúvel alcalino e silicato de alumínio.

[0016] Entretanto, o uso de sistemas de aglutinante inorgânico é frequentemente associado com outros inconvenientes, como será descrito com detalhes nos comentários seguintes.

[0017] Um inconveniente de aglutinantes inorgânicos é que os moldes de fundição preparados a partir deles têm resistências relativamente baixas. Isto é particularmente aparente imediatamente depois da remoção do molde de fundição da ferramenta. As resistências neste momento, que são também conhecidas como resistências a quente, são particularmente importantes para a preparação de artigos moldados complicados e/ou de parede fina e o manuseio seguro dos mesmos. Entretanto, a resistência a frio, isto é, a resistência depois da cura completa do molde de fundição, é também um importante critério a fim de que a peça fundida desejada seja preparada com a precisão dimensional exigida.

[0018] Além do mais, a viscosidade relativamente alta de aglutinantes inorgânicos comparados com aglutinantes orgânicos tem efeitos desvantajosos em seus usos na preparação em massa automatizada de peças fundidas.

[0019] Uma vez que maior viscosidade é acompanhada por reduzida fluidez da mistura de material de moldagem, moldes ociosos delicados, tais como aqueles exigidos, por exemplo, para preparar partes moldadas complicadas e/ou de parede fina, não podem ser compactados adequadamente.

[0020] Um importante inconveniente adicional de aglutinantes inorgânicos é seu prazo de validade relativamente baixo na presença de alta umidade. A umidade atmosférica é expressa como uma porcentagem a uma dada temperatura pela umidade relativa, ou em g/m^3 pela umidade atmosférica absoluta. O prazo de validade de moldes de fundição preparados por cura a quente e usando aglutinantes inorgânicos diminui nitidamente, especialmente a uma umidade atmosférica absoluta de 10 g/m^3 , que por ser notada por uma distinta diminuição nas resistências de moldes de fundição, especialmente aqueles preparados por cura a quente, durante armazenamento. Este efeito, especialmente no caso de cura a quente, é atribuível a uma reação de volta de policondensação com água do ar, levando ao amolecimento das ligações de aglutinante.

[0021] A diminuição na resistência em tais condições de armazenamento é algumas vezes associada com a aparência das assim chamadas trincas de armazenamento. A diminuição na resistência enfraquece a microestrutura do molde de fundição, que, em alguns pontos, em áreas de alta tensão mecânica, pode levar a fácil quebra do molde de fundição.

[0022] Além do prazo de validade a elevada umidade atmosférica, machos curados a quente usando um aglutinante inorgânico têm baixa resistência, comparados com aglutinantes orgânicos, no sentido de revestimentos de material de moldagem à base de água, tais como suspensões líquidas de material refratário para melhorar a superfície do macho. Em outras palavras, suas resistências são bastante reduzidas pelo revestimento, por exemplo, com uma suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho, e este método só pode ser implementado na prática com

grande dificuldade.

[0023] EP 1802409 B1 descreve que maiores resistências e maior prazo de validade podem ser alcançados pelo uso de um material de moldagem básico refratário, um aglutinante à base de vidro solúvel e uma fração de sílica amorfa particulada. Como métodos de cura aqui, especialmente cura a quente é descrita com mais detalhes. Uma outra possibilidade para aumentar o prazo de validade é o uso de compostos de organossilício, como explicado, por exemplo, em US 6.017.978.

[0024] Como Owusu reporta, o prazo de validade de aglutinantes inorgânicos especialmente apresenta um problema no caso de cura a quente, ao passo que moldes de fundição curados com CO₂ são distintamente mais resistentes a elevada umidade atmosférica (Owusu, AFS Transactions, Vol. 88, 1980, p. 601-608). Owusu descreve que o prazo de validade pode ser aumentado pela adição de aditivos inorgânicos tal como Li₂CO₃ ou ZnCO₃. Owusu considera que a baixa solubilidade desses aditivos e os altos números de hidratação dos cátions contidos têm um efeito positivo na estabilidade do gel de silicato e assim no prazo de validade do aglutinante de vidro solúvel. Entretanto, aumento do prazo de validade mudando a composição do líquido aglutinante inorgânico não é investigado nesta publicação.

[0025] Melhoria da resistência a umidade de aglutinante de vidro solúveis é descrita em DE 2652421 A1 e US 4.347.890. DE 2652421 A1 especialmente aborda vários métodos para preparar aglutinantes contendo lítio baseados em soluções aquosas de silicato alcalino. Os aglutinantes descritos em DE 2652421 A1 são caracterizados por uma razão em peso Na₂O e/ou K₂O : Li₂O : SiO₂ na faixa de 0,80 a 0,99 : 0,01 a 0,20 : 2,5 a 4,5, que corresponde a um valor Li₂O / M₂O da quantidade de materiais de 0,02 a 0,44 e uma razão molar SiO₂ / M₂O de 1,8 a 8,5. Aqui, [M₂O] designa a soma das quantidades de materiais dos óxidos alcalinos. Os aglutinantes descritos aqui têm maior resistência a água, isto é, eles têm menor tendência de absorver

água da atmosfera, como foi demonstrado por investigações gravimétricas. Embora a fabricação de moldes de fundição esteja listada como uma possível aplicação, não são feitas declarações a respeito das resistências dos moldes preparados, muito menos de seu prazo de validade.

[0026] US 4347890 descreve um método para preparar um aglutinante inorgânico consistindo em uma solução aquosa de silicato de sódio e uma solução de um composto de lítio, com hidróxido de lítio e silicato de lítio sendo especialmente preferidos. O composto de lítio é adicionado para aumentar a estabilidade a umidade do aglutinante. O aglutinante de silicato alcalino de acordo com US 4.347.890 contém uma quantidade de mistura de substância $\text{Li}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) de 0,05 a 0,44.

Problemas da técnica anterior e declaração do problema

[0027] Os sistemas de aglutinante inorgânico para uso em fundições conhecidos até hoje ainda deixam ambiente para melhoria. Primeiramente, é desejável desenvolver um sistema de aglutinante inorgânico que:

a) possibilita a preparação de moldes de fundição que são estáveis durante armazenamento, mesmo a elevada umidade atmosférica. Um prazo de validade adequado é especialmente desejável para permitir armazenamento de moldes por maiores períodos de tempo depois que eles são preparados e assim aumentar a janela de processamento do processo de fabricação.

b) atinge um nível de umidade apropriado necessário no processo de fabricação automático, em particular resistência a quente ou resistência a frio adequadas.

c) com um material de moldagem básico, fornece uma mistura de material de moldagem de boa fluidez, de forma que moldes de fundição com geometria complexa podem também ser obtido. Uma vez que a fluidez da mistura de material de moldagem depende diretamente da viscosidade do aglutinante, a dita viscosidade tem que pelo menos ser reduzida ao máximo

possível.

d) permite a preparação de moldes de fundição com estabilidade melhorada dos machos preparados comparado com revestimentos de material de moldagem com um teor de água no veículo de pelo menos 50% em peso. O veículo é o constituinte do revestimento do material do molde que pode ser evaporado a 160°C e pressão normal (101,3 kPa (1.013 mbar)). Uma vez que tais revestimentos de material de moldagem à base de água são preferíveis pelo aspecto supramencionado e, por questão de segurança ocupacional, é desejável também usá-los para moldes de fundição que foram preparados com aglutinantes inorgânicos.

e) é associado com baixos custos para as fundições, uma vez que o aglutinante é somente destinado a um único uso. Em particular, a fração de lítio no aglutinante tem que ser selecionada para que seja baixa, uma vez que os custos de compostos de lítio aumentaram consideravelmente recentemente em virtude da maior demanda.

[0028] Portanto, a invenção foi baseada na meta de prover uma mistura de material de moldagem de um aglutinante para preparar moldes de fundição para processamento de metal que atenda as exigências supramencionadas (a) a (e).

Sumário da invenção

[0029] Esta meta é atingida pelas misturas de material de moldagem, aglutinantes e método para preparar moldes e machos de fundição com os recursos das respectivas reivindicações dependentes. Desenvolvimentos adicionais vantajosos formam a matéria objeto das sub-reivindicações de patente ou serão descritos a seguir.

[0030] Surpreendentemente, observou-se que, pelo uso de uma mistura de material de moldagem contendo lítio baseada em um aglutinante inorgânico que tem uma razão de composição quantitativa definida $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ (M = metal alcalino) e uma razão molar definida $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ em

cada caso de acordo com a definição seguinte, as tarefas supradescritas podem ser realizadas distintamente de forma mais efetiva.

[0031] Em particular, a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção é caracterizada pelo fato de que os moldes de fundição preparados a partir dela têm um maior prazo de validade junto com um alto nível de resistência. Ao mesmo tempo, os moldes de fundição preparados com a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção são mais estáveis, comparados com os revestimentos de material de moldagem à base de água, isto é, revestimentos de material de moldagem com um teor de água no veículo de pelo menos 50% em peso. Essas características positivas são acompanhadas por menor viscosidade do aglutinante e assim melhor fluidez da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção. É surpreendente que essas vantagens só podem ser conseguidas se a razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ e a razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ caírem em certos limites bem definidos e, ao mesmo tempo, sílica particulada amorfa for adicionada na mistura de material de moldagem.

[0032] Comparadas com a técnica anterior, as misturas de material de moldagem de acordo com as invenções possibilitam às fundições preparar moldes de fundição com um prazo de validade adequado e maior estabilidade, comparados a revestimentos de material de moldagem à base de água, sem ter que proporcionar inconvenientes em termos de suas resistências ou da fluidez da mistura de material de moldagem.

[0033] A mistura de material de moldagem de acordo com a invenção tem:

- um material de moldagem básico refratário; e
- SiO_2 amorfo particulado; e
- vidro solúvel como um aglutinante inorgânico;
- um ou mais compostos de lítio,

onde a razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ no material de

moldagem corresponde a 0,030 a 0,17, preferivelmente 0,035 a 0,16 e em particular preferivelmente 0,040 a 0,14, e a razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ varia de 1,9 a 2,47, preferivelmente 1,95 a 2,40 e em particular preferivelmente 2 a 2,30.

[0034] De acordo com a presente invenção, $[\text{SiO}_2]$, $[\text{M}_2\text{O}]$ e $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ sempre têm os seguintes significados:

$[\text{M}_2\text{O}]$ a quantidade de substância em mol de metal alcalino M, calculada como M_2O , onde finalmente apenas os seguintes compostos entram no cálculo: silicatos alcalinos amorfos, óxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino, incluindo os hidratos dos mesmos, onde Li entra no cálculo como parte de M sem um fator de atividade,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ a quantidade de substância em mol de Li, calculada como Li_2O , onde finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos de lítio amorfos, óxidos de lítio e hidróxido de lítio, incluindo os hidratos dos mesmos, de acordo com o diagrama seguinte com consideração aos fatores de atividade.

$[\text{SiO}_2]$ é a quantidade de substância em mol de Si, calculada como SiO_2 , onde finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos alcalinos amorfos.

[0035] De acordo com uma modalidade, a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção para preparar moldes de fundição para processamento de metal pode preferivelmente ser preparada agrupando pelo menos os três componentes seguintes, inicialmente separados um do outro:

- Componente (F) compreende um material de moldagem básico refratário e sem vidro solúvel;
- Componente (B) compreende um vidro solúvel como aglutinante inorgânico e sem SiO_2 amorfo particulado adicionado;
- Componente (A) compreende SiO_2 amorfo particulado como o aditivo componente e opcionalmente um ou mais compostos de lítio como

sólidos e sem vidro solúvel.

[0036] O componente (A) é denominado o aditivo. De acordo com esta modalidade da invenção, o componente (B), incluindo o componente (A), tem uma razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 0,030 a 0,17, preferivelmente 0,035 a 0,16 e em particular preferivelmente 0,040 a 0,14 e uma razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 1,9 a 2,47, preferivelmente 1,95 a 2,40 e em particular preferivelmente de 2 a 2,30 auf.

[0037] Surpreendentemente, observou-se que a atividade dos compostos de lítio na invenção depende da maneira na qual os compostos de lítio usados são adicionados, e assim os compostos supracitados têm diferentes atividades. Este fato é levado em consideração na definição de um teor ativo $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$, que define o teor de lítio além da definição dos compostos ativos, usando os fatores de atividade definidos a seguir (esquema):

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] = 1 * \text{silicatos de lítio amorfos, que são adicionados por meio do componente aglutinante inorgânico (B), calculados como mol de Li}_2\text{O, +}$

$1 * \text{óxido de lítio, que é adicionado por meio do componente aglutinante inorgânico (B), calculado como mol de Li}_2\text{O, +}$

$1 * \text{hidróxido de lítio, que é adicionado por meio do componente aglutinante inorgânico (B), calculado como mol de Li}_2\text{O +}$

$0,33 * \text{silicatos de lítio amorfos, que não são adicionados por meio do aglutinante (B), calculados como mol de Li}_2\text{O, +}$

$0,33 * \text{óxido de lítio, que não é adicionado por meio do aglutinante inorgânico (B), calculado como mol de Li}_2\text{O, +}$

$0,33 * \text{hidróxido de lítio, que não é adicionado por meio do aglutinante (B), calculado como mol de Li}_2\text{O}$

(* = multiplicado),

incluindo os hidratos dos mesmos. Em cada caso, 0,33 ou 1 é o

fator de atividade (molar).

[0038] As definições apresentadas para $[M_2O]$, $[SiO_2]$ e $[Li_2O_{ativo}]$ se aplicam para todas as modalidades e categorias da presente invenção, incluindo, por exemplo, a definição para $[K_2O]/[M_2O]$.

[0039] Surpreendentemente, observou-se que, com base no teor molar calculado de $[Li_2O]$, no máximo três vezes silicatos de lítio amorfos, óxido de lítio ou hidróxido de lítio (molar) têm que ser usados se esses compostos forem adicionados por meio do componente aditivo, comparado com a quantidade molar de silicato de lítio, óxido de lítio ou hidróxido de lítio amorfo adicionados por meio do componente de aglutinante inorgânico (B), no qual eles são geralmente / preferivelmente dissolvidos.

[0040] Em particular, preferivelmente o(s) composto(s) de lítio é/são dissolvido(s) completamente no componente de aglutinante inorgânico (B). Um componente (B) como este contém vidro solúvel como o aglutinante inorgânico e tem:

- uma razão molar $[SiO_2] / [M_2O]$ de 1,9 a 2,47, preferivelmente 1,95 a 2,40 e em particular preferivelmente de 2 a 2,30 e
- uma razão molar $[Li_2O_{ativo}] / [M_2O]$ de 0,030 a 0,17, preferivelmente 0,035 a 0,16 e em particular preferivelmente 0,040 a 0,14.

[0041] O componente aditivo consiste em um ou mais sólidos, especialmente na forma de um pó fluido. Preferivelmente, todos os compostos de lítio que contribuem para o teor de $[Li_2O_{ativo}]$ estão presentes no componente B.

Descrição detalhada da invenção

[0042] Os materiais usuais para preparar moldes de fundição podem ser usados como o material de moldagem básico refratário (denominado(s) material(s) de moldagem básico(s) por questão de concisão a seguir). Por exemplo, areia de quartzo, zircônia ou crômia, olivina, vermiculita, bauxita e argila refratária são adequados. Não é necessário usar exclusivamente areia

nova. A fim de conservar recursos e evitar custos é vantajoso usar a máxima quantidade possível de areia usada regenerada.

[0043] Por exemplo, uma areia adequada é descrita em WO 2008/101668 A1 (= US 2010/173767 A1). Também adequados são materiais regenerados obtidos por lavagem e então secagem. Materiais regenerados obtidos por tratamento puramente mecânico podem também ser usados. Como uma regra, os materiais regenerados podem substituir pelo menos 70% em peso da areia nova, preferivelmente pelo menos cerca de 80% em peso e em particular preferivelmente pelo menos cerca de 90% em peso.

[0044] O diâmetro médio dos materiais de moldagem básicos é geralmente entre 100 µm e 600 µm, preferivelmente entre 120 µm e 550 µm e em particular preferivelmente entre 150 µm e 500 µm. O tamanho de partícula pode ser determinado, por exemplo, por peneiramento de acordo com DIN 66165 (Parte 2).

[0045] Além do mais, materiais de moldagem artificiais podem também ser usados como materiais de moldagem básicos, especialmente como aditivos aos materiais de moldagem básicos citados, mas também como o material de moldagem básico exclusivo, por exemplo, glóbulos de vidro, fritas de vidro, os materiais de moldagem básicos cerâmicos esféricos conhecidos pelo nome de “Cerabeads” ou “Carboaccucast” ou microesferas de silicato de alumínio. Essas microesferas de silicato de alumínio são vendidas, por exemplo, pela Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, com o nome de “Omega-Spheres”. Produtos similares são também disponíveis pela PQ Corporation (USA) com o nome de “Extendspheres”.

[0046] Observou-se em experimentos de fundição com alumínio que, quando materiais de moldagem básicos artificiais são usados, especialmente glóbulos de vidro, fritas de vidro ou microesferas, menos areia de moldagem continua aderindo na superfície do metal depois da fundição do que quando areia de quartzo é usada. O uso de materiais de moldagem básicos artificiais,

portanto, permite a preparação de superfícies de fundição mais lisas, com o qual pós-tratamento complicado por meio de jateamento não é necessário, ou pelo menos é necessário somente a um tanto consideravelmente menores.

[0047] Com relação a isto, não é necessário preparar todos os materiais de moldagem básicos a partir dos materiais de moldagem básicos artificiais. A fração preferida dos materiais de moldagem básicos artificiais é pelo menos cerca de 3% em peso, em particular preferivelmente pelo menos cerca de 5% em peso, em especial preferivelmente pelo menos cerca de 10% em peso, preferivelmente pelo menos cerca de 15% em peso, em particular preferivelmente pelo menos cerca de 20% em peso, em cada caso com base na quantidade total do material de moldagem básico refratário.

[0048] Como um constituinte adicional, a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção tem um aglutinante inorgânico à base de soluções de silicato alcalino. Soluções aquosas de silicatos alcalinos, especialmente silicatos de lítio, sódio e potássio, que são também denominados vidro solúvel, são também usados como aglutinantes em outras áreas, por exemplo, em construção.

[0049] A preparação de vidro solúvel é feita, por exemplo, em uma grande escala industrial, fundindo areia de quartzo e carbonatos alcalinos a temperaturas de 1.350°C a 1.500°C. O vidro solúvel é inicialmente obtido na forma de fragmentos de vidro sólido, que é dissolvido em água pela influência de temperatura e pressão. Um método adicional para preparar vidros solúveis é a dissolução direta de areia de quartzo com hidróxido de sódio.

[0050] A solução de silicato alcalino obtida pode então ser ajustada na razão molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ desejada pela adição de hidróxidos alcalinos e/ou óxidos alcalinos, bem como os hidratos dos mesmos. Além do mais, a composição da solução de silicato alcalino pode ser ajustada dissolvendo silicatos alcalinos com uma composição diferente. Além das soluções de silicato alcalino, silicatos alcalinos hidratados sólidos podem também ser

usados, por exemplo, os grupos de produto Kasolv, Britesil ou Pyramid da PQ Corporation.

[0051] Os aglutinantes podem também ser baseados em vidros solúveis e que contêm mais de um dos íons álcali mencionados. Além do mais, os vidros solúveis podem também conter íons polivalentes tais como boro ou alumínio (vidros solúveis correspondentes são descritos, por exemplo, em EP 2305603 A1 (= US 2012/196736 A1)).

[0052] O aglutinante contendo lítio ou a mistura de material de moldagem contendo lítio é preparado pela adição de um composto de lítio, a saber, silicato de lítio amorfo, Li_2O e/ou LiOH , a um aglutinante inorgânico. Silicato de lítio amorfo, Li_2O e LiOH aqui também incluem hidratos dos mesmos. O composto de lítio pode também ser adicionado em forma de pó ou, em uma solução ou suspensão aquosa. Em uma modalidade preferida, o aglutinante contendo lítio é uma solução homogênea dos compostos de lítio supradescritos no aglutinante de acordo com a invenção.

[0053] Além do mais, a adição do composto de lítio na mistura de material de moldagem pode também ocorrer exclusivamente por meio do componente (A), o aditivo, mas é preferido adicionar o composto de lítio pelo menos parcialmente, de preferência exclusivamente, por meio do componente (B), o aglutinante inorgânico.

[0054] Surpreendentemente, observou-se que, com o uso da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção, moldes de fundição com prazo de validade distintamente melhorado, bem como maior estabilidade, comparado com revestimentos de material de moldagem à base de água, e ainda altas resistências imediatas e resistências a frio, necessárias para preparação em massa automatizada, podem ser preparados. Além disso, o componente (B), o aglutinante inorgânico, de acordo com a invenção é caracterizado por baixa viscosidade e assim alta fluidez da mistura de material de moldagem preparada com ele, comparado com a técnica anterior.

[0055] Entretanto, o efeito de acordo com a invenção só foi observado se tanto a razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ quanto a razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ caíssem dentro de certos limites e os compostos de lítio supracitados fossem usados. O efeito positivo do lítio, mesmo a baixas concentrações, na estabilidade a umidade de moldes de fundição preparados a partir da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção não foi explicado. Sem ficar preso a esta teoria, os inventores acreditam que o pequeno raio iônico de Li^+ com a mesma carga tem um efeito estabilizante na estrutura do silicato.

[0056] Como é usual para aglutinantes inorgânicos com base em silicatos alcalinos, a composição do componente de aglutinante inorgânico de acordo com a invenção é especificada em termos das frações de SiO_2 , K_2O , Na_2O , Li_2O e H_2O .

[0057] A razão quantitativa $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da mistura de material de moldagem, do aglutinante inorgânico e de componentes de aditivos ou do aglutinante inorgânico sozinho é maior ou igual a 0,030, preferivelmente maior ou igual a 0,035 e em particular preferivelmente maior ou igual a 0,040. Os limites superiores ficam menores ou iguais a 0,17, preferivelmente menores ou iguais a 0,16 e em particular preferivelmente menores ou iguais a 0,14. Os valores de limite superior e inferior supramencionados podem ser combinados da maneira desejada.

[0058] Ao mesmo tempo, a razão molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ da mistura de material de moldagem, do componente de aglutinante inorgânico e aditivo ou do aglutinante inorgânico sozinho é maior ou igual a 1,9, preferivelmente maior ou igual a 1,95 e em particular preferivelmente maior ou igual a 2.

[0059] O limite superior para a razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ é menor ou igual a 2,47, preferivelmente menor ou igual a 2,40 e em particular preferivelmente menor ou igual a 2,30. Valores de limite superior e inferior preferidos podem ser combinados da maneira desejada.

[0060] Os aglutinantes inorgânicos preferivelmente têm uma fração

de sólidos maior ou igual a 20% em peso, preferivelmente maior ou igual a 25% em peso, em particular preferivelmente maior ou igual a 30% em peso e em especial preferivelmente maior ou igual a 33% em peso. Os limites superiores para o teor de sólidos dos vidros solúveis preferido são menores ou iguais a 55% em peso, preferivelmente menores ou iguais a 50% em peso, em particular preferivelmente menores ou iguais a 45% em peso e em especial preferivelmente menores ou iguais a 42% em peso. A fração de sólidos é definida aqui como a fração em peso de M_2O e SiO_2 .

[0061] Em uma modalidade preferida, o aglutinante inorgânico de acordo com a invenção contém silicato de lítio amorfo, bem como silicatos de sódio e potássio. Vidros solúveis contendo potássio têm menores viscosidades comparados com vidro solúvel de sódio puro ou vidros solúveis de lítio-sódio misturados. Os vidros solúveis de lítio-sódio-potássio misturados particularmente preferidos de acordo com a invenção assim combinam a vantagem de maior estabilidade a umidade com um nível de umidade simultaneamente alto e uma redução adicional da viscosidade. Baixos valores de viscosidade são especialmente indispensáveis para preparação em massa automatizada a fim de garantir boa fluidez da mistura de material de moldagem e assim tornar geometrias de macho mesmo complexas possíveis. O teor de potássio do aglutinante inorgânico de acordo com a invenção, entretanto, não pode ser tão alto, uma vez que teor de potássio excessivamente alto afetará negativamente o prazo de validade dos moldes de fundição preparados.

[0062] Preferivelmente, a razão molar $[K_2O]/[M_2O]$ no aglutinante inorgânico, especialmente no componente B, é maior que 0,03, em particular preferivelmente maior que 0,06 e em especial preferivelmente maior que 0,1. Para o limite superior da razão quantitativa $[K_2O]/[M_2O]$, um valor menor ou igual a 0,25, preferivelmente menor ou igual a 0,2 e em particular preferivelmente menor ou igual a 0,15 é obtido. Os valores de limite superior

e inferior supracitados podem ser combinados da maneira desejada. Finalmente, os compostos seguintes são introduzidos no cálculo de $[K_2O]$: silicatos de potássio, óxidos de potássio e hidróxidos de potássio amorfos, incluindo os hidratos dos mesmos.

[0063] Dependendo do uso e do nível de resistência desejado, mais de 0,5% em peso, preferivelmente mais de 0,75% em peso e em particular preferivelmente mais de 1% em peso do aglutinante de acordo com a invenção é usado. Os limites superiores são menores que 5% em peso, preferivelmente menores que 4% em peso e em particular preferivelmente menores que 3,5% em peso. Essas declarações em cada caso se referem ao material de moldagem básico. A informação de% em peso se refere ao aglutinante inorgânico com uma fração de sólidos como anteriormente indicada, isto é, a informação de% em peso inclui o diluente.

[0064] Com base na quantidade de silicatos alcalinos, calculada como M_2O e SiO_2 , adicionada no material de moldagem básico com o aglutinante inorgânico de acordo com a invenção, sem consideração do diluente, a quantidade do aglutinante usada é 0,2 a 2,5% em peso, preferivelmente 0,3 a 2% em peso em relação ao material de moldagem básico, onde M_2O tem o significa anteriormente declarado.

[0065] Em uma modalidade adicional, o aglutinante de acordo com a invenção pode adicionalmente conter boratos alcalinos. Boratos alcalinos como constituintes de aglutinante de vidros solúveis são descritos, por exemplo, em GB 1566417, onde eles são usados para complexação de carboidratos. Quantidades adicionadas típicas dos boratos alcalinos são de 0,5% em peso a 5% em peso, preferivelmente entre 1% em peso e 4% em peso e em particular preferivelmente entre 1% em peso e 3% em peso, com base no peso do aglutinante.

[0066] Uma fração de SiO_2 amorfo particulado na forma do componente aditivo é adicionada na mistura de material de moldagem de

acordo com a invenção para aumentar o nível de resistência dos moldes de fundição preparados com tais misturas de material de moldagem. Um aumento nas resistências dos moldes de fundição, especialmente o aumento em suas resistências a quente, pode ser vantajoso no processo de fabricação automatizado. A sílica amorfa particulada tem um tamanho de partícula preferivelmente de menos que 300 μm , preferivelmente menos que 200 μm , em especial preferivelmente menos que 100 μm . O tamanho de partícula pode ser determinado por análise de peneira. O resíduo da peneira do SiO_2 amorfo particulado para passagem através de uma peneira com tamanho de malha de 125 μm (120 mesh) preferivelmente varia de não mais que 10% em peso, em particular preferivelmente não mais que 5% em peso e muito em particular preferivelmente não mais que 2% em peso.

[0067] O resíduo da peneira é determinado usando o método de peneiramento de máquina descrito em DIN 66165 (Parte 2), onde, além do mais, um anel de corrente é usado como auxiliar de peneiramento.

[0068] O SiO_2 amorfo preferivelmente usado de acordo com a presente invenção tem um teor de água de menos que 15% em peso, especialmente menos que 5% em peso e em particular preferivelmente de menos que 1% em peso. Em particular, o SiO_2 amorfo é usado como um pó fluido.

[0069] Sílicas preparadas sinteticamente e de ocorrência natural podem ser usadas como o SiO_2 amorfo. Entretanto, esta última, conhecida, por exemplo, pela DE 102007045649, não são preferidas, uma vez que elas geralmente contêm consideráveis frações de material cristalino e, portanto, são classificadas como carcinogênicas.

[0070] O termo sintético é definido como SiO_2 amorfo de ocorrência não natural, mas sua preparação compreende uma reação química (iniciada por humano), por exemplo, a preparação de sols de sílica por processos de troca iônica a partir de soluções de silicato alcalino, precipitação a partir de

soluções de silicato alcalino, hidrólise por chama de tetracloreto de silício ou a redução de areia de quartzo com coque em um forno a arco elétrico na preparação de ferrossilício e silício. O SiO_2 amorfo preparado pelo método supracitado é também conhecido como SiO_2 pirogênio.

[0071] Ocasionalmente, SiO_2 amorfo sintético é somente interpretado de forma a incluir sílica precipitada (CAS-Nr. 112926-00-8) e SiO_2 preparado por hidrólise por chama (Sílica pirogênica, Sílica defumada, CAS-Nr. 112945-52-5), ao passo que o produto preparado durante a fabricação de ferrossilício ou silício é meramente denominado SiO_2 amorfo (Fumo de sílica, Microssílica, CAS-Nr. 69012-64-12). Com os propósitos da presente invenção, o produto preparado durante a fabricação de ferrossilício ou silício é designado como SiO_2 amorfo sintético.

[0072] Os materiais preferidos para uso são sílica precipitada e SiO_2 pirogênica, isto é, aquela preparada por hidrólise por chama ou em um forno a arco elétrico. Em particular, preferivelmente usadas são SiO_2 preparados por decomposição térmica de ZrSiO_4 (vide DE 102012020509) e SiO_2 preparados por oxidação de Si metálico usando um gás contendo oxigênio (vide DE 102012020510).

[0073] Também preferido é pó de vidro de quartzo (principalmente SiO_2 amorfo), que foi preparado a partir de quartzo cristalino por fusão e rápido resfriamento, de forma que as partículas são esféricas e não fragmentadas (vide DE 102012020511). O tamanho de partícula primária médio da sílica amorfa sintética pode variar entre 0,05 μm e 10 μm , especialmente entre 0,1 μm e 5 μm e em particular preferivelmente entre 0,1 μm e 2 μm .

[0074] O tamanho de partícula primário pode ser determinado, por exemplo, por dispersão de luz dinâmica (por exemplo, Horiba LA 950) ou por microscopia eletrônica de varredura (formação de imagem de SEM, por exemplo, com New NanoSEM 230 da empresa FEI). Para evitar aglomeração

de partículas, antes da medição de tamanho de partícula, as amostras são dispersas em água em um banho ultrassônico. Além do mais, com uso das fotografias de SEM, detalhes da forma de partícula primária até da ordem de magnitude de 0,01 μm podem ser visualizados. Para as medições de SEM, o SiO_2 foi disperso em água destilada e então aplicado em um suporte de alumínio com uma tira de cobre anexada antes de a água ser evaporada.

[0075] Preferivelmente, o tamanho de partícula primário médio é entre 0,05 μm e 10 μm , medido por dispersão de luz dinâmica (por exemplo, Horiba LA 950) e opcionalmente verificado por fotografia com microscópio eletrônico de varredura.

[0076] Além do mais, a área superficial específica da sílica amorfa sintética foi determinada usando medições de absorção gasosa (método BET) de acordo com DIN 66131. A área superficial específica do SiO_2 amorfo sintético é preferivelmente entre 1 e 35 M_2/g , preferivelmente entre 1 e 17 M_2/g e em especial preferivelmente entre 1 e 15 M_2/g . Opcionalmente, os produtos podem também ser misturados, por exemplo, para obter misturas visadas com certas distribuições de tamanho de partícula.

[0077] A pureza do SiO_2 amorfo pode variar bastante dependendo do método de preparação e do fabricante. Tipos com teor de SiO_2 de pelo menos 85% em peso, preferivelmente pelo menos 90% em peso e em particular preferivelmente pelo menos 95% em peso têm se mostrado adequados.

[0078] Dependendo da aplicação e do nível de resistência desejado, entre 0,1% em peso e 2% em peso do amorfo particulado SiO_2 são usados, preferivelmente entre 0,1% em peso e 1,8% em peso, em particular preferivelmente entre 0,1% em peso e 1,5% em peso, em cada caso com base no material de moldagem básico.

[0079] A razão de vidro solúvel para metal óxido particulado e especialmente SiO_2 amorfo pode ser variada dentro de amplos limites. Isto proporciona a vantagem de melhorar bastante as resistências iniciais dos

machos, isto é, a resistência imediatamente depois da remoção da ferramenta, sem um efeito substancial na resistência final. Isto é principalmente de grande interesse em fundição de metal leve. Por um lado, altas resistências iniciais são desejadas de forma que, depois que eles são preparados, os machos podem ser transportados sem problemas ou combinados em embalagens de macho completas e, por outro lado, as resistências finais não devem ser muito altas a fim de evitar problemas na desintegração do macho depois da fundição, isto é, depois da fundição deve-se possível remover o material de moldagem básico das cavidades do molde de fundição sem problemas.

[0080] Com base no peso do aglutinante (incluindo diluente ou solvente), o SiO_2 amorfo particulado está preferivelmente presente na mistura de material de moldagem em uma fração de 2 a 60% em peso, em particular preferivelmente de 3 a 55% em peso e em especial preferivelmente entre 4 e 50% em peso.

[0081] A adição do SiO_2 amorfo pode ser feita de acordo com EP 1802409 B1 tanto antes quanto depois da adição de aglutinante, diretamente no material refratário, mas, alternativamente, como descrito em EP 1884300 A1 (= US 2008/029240 A1), primeiro uma pré-mistura do SiO_2 com pelo menos parte do aglutinante ou solução de hidróxido de sódio pode ser preparada e esta então misturada no refratário sólido. O aglutinante ou fração de aglutinante que está ainda presente e não foi usado para a pré-mistura pode ser adicionado no material refratário antes ou adicionalmente à pré-mistura ou junto com ela.

[0082] Em uma modalidade adicional, o sulfato de bário do componente aditivo pode ser adicionado para melhorar ainda mais a área superficial de fundição, especialmente em fundição de metal leve, tal como fundição de alumínio. O sulfato de bário pode ser sinteticamente preparado e/ou sulfato de bário natural, isto é, adicionado na forma de minerais contendo sulfato de bário tal como espato pesado ou barita.

[0083] Este e outros recursos do sulfato de bário adequado bem como a mistura de material de moldagem preparada com ele são descritos com detalhes adicionais em DE 102012104934, cujo teor da descrição é incorporado pela referência na descrição da presente propriedade intelectual, até o ponto em que aplicável.

[0084] Em uma modalidade adicional, o componente aditivo da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção pode também compreender pelo menos óxidos mistos de alumínio e/ou óxidos de alumínio/silício na forma particulada ou óxidos de metal de alumínio e zircônio na forma particulada, como descrito com mais detalhes em DE 102012113073 ou DE 102012113074 – até o ponto em que os aditivos descritos são também considerados constituintes da presente descrição de propriedade intelectual. Com uso de aditivos deste tipo, peças fundidas, especialmente feitas de ferro ou aço, com qualidades superficiais muito altas podem ser obtidas depois da fundição do metal, de forma que, depois da remoção do molde de fundição, pouco ou nenhum pós-processamento da superfície da peça fundida é exigido.

[0085] Em uma modalidade adicional, o componente aditivo da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção pode compreender um composto contendo fósforo. Um aditivo deste tipo é preferido no caso de seções de parede muito fina de um molde de fundição e especialmente no caso de machos, uma vez que, desta maneira, a estabilidade térmica dos machos ou a seção de parede fina do molde de fundição pode ser aumentada. Isto é especialmente significativo se o metal líquido impactar em uma superfície oblíqua durante a fundição e causar um efeito erosivo pronunciado aí, em virtude da alta pressão metalostática, ou pode levar a deformações de seções de parede especialmente finais do molde de fundição. Compostos de fósforo adequados têm pouco ou nenhum efeito no tempo de processamento das misturas de material de moldagem de acordo com a

invenção. Representativos adequados e suas quantidades de adição são descritos com detalhes em WO 2008/046653 A1 e esses, portanto, também se tornam parte da descrição da presente propriedade intelectual.

[0086] A fração preferida do composto contendo fósforo, com base no material de moldagem básico, é entre 0,05 e 1,0% em peso e preferivelmente entre 0,1 e 0,5% em peso.

[0087] Em uma modalidade adicional, a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção pode ser adicionada com o componente aditivo de compostos orgânicos (de acordo com EP 1802409B1 e WO2008/046651). Uma pequena quantidade adicionada de compostos orgânicos pode ser vantajosa para aplicações especiais – por exemplo, para regular a expansão térmica da mistura curada do material de moldagem. Entretanto, uma adição como esta não é preferida, uma vez que é novamente associada com emissões de CO₂ e outros produtos da pirólise.

[0088] Aglutinantes contendo água geralmente têm uma fluidez inferior, comparados com aglutinantes baseados em solventes orgânicos. Isto significa que ferramentas de moldagem com passagens estreitas e múltiplas mudanças de direção são mais difíceis de preencher. Em consequência disto, os machos podem ter seções com compactação inadequada, que pode novamente resultar em defeitos de fundição durante fundição. De acordo com uma modalidade vantajosa, o componente aditivo da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção contém uma fração de lubrificantes folheados, especialmente grafite ou MoS₂. Surpreendentemente, observou-se que, quando tais lubrificantes, especialmente grafite, são adicionados, mesmo moldes complexos com seções de parede fina podem ser preparados, onde os moldes de fundição apresentam densidade e resistência uniformemente altas, de forma que essencialmente nenhum defeito de fundição foi observado durante fundição. A quantidade de lubrificantes folheados adicionados, especialmente grafite, preferivelmente chega a 0,05 a 1% em peso, em

particular preferivelmente 0,05 a 0,5% em peso, com base no material de moldagem básico.

[0089] Em substituição, ou em adição aos lubrificantes folheados, substâncias de superfície ativa, especialmente tensoativos, podem também ser usados no componente de aglutinante inorgânico para melhorar ainda mais a fluidez da mistura de material de moldagem de acordo com a invenção. Representativos adequados desses compostos são descritos, por exemplo, em WO 2009/056320 A1 (=US 2010/0326620 A1). Especialmente tensoativos com grupos do ácido sulfúrico ou ácido sulfônico devem ser mencionados com relação a isto. Representativos adequados adicionais e as respectivas quantidades a ser adicionadas são descritas com detalhes em WO 2009/056320 A1 e, portanto, este também se torna parte da descrição da presente propriedade intelectual.

[0090] Além dos constituintes mencionados, a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção pode compreender aditivos adicionais. Por exemplo, agentes desmoldantes podem ser adicionados para facilitar a remoção dos machos da ferramenta de moldagem. Agentes desmoldantes adequados são, por exemplo, estearato de cálcio, ésteres de ácido graxo, ceras, resinas naturais ou resinas de alquida especiais. Até o ponto em que esses agentes desmoldantes são solúveis no aglutinante e não separam deste mesmo depois de armazenamento prolongado, especialmente a baixas temperaturas, eles podem já estar presentes no componente do aglutinante, mas eles podem também ser parte do aditivo.

[0091] Além do mais, silanos podem também ser adicionados na mistura de material de moldagem de acordo com a invenção, por exemplo, para aumentar ainda mais a estabilidade de armazenamento dos machos ou sua resistência a revestimentos de material de moldagem à base de água. De acordo com uma modalidade preferida adicional, a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção, portanto, contém uma fração de pelo

menos um silano. Silanos que podem ser usados, por exemplo, incluem aminossilanos, epoxissilanos, mercaptossilanos, hidroxissilanos e ureidossilanos. Exemplos de silanos deste tipo são γ -aminopropil-trimetoxissilano, γ -hidroxipropil-trimetoxissilano, 3-ureidopropil-trimetoxissilano, γ -mercaptopropil-trimetoxissilano, γ -glicidoxipropil-trimetoxissilano, β -(3,4-epoxicicloexil)-trimetoxissilano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropil-trimetoxissilano e os compostos análogos de trietóxi dos mesmos. Os silanos mencionados, especialmente os aminossilanos, podem também ser pré-hidrolisados. Com base no aglutinante, cerca de 0,1% em peso a 2% em peso de silano são tipicamente usados, de preferência aproximadamente 0,1% em peso a 1% em peso.

[0092] Se a mistura de material de moldagem da matriz contiver silanos, ela é normalmente adicionada na forma de maneira tal que eles sejam incorporados no aglutinante de antemão. Entretanto, eles podem também ser adicionados no material de moldagem.

[0093] Na preparação da mistura de material de moldagem, o material de moldagem básico refratário é colocado em um misturador e então primeiro o componente líquido é adicionado e misturado com o material de moldagem básico refratário até que uma camada uniforme do aglutinante tenha formado uma camada do aglutinante uniforme nas partículas do material de moldagem básico refratário.

[0094] A duração da mistura é selecionada de maneira tal que mistura íntima de material de moldagem básico refratário e componente líquidos ocorra. A duração da mistura depende da quantidade da mistura de material de moldagem a ser preparada e a unidade de mistura usada. O tempo de mistura é preferivelmente selecionado entre 1 e 5 minutos. Preferivelmente, com agitação adicional da mistura, o(s) componente(s) sólido(s) na forma de sílica amorfa e opcionalmente sólidos pulverizados adicionais é(são) então adicionado(s) e a mistura continuada. Aqui também o tempo de mistura

depende da quantidade de mistura de material de moldagem a ser preparado e do aparelho de mistura usado. O tempo de mistura é preferivelmente selecionado entre 1 e 5 minutos. Um componente líquido pode ser uma mistura de vários componentes líquidos ou a totalidade dos componentes líquidos individuais, onde estes podem ser adicionados na mistura de material de moldagem de forma conjunta ou sucessiva. Na prática, foi demonstrado que é efetivo primeiro adicionar os (outros) componentes sólidos no material de moldagem básico refratário, misturá-los, e somente então introduzir o(s) componente(s) líquido(s) na mistura, seguido pela mistura novamente.

[0095] A mistura de material de moldagem é então levada para a forma desejada. Os métodos usuais são empregados para moldagem. Por exemplo, a mistura de material de moldagem pode ser jateada na ferramenta de moldagem usando uma máquina de jateamento de macho com ar comprimido. Uma possibilidade adicional consiste em deixar que a mistura de material de moldagem escoe livremente do misturador para a ferramenta de moldagem e compactá-la aí por agitação, estampagem ou prensagem.

[0096] A mistura de material de moldagem de acordo com a invenção pode basicamente ser curada por todos os métodos de cura conhecidos para vidros solúveis, tal como um método de cura a quente ou por CO₂. Um desenvolvimento adicional do método de CO₂, que envolve uma combinação de gaseificação com CO₂ e ar, é descrito em DE 102012103705.1 e também representa um método adequado para curar a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção.

[0097] Para acelerar a cura, o CO₂ ou o ar ou ambos os gases podem também ser aquecidos neste método, por exemplo, a temperaturas até 100°C.

[0098] Um método adicional para curar a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção é curar usando líquido (por exemplo, ésteres orgânicos, triacetina, etc.) ou catalisadores sólidos (por exemplo, fosfatos de alumínio adequados).

[0099] Um método adicional para preparar os moldes de fundição é a assim chamada Fototipagem Rápida. Esta tecnologia é especialmente diferenciada pelo fato de que a mistura de material de moldagem não é compactada por pressão no molde desejado, mas, primeiramente, os componentes sólidos tal como o material de moldagem básico e quaisquer aditivos são aplicados em camadas. Na etapa seguinte, o componente líquido da mistura de material de moldagem é sistematicamente impresso na mistura de areia/aditivo. Então, o molde de fundição é preparado curando as áreas “impressas”. Para aglutinantes inorgânicos, a cura na área da tecnologia de Fototipagem Rápida ocorre, entre outras coisas, por cura por micro-ondas, curando com um catalisador líquido ou sólido ou por secagem em um forno ou ao ar. Detalhes adicionais da tecnologia de Fototipagem Rápida podem ser encontrados, entre outros locais, em EP 0431924 B1 e US 6610429 B2.

[00100] Cura a quente é preferida. Aqui, a mistura de material de moldagem é submetida a uma temperatura de 100 a 300°C, preferivelmente 120 a 250°. Em cura a quente, água é extraída da mistura de material de moldagem. Em decorrência disto, presumivelmente, reações de condensação entre grupos silanol são também iniciadas, de forma que reticulação do vidro solúvel começa.

[00101] Por exemplo, o aquecimento pode ser realizado em uma ferramenta de moldagem, que preferivelmente tem uma temperatura de 100 a 300°C, em particular preferivelmente 120°C a 250°C. Preferivelmente um gás (por exemplo, ar) é passado através da mistura de material de moldagem, em que este gás preferivelmente tem uma temperatura de 100 a 180°C, em particular preferivelmente 120 a 150°C. Detalhes adicionais a respeito da cura do molde de fundição são descritos com particularidade em EP 1802409 B1, e este é também considerado um constituinte da descrição da presente propriedade intelectual.

[00102] A remoção da água da mistura de material de moldagem pode

também ocorrer em que o aquecimento da mistura de material de moldagem é feito por irradiação com micro-ondas.

[00103] Por exemplo, a irradiação por micro-ondas pode ser feita depois que o molde de fundição tiver sido removido da ferramenta de moldagem. Neste caso, entretanto, o molde de fundição já tem que ter resistência suficiente. Como foi previamente explicado, por exemplo, isto pode ser conseguido em que pelo menos uma casca externa do molde de fundição já está curada na ferramenta de moldagem. De acordo com a tecnologia de Fototipagem Rápida supradescrita, a remoção da água da mistura de material de moldagem pode igualmente ser feita em que o aquecimento da mistura de material de moldagem é preparado pela ação de micro-ondas. Por exemplo, é possível misturar o material de moldagem básico com o(s) componente(s), pulverizado(s) sólido(s), aplicar esta mistura em camadas em uma superfície e imprimir nas camadas individuais usando um componente aglutinante líquido, especialmente um vidro solúvel, onde, em cada caso, a aplicação camada por camada da mistura de sólidos ocorre usando o aglutinante líquido. No final deste processo, isto é, depois do final do último processo de impressão, toda a mistura pode ser aquecida em um forno de micro-ondas.

[00104] Os métodos de acordo com a invenção são inerentemente adequados para preparar todos os moldes de fundição adequados para fundição de metal, assim, por exemplo, de machos e moldes.

[00105] Apesar das altas resistências que podem ser alcançadas com a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção, os machos preparados a partir dessas misturas de material de moldagem apresentam boa desintegração depois da fundição, de forma que a mistura de material de moldagem pode ser removida mesmo de seções de peça fundida estreita e angulada depois que o processo de fundição é completado. Os moldes preparados a partir da mistura de material de moldagem de acordo

com a invenção são geralmente adequados para a fundição de metais, por exemplo, metais leves, metais não ferrosos ou metais ferrosos.

[00106] Uma vantagem adicional é que o molde de fundição tem estabilidade muito alta sob tensão mecânica, de forma que, mesmo seções de parede fina do molde de fundição podem ser realizadas sem que fiquem deformadas pela pressão metalostática durante o processo de fundição. Um objetivo adicional da invenção é, portanto, um molde de fundição que foi obtido usando o método supradescrito de acordo com a invenção.

[00107] A invenção será explicada com mais detalhes com base nos exemplos seguintes, sem estar limitada a estes.

Exemplos:

1. Preparação do aglutinante de vidro solúvel a partir de uma solução de hidróxido de lítio

[00108] Tabelas 1, 2, 3 e 4 fornecem uma visão geral da composição dos vários aglutinantes de vidro solúvel de acordo com a invenção e não de acordo com a invenção que foram examinados dentro da arquitetura da presente investigação. Os aglutinantes de vidro solúvel são preparados misturando os compostos químicos listados nas Tabelas 1 e 2 para preparar uma solução homogênea. Eles não foram usados até um dia depois que eles foram preparados misturados para assegurar que eles fossem homogêneos. As concentrações dos óxidos alcalinos e $[\text{SiO}_2]$ nos aglutinantes de vidro solúvel usados, bem como suas razões molares e as razões quantitativas $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$, estão sumarizadas nas Tabelas 4 e 5.

[00109] Tabela 3 fornece um sumário das misturas de material de moldagem nas quais o composto de lítio foi adicionado por meio do componente aditivo. Nesses casos, o composto de lítio sólido foi adicionado junto com o SiO_2 amorfo (cf. 2,1).

2. Estudos do prazo de validade

2.1 Preparação das misturas de material de moldagem

[00110] 100 partes em peso (PBW) de areia de quartzo (areia de quartzo H32 da Quarzwerke GmbH) foram colocadas no vaso de um misturador Hobart (Model HSM 10). Então, 2 PBW do aglutinante foram adicionados com agitação e, em cada caso, misturados intensivamente com a areia por 1 minuto. Após adição do aglutinante, 0,5 PBW de SiO₂ amorfo foi adicionado e isto foi igualmente misturado por 1 minuto. O SiO₂ amorfo foi um óxido de silício amorfo POS B-W 90 LD da Possehl Erzkontor GmbH.

2.2 Preparação dos corpos de prova

[00111] Para testar as misturas de material de moldagem, barras de teste retangulares com dimensões de 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm foram preparadas (assim denominadas barras de Georg Fischer). Uma parte de uma mistura de material de moldagem preparada de acordo com 3.1 foi transferida para a tremonha de armazenamento de uma máquina de jateamento de macho H 2,5 Hot Box da Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, com sua ferramenta de moldagem aquecida a 180°C.

Tabela 1**Composição dos aglutinantes usados**

#	Aglutinante de vidro solúvel de sódio ^{a)} [PBW]	NaOH ^{b)} [PBW]	LiOH·H ₂ O ^{c)} [PBW]	Água DM (adicional) [PBW]
1,1	81,63	3,12	0,40	14,85
1,2	81,75	2,74	0,81	14,70
1,3	81,88	2,36	1,21	14,55
1,4	82,07	1,79	1,82	14,32
1,5	82,26	1,21	2,44	14,09
1,6	82,42	0,74	2,94	13,90
1,7	75,02	6,29	1,44	17,25
1,8	77,34	4,96	1,36	16,34
1,9	79,82	3,54	1,28	15,36
1,10	81,88	2,36	1,21	14,55
1,11	83,35	1,52	1,16	13,97
1,12	84,79	0,69	1,12	13,40
1,13	85,98	0	1,08	12,94

a) Vidro solúvel de sódio 48/50 da BASF SE; razão molar [SiO₂] / [M₂O] aproximadamente 2,82; teor de sólidos aproximadamente 45,5%

b) Flocos de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich)

c) Mono-hidrato de hidróxido de lítio (sólido); fornecedor: Lomberg GmbH
DM = desmineralizada, PBW = partes em peso (100 PBW = aglutinante total, incl. água diluente)

Tabela 2**Composição de aglutinantes usados**

#	Aglutinante de vidro solúvel de sódio ^{a)} [PBW]	Aglutinante de vidro solúvel de potássio ^{b)} [PBW]	NaOH ^{c)} [PBW]	LiOH·H ₂ O ^{d)} [PBW]	Água DM (adicional) [PBW]
2.1	64,4	16,1	3,1	0	16,4
2.2	64,4	16,1	2,0	1,2	16,3

2,3	64,4	16,1	0,9	2,3	16,3
-----	------	------	-----	-----	------

- a) Vidro solúvel de sódio 47/48 da BASF SE; razão molar $[\text{SiO}_2]$ / $[\text{M}_2\text{O}]$ aproximadamente 2,68; teor de sólidos aproximadamente 43,5%
- b) Vidro solúvel de potássio 35 da BASF SE; razão molar $[\text{SiO}_2]$ / $[\text{M}_2\text{O}]$ aproximadamente 3,45; teor de sólidos aproximadamente 34,8%
- c) Flocos de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich)
- d) Hidróxido de lítio mono-hidratado (sólido; fornecedor: Lomberg GmbH)

Tabela 3**Composição do aglutinante e componentes aditivos usados^{a)}**

#	Composição de aglutinantes de vidro solúvel, que já foram preparados antes do experimento			Composto de sódio e lítio sólido adicionado na mistura de material de moldagem como aditivos	
	Aglutinante de vidro solúvel de sódio ^{b)} [PBW]	NaOH ^{c)} [PBW]	Água DM (adicional) [PBW]	NaOH ^{d)} [PBW]	Compostos de lítio
3.1	70,8	3,1	26,1	0	0
3.2	70,8	3,1	26,1	5	0
3.3	70,8	3,1	26,1	0	5 PBW LiOH·H ₂ O ^{e)}

- a) Exemplos 3.1 a 3. Em cada caso contém 25 PBW de sílica amorfa particulada, POS B-W 90 LD Fabricante Posschl Erzkontor GmbH aproximadamente 45,5%
- b) Vidro solúvel de sódio 48/50 da BASF SE; razão molar $[\text{SiO}_2]$ / $[\text{M}_2\text{O}]$ aproximadamente 2,82; teor de sólidos aproximadamente 45,5%
- c) Fração de flocos de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich) dissolvido em aglutinante
- d) Fração de flocos de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich) adicionado à mistura de material de moldagem por meio do componente aditivo.
- e) Hidróxido de lítio mono-hidratado (sólido; fornecedor: Lomberg GmbH)

Tabela 4
Composição dos aglutinantes usados

#	Quantidade de material concentração em mol/kg com base no aglutinante			Razão molar [SiO ₂] / [M ₂ O] (M = Li, Na, K)	Quantidade de material-razão [Li ₂ O _{ativo}] / [M ₂ O]	não de acordo com a invenção
	[SiO ₂]	[Na ₂ O]	[K ₂ O]			
1.1	4,52	2,01	0	0,05	0,023	não de acordo com a invenção
1.2	4,53	1,97	0	0,10	0,047	de acordo com a invenção
1.3	4,54	1,92	0	0,14	0,070	de acordo com a invenção
1.4	4,55	1,85	0	0,22	0,105	de acordo com a invenção
1.5	4,56	1,78	0	0,29	0,140	de acordo com a invenção
1.6	4,57	1,73	0	0,35	0,169	de acordo com a invenção
1.7	4,16	2,27	0	0,17	0,070	não de acordo com a invenção
1.8	4,29	2,15	0	0,16	0,070	não de acordo com a invenção
1.9	4,42	2,03	0	0,15	0,070	de acordo com a invenção
1.10	4,54	1,92	0	0,14	0,070	de acordo com a invenção
1.11	4,62	1,84	0	0,14	0,070	de acordo com a invenção
1.12	4,70	1,77	0	0,13	0,070	de acordo com a invenção
1.13	4,77	1,71	0	0,13	0,070	não de acordo com a invenção
2.1	4,06	1,65	0,19	0	0	não de acordo com a invenção

#	Quantidade de material concentração em mol/kg com base no aglutinante			Razão molar [SiO ₂] / [M ₂ O] (M = Li, Na, K)	Quantidade de material-razão [Li ₂ O _{ativo}] / [M ₂ O]	
	[SiO ₂]	[Na ₂ O]	[K ₂ O]			
2.2	4,06	1,51	0,19	2,21	0,076	de acordo com a invenção
2.3	4,06	1,38	0,19	2,21	0,147	de acordo com a invenção

a) Por exemplo, 1,1 a 2,3, [Li₂O] é igual a [Li₂O_{ativo}], uma vez que o LiOH·H₂O adicionado junto com o componente de aglutinante inorgânico é incluído em cem por cento em [Li₂O_{ativo}].

Tabela 5

Composição dos componentes aglutinantes e aditivos usados

#	Quantidade de material concentração em mol/kg			Razão molar [SiO ₂] / [M ₂ O] (M = Li, Na) ^{a)}	valor [Li ₂ O _{ativo}] / [M ₂ O] da razão de substâncias ^{b)}	
	[SiO ₂] ^{a)}	[Na ₂ O] ^{b)}	[Li ₂ O] ^{b)}			
3.1	3,93	1,78	0	2,21	0	não de acordo com a invenção
3.2	3,93	1,78	0	2,21	0	não de acordo com a invenção
3.3	3,93	1,78	0,60	2,21	0,08	de acordo com a invenção

a) valor de concentração de substância, calculada para o componente de aglutinante inorgânico.

b) valor de concentração de substância, calculada para o aglutinante inorgânico e componentes aditivos juntos.

[00112] O restante da respectiva mistura de material de moldagem para recarga da máquina de jateamento de macho foi armazenado em um recipiente cuidadosamente fechado para protegê-lo de secagem e impedir reação prematura com CO₂ presente no ar.

[00113] As misturas de material de moldagem foram introduzidas a partir do depósito de armazenamento na ferramenta de moldagem usando ar comprimido (500 kPa (5 bar)). O tempo de permanência na ferramenta de moldagem quente para curar as misturas foi 35 segundos. Para acelerar o processo de cura, ar quente (200 kPa (2 bar), 100°C na entrada da ferramenta) foi passado através da ferramenta de moldagem durante os últimos 20 segundos. A ferramenta de moldagem foi aberta e o corpo de prova foi removido.

2.3 Testes de resistência nas barras de teste preparadas

[00114] Para determinar as resistências à flexão, as barras de teste foram colocadas em um dispositivo de teste de resistência Georg Fischer equipado com um dispositivo de flexão de 3 pontos e a força que resultou na ruptura da barra de teste foi medida. As resistências à flexão foram determinadas tanto imediatamente, isto é, um máximo de 10 segundos depois da remoção (resistências a quente) quanto aproximadamente 24 horas depois da preparação (resistências a frio). O prazo de validade foi investigado armazenando subsequentemente os machos por mais 24 horas em um gabinete de teste aclimatizado (da Rubarth Apparate GmbH) a 30°C e a uma umidade atmosférica relativa de 60%, que corresponde a uma umidade atmosférica absoluta de 18,2 g/m³, e sua resistência à flexão foi medida novamente. A precisão com a qual os valores especificados para temperatura e umidade atmosférica foram preparados pelo gabinete de teste aclimatizado foi verificada regularmente com um dispositivo de medição do ponto de orvalho umidade/temperatura/pressão testo 635 calibrado da empresa testo.

[00115] Os resultados dos testes de resistência são apresentados na

Tabela 6. Os valores dados aqui são valores médios de múltiplas determinações em pelo menos 4 machos.

2.4 Resultados

[00116] Enquanto os aglutinantes dos Exemplos 1.1 a 1.6 diferem somente em termos de seus valores de $[Li_2O_{ativo}] / [M_2O]$ da razão de substâncias, os aglutinantes dos Exemplos 1.7 a 1.12 têm uma razão molar diferente em um valor constante para o valor $[Li_2O_{ativo}] / [M_2O]$ da razão de substâncias. Comparação dos Exemplos 1.1 a 1.6 assim esclarece o efeito do valor $[Li_2O_{ativo}] / [M_2O]$ da razão de substâncias nos valores de resistência, enquanto os Exemplos 1.7 a 1.12 refletem o efeito da razão molar $[SiO_2] / [M_2O]$.

Tabela 6

Resistências à flexão das barras de teste preparadas

#	Resistências a quente [N/cm ²]	Resistências a frio ^{a)} [N/cm ²]	Depois de armazenamento em gabinete de teste aclimatizado ^{b)} [N/cm ²]	Depois de armazenamento em gabinete de teste aclimatizado ^{c)} [%]	
1.1	100	398	123	30,9	não de acordo com a invenção
1.2	100	398	248	62,3	de acordo com a invenção
1.3	100	393	280	71,2	de acordo com a invenção
1.4	100	375	303	80,8	de acordo com a invenção
1.5	100	363	323	89,0	de acordo com a invenção
1.6	100	355	335	94,4	de acordo com a invenção
1.7	95	445	100	22,5	não de acordo com a invenção
1.8	95	440	155	35,2	não de acordo com a invenção
1.9	105	430	240	55,8	de acordo com a invenção
1.10	100	385	243	63,1	de acordo com a invenção
1.11	110	365	283	77,5	de acordo com a invenção
1.12	120	355	265	74,6	de acordo com a invenção
1.13	125	305	287	94,1	não de acordo com a invenção
2.1	150	425	147	34,6	não de acordo com a invenção
2.2	130	378	268	70,9	de acordo com a invenção
2.3	140	313	310	99,0	de acordo com a invenção
3.1	140	378	88	23,3	não de acordo com a invenção
3.2	65	340	15	4,4	não de acordo com a invenção
3.3	130	380	305	80,3	de acordo com a invenção

a) A determinação das resistências foi feita depois de 24 horas de armazenamento à temperatura ambiente

b) A determinação das resistências foi feita depois de 24 horas de armazenamento em um gabinete de teste aclimatizado a 30°C e 60% de umidade atmosférica relativa após o armazenamento à temperatura ambiente.

c) Demais resistências depois do armazenamento no gabinete de teste aclimatizado em relação à resistência a frio.

Efeito da razão $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da quantidade de substâncias do aglutinante:

[00117] As resistências à flexão sumarizadas na Tabela 6 confirmam claramente o efeito positivo que pode ser alcançado pela adição de lítio no prazo de validade do aglutinante.

[00118] Enquanto as resistências de machos preparados com o aglutinante do Exemplo 1.1 diminuem para 71% depois do armazenamento por um dia a elevada umidade atmosférica, as perdas de resistência dos machos preparados com os outros aglutinantes mais ricos em lítio são distintamente menos pronunciadas. Este efeito ocorre mesmo no caso de aglutinantes com uma razão $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ relativamente baixa de 0,047. Comparação dos Exemplos 1.2 a 1.6 mostra claramente que, com aumento do valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias, o prazo de validade do aglutinante aumenta, de maneira tal que uma resistência residual de 94%, com base na resistência a frio, depois do armazenamento no gabinete de teste aclimatizado pode ser alcançada.

[00119] Com relação à resistência a quente, Exemplos 1.1 a 1.6 não apresentam nenhuma diferença, ao passo que, no caso de resistências a frio, com aumento do valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias, uma piora significativa dos valores em até 40 N/cm² é observada.

[00120] Exemplos 1.1 a 1.6 deixam claro que machos de areia preparados com esses aglutinantes têm longas vidas úteis, com resistência a frio simultaneamente alta. Um aumento adicional no valor da razão de substâncias não causa nenhuma melhoria significativa no prazo de validade, ao passo que as resistências a frio diminuem.

[00121] Essas observações podem ser feitas tanto para vidros solúveis Li-Na misturados quanto para vidros solúveis Li-Na-K misturados, como demonstrado pelos Exemplos 2.1 a 2.3.

[00122] Exemplo 3.3 esclarece o efeito de acordo com a invenção para

misturas de material de moldagem nas quais o composto de lítio foi adicionado como aditivo. Comparado com os Exemplos 3.1 e 3.2, não de acordo com a invenção, que não contêm nenhum lítio, o prazo de validade dos machos preparados com esses aglutinantes é distintamente elevado, ao passo que as resistências a frio permanecem no mesmo bom nível.

Efeito da razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ do aglutinante:

[00123] Como se pode perceber com base nos Exemplos 1.7 a 1.13, com aumento da razão molar, as resistências a quente aumentam, ao passo que as resistências a frio diminuem.

[00124] Além do mais, pode-se também observar que o aumento da razão molar do aglutinante tem um efeito positivo distinto no prazo de validade dos machos de areia preparados. Enquanto, para os exemplos 1.11 a 1.13, as resistências dos machos depois do armazenamento no gabinete de teste aclimatizado aumentam com o aumento da razão molar, em virtude da tendência oposta de diminuição das resistências a frio na melhoria absoluta poder ser alcançada. Assim, para a razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$, existe um ponto ideal, que os aglutinantes das composições 1.9 a 1.12 apresentam. Uma menor razão molar leva a um prazo de validade distintamente reduzido, ao passo que um aumento adicional na razão molar tem um efeito negativo na resistência a frio.

3. Investigações da viscosidade dos aglutinantes

3.1 Medições de viscosidade

[00125] Medições de viscosidade foram feitas usando um viscosímetro Brookfield equipado com um pequeno adaptador de amostra. Em cada caso, cerca de 15 g do aglutinante a ser testado foram transferidos para o viscosímetro e sua viscosidade medida com o fuso 21 a uma temperatura de 25°C e uma velocidade rotacional de 100 rpm. Os resultados das medições são sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7

Viscosidade dos aglutinantes usados

#	Viscosidade [mPa·s]	
1.1	63	não de acordo com a invenção
1.2	64	de acordo com a invenção
1.3	66	de acordo com a invenção
1.4	66	de acordo com a invenção
1.5	71	de acordo com a invenção
1.6	79	de acordo com a invenção
1.7	78	não de acordo com a invenção
1.8	70	não de acordo com a invenção
1.9	66	de acordo com a invenção
1.10	66	de acordo com a invenção
1.11	63	de acordo com a invenção
1.12	68	de acordo com a invenção
1.13	73	não de acordo com a invenção
2.1	24	não de acordo com a invenção
2.2	25	de acordo com a invenção
2.3	27	de acordo com a invenção

3.2 Resultados

[00126] Enquanto os aglutinantes dos Exemplos 1.1 a 1.6 diferem somente em termos de seu valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias, os aglutinantes dos Exemplos 1.7 a 1.12 têm uma razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ diferente a um valor constante para o valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias. A comparação dos Exemplos 1.1 a 1.6 assim esclarece o efeito do valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias na viscosidade, ao passo que os Exemplos 1.7 a 1.12 refletem o efeito da razão molar.

Efeito do valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias do aglutinante:

[00127] Os valores de viscosidade sumarizados na Tabela 7 deixam claro que a viscosidade do aglutinante aumenta com o aumento do valor $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ da razão de substâncias.

Efeito da razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ do aglutinante:

[00128] A viscosidade do aglutinante passa por um mínimo da razão molar na área dos aglutinantes dos Exemplos 1.9 a 1.11 de acordo com a invenção.

Efeito da fração K_2O do aglutinante:

[00129] Nos Exemplos 2.1 a 2.3, a viscosidade é distintamente abaixo

da viscosidade dos outros exemplos, em virtude do baixo teor de sólidos desses aglutinantes. O K_2O dissolvido no aglutinante por outro lado, no entanto, tem um efeito positivo na viscosidade, embora isto não fique aparente a partir de uma comparação da viscosidade dos Exemplos 2.1 a 2.3 com os dos Exemplos 1.1, 1.3 e 1.5, em virtude dos menores teores de sólidos dos Exemplos 2.1 a 2.3.

[00130] Resumidamente, pode-se declarar que os aglutinantes de acordo com a invenção dos Exemplos 1.2 a 1.6, 1.9 a 1.12 e 2.2 a 2.3 representam uma melhoria, comparados com a técnica anterior, uma vez que os machos de areia preparados com ele têm bom prazo de validade simultaneamente com altas resistências a frio. Além do mais, os aglutinantes de acordo com a invenção são caracterizados por baixos valores de viscosidade e, graças aos seus teores de lítio relativamente baixos, por baixos custos de preparação.

4. Investigações a respeito da estabilidade da suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho

4.1. Preparação e investigações de resistência de corpos de prova com suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho

[00131] Para investigar a estabilidade da suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho, aglutinantes de vidro solúvel 2.1 e 1.3, cuja preparação foi descrita em 1, foram usados. A preparação da mistura de material de moldagem ou das barras de teste usadas é descrita em 2.1 e 2.2. As quantidades adicionadas são idênticas às declarações feitas em 2.2, e sílica amorfa particulada POS B-W 90 LD (Fornecedor: Possehl Erzkontor GmbH) foi também usada. Como um aditivo adicional, 0,1 PBW de grafite em pó brilhante (Fabricante: Luh) é adicionado à mistura de material de moldagem junto com o SiO_2 amorfo.

[00132] Depois da preparação, os machos foram mantidos à temperatura ambiente por 24 horas para completa cura e então imersos em

uma suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho por 1 a 4 segundos.

[00133] A suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho foi uma suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho ligeiramente alcalina aquosa (pH = 6,5 a 8,5) com um teor de água de aproximadamente 51% e uma viscosidade de aproximadamente 0,3 a 0,6 Pa·s a 25°C (produto MIRATEC W 8 da ASK Chemicals GmbH). Os machos expostos, isto é, revestidos com uma película fina da suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho, foram imediatamente secos em um forno de secagem (Model FED 115, Binder Co.) a 100°C. Uma taxa de mudança de ar de 10 m³/h foi conseguida por meio de um tubo de alimentação de ar.

[00134] As resistências à flexão das barras de teste revestidas com suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho foram determinadas depois de 2, 6, 12 e 24 minutos, em cada caso depois do início do procedimento de secagem. Tabela 8 sumariza os resultados dos testes de resistência. Os valores dados aqui são valores médios de 10 machos em cada caso. Para comparação, a resistência à flexão de barras de teste sem suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho foi determinada.

Tabela 8

Resistências à flexão [N/cm²] das barras de teste preparadas

Tempo de permanência [min] em forno de secagem a 100°C / depois da remoção do banho de suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho	Aglutinante de vidro solúvel 2.1, não de acordo com a invenção	Aglutinante de vidro solúvel 1.3, não de acordo com a invenção
0 / sem Aglutinante de vidro solúvel	415	385
2 / com Aglutinante de vidro solúvel	280	260
6 / com Aglutinante de vidro solúvel	90	230
12 / com Aglutinante de vidro solúvel	150	235
24 / com Aglutinante de vidro solúvel	255	250

4.2 Resultados

[00135] As resistências à flexão demonstram claramente que os machos preparados com a mistura de material de moldagem de acordo com a invenção são bem mais estáveis, comparada com a suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho. Tanto os machos preparados com o aglutinante de acordo com a invenção quanto os machos não preparados com o aglutinante de acordo com a invenção passam por uma resistência mínima a aproximadamente 6 minutos depois de serem removidos do banho de suspensão líquida de material refratário para melhorar a superfície do macho antes que suas resistências aumentem distintamente novamente. Neste momento, no qual ocorre a resistência mínima, a menor estabilidade dos machos preparados com aglutinante 1.3 de acordo com a invenção é clara. Enquanto os machos preparados com aglutinante 2.1, não de acordo com a invenção, declinam até uma resistência de 90 N/cm^2 , os machos preparados com aglutinante 1.3 têm uma resistência de 235 N/cm^2 .

[00136] Especialmente para produção em massa automatizada, uma diminuição como esta na resistência como demonstrado no exemplo com aglutinante 2.1 é extremamente desvantajosa, uma vez que os moldes de fundição preparados não são suficientemente resistentes à tensão mecânica a tais baixos valores de resistência.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma mistura de material de moldagem, caracterizado pelo fato de que a mistura de material de moldagem é preparada por juntar pelo menos três dos seguintes componentes, cada um dos quais é provido separado um do outro:

- componente (F) compreendendo pelo menos um material de moldagem básico refratário e sem vidro solúvel;

- componente (B) compreendendo pelo menos um vidro solúvel como aglutinante inorgânico, em que o vidro solúvel tem uma razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 1,90 a 2,47 e não compreende SiO_2 amorfo particulado e

- componente (A) compreendendo pelo menos SiO_2 amorfo particulado como um componente aditivo e sem vidro solúvel,

em que os componentes (A) e (B) juntos têm uma razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 0,03 a 0,17, em que

$[\text{M}_2\text{O}]$ é a quantidade de substância em mol de metal alcalino M, calculada como M_2O , em que finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos alcalinos amorfos, óxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino, incluindo os hidratos dos mesmos, em que Li é incluído como parte de M sem um fator de atividade,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ é a quantidade de substância em mol de Li, calculada como Li_2O , em que finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos de lítio amorfos, óxidos de lítio e hidróxido de lítio, incluindo os hidratos dos mesmos,

$[\text{SiO}_2]$ é a quantidade de substância em mol de Si, calculada como SiO_2 , em que finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos alcalinos amorfos,

em que um fator de atividade entra no cálculo da quantidade molar de $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ como se segue:

$[Li_2O_{ativo}] = 1 * \text{silicatos de lítio amorfos, que são adicionados como constituintes do componente de aglutinante inorgânico (B), calculados como mol de } Li_2O, +$

$1 * \text{óxido de lítio, que é adicionado como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculado como mol } Li_2O, +$

$1 * \text{hidróxido de lítio, que é adicionado como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculado como mol } Li_2O +$

$0,33 * \text{silicatos de lítio amorfos, que não são adicionados como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculados como}$

$\text{mol de } Li_2O, +$

$0,33 * \text{óxido de lítio, que não é adicionado como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculado como}$

$\text{mol de } Li_2O, +$

$0,33 * \text{hidróxido de lítio, que não é adicionado como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculado como mol de } Li_2O, \text{ em cada caso incluindo os hidratos dos mesmos,}$

$\text{em que o componente (B) compreende } LiO_2, LiOH \text{ e/ou silicato de lítio amorfo.}$

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o SiO_2 amorfo particulado tem uma BET maior ou igual a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ e menor ou igual a $35 \text{ m}^2/\text{g}$, preferivelmente menor ou igual a $17 \text{ m}^2/\text{g}$ e em particular preferivelmente menor ou igual a $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula médio, determinado por dispersão de luz dinâmica, do SiO_2 amorfo particulado na mistura de material de moldagem é entre $0,05 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$, especialmente entre $0,1 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$ e em particular preferivelmente entre $0,1 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações

anteriores, caracterizado pelo fato de que a mistura de material de moldagem contém o SiO₂ amorfo particulado

- em quantidades de 0,1 a 2% em peso, preferivelmente 0,1 a 1,5% em peso, em cada caso com base no material de moldagem básico, e independentemente do mesmo
- 2 a 60% em peso, em particular preferivelmente 4 a 50% em peso com base no peso do aglutinante, em que a fração de sólidos do aglutinante corresponde a 20 a 55% em peso, preferivelmente de 25 a 50% em peso.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o SiO₂ amorfo usado tem um teor de água de menos que 15% em peso, especialmente menos que 5% em peso e em particular preferivelmente menos que 1% em peso e, independentemente dos mesmos, é usada especialmente como um pó fluido.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a mistura de material de moldagem contém um máximo de 1% em peso, preferivelmente um máximo de 0,2% em peso de compostos orgânicos.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o componente de aglutinante inorgânico (B) tem uma razão molar [K₂O]/[M₂O] de 0,03 a 0,25, preferivelmente 0,06 a 0,2, em particular preferivelmente de 0,1 a 0,15 no aglutinante inorgânico.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o vidro solúvel está presente no material de moldagem em uma quantidade de 0,2 a 2,5% em peso, preferivelmente 0,3 a 2% em peso de silicatos alcalinos solúveis em relação ao material de moldagem básico e calculada como os óxidos dos mesmos,

e/ou

o aglutinante tem uma fração de sólidos maior ou igual a 20% em peso e menor ou igual a 55% em peso, preferivelmente maior ou igual a 25% em peso e menor ou igual a 50% em peso, em particular preferivelmente maior ou igual a 30% em peso e menor ou igual a 45% em peso, e em especial preferivelmente maior ou igual a 33% em peso e menor ou igual a 42% em peso, com base no aglutinante.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o composto de lítio é adicionado exclusivamente como um constituinte do aglutinante inorgânico e independentemente dos mesmos, opcionalmente também adicionalmente, $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ é definido como se segue:

a quantidade de substância em mol de Li, calculada como Li_2O , exclusivos os compostos seguintes: silicatos de lítio amorfos e/ou hidróxido de lítio, incluindo os hidratos dos mesmos.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a mistura de material de moldagem além disso contém tensoativos, preferivelmente selecionados do grupo de tensoativos aniônicos, especialmente aqueles com um grupo ácido sulfônico ou grupo sulfonato.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o tensoativo está presente na mistura de material de moldagem em uma fração de 0,001 a 1% em peso, em particular preferivelmente 0,01 a 0,2% em peso com base no peso do material de moldagem básico refratário.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ é de 1,95 a 2,40, preferivelmente de 2 a 2,30.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ é

0,035 a 0,16, preferivelmente 0,04 a 0,14.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o silicato de lítio, Li_2O e LiOH , incluindo os hidratos dos mesmos, estão presentes em solução homogênea no aglutinante ou em solução homogênea no componente (B) e são homogêneos e completamente dissolvidos, sem um precipitado, no solvente aquoso como um constituinte do aglutinante ou do componente (B).

15. Aglutinante inorgânico contendo lítio (B), caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos vidro solúvel como o aglutinante inorgânico e tendo

- uma razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 1,9 a 2,47 no aglutinante inorgânico (B) e

- uma razão molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$ de 0,04 a 0,14 no aglutinante inorgânico (B),

em que

$[\text{M}_2\text{O}]$ é a quantidade de substância em mol de metal alcalino M, calculada como $[\text{M}_2\text{O}]$, onde finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos alcalinos amorfos, óxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino, incluindo os hidratos dos mesmos, onde Li é incluído como parte de M sem um fator de atividade,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ é a quantidade de substância em mol Li, calculada como $[\text{Li}_2\text{O}]$, em que finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos de lítio amorfos, óxidos de lítio e hidróxido de lítio, incluindo os hidratos dos mesmos,

$[\text{SiO}_2]$ é a quantidade de substância em mol Si, calculada como $[\text{SiO}_2]$, em que finalmente apenas os compostos seguintes entram no cálculo: silicatos alcalinos amorfos,

e um fator de atividade é incluído em $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}]$ como se segue:

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{ativo}}] = 1 * \text{ silicatos de lítio amorfos, que são adicionados como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculados como mol } [\text{Li}_2\text{O}], +$

$1 * \text{ óxido de lítio, que é adicionado como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculado como mol } [\text{Li}_2\text{O}] +$

$1 * \text{ hidróxido de lítio, que é adicionado como um constituinte do componente de aglutinante inorgânico (B), calculado como mol } [\text{Li}_2\text{O}],$

em cada caso incluindo os hidratos dos mesmos,

e Li_2O , LiOH e/ou silicato de lítio amorfo, incluindo os hidratos dos mesmos, estão presentes em solução homogênea no aglutinante contendo lítio e são completamente sem precipitado homogeneamente dissolvido no solvente aquoso como um constituinte do aglutinante contendo lítio.

16. Aglutinante inorgânico contendo lítio de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o aglutinante inorgânico contendo lítio tem uma razão molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 1,95 a 2,40, preferivelmente de 2 a 2,30.

17. Aglutinante contendo lítio de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o aglutinante compreende adicionalmente tensoativos, preferivelmente selecionados do grupo de tensoativos aniônicos, especialmente aqueles com um grupo sulfonato ou de ácido sulfônico.

18. Aglutinante contendo lítio de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o aglutinante tem uma razão molar $[\text{K}_2\text{O}] / [\text{M}_2\text{O}]$ de 0,03 a 0,25, preferivelmente 0,06 a 0,2 e em particular preferivelmente de 0,1 a 0,15.

19. Método para preparar moldes ou machos de fundição, caracterizado pelo fato de que compreende:

- o método para preparar a mistura de material de moldagem

como definida em pelo menos uma das reivindicações 1 a 14,

- introduzir a mistura de material de moldagem em um molde,

e

- curar a mistura de material de moldagem.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a mistura de material de moldagem é introduzida no molde usando uma máquina de jateamento de macho operada por ar comprimido e o molde é uma ferramenta de moldagem e a ferramenta de moldagem tem um ou mais gases que passam através dela, especialmente CO₂ ou gases contendo CO₂, preferivelmente CO₂ aquecido acima de 60°C e/ou ar aquecido acima de 60°C.

21. Método de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que a mistura de material de moldagem é exposta a uma temperatura de pelo menos 100°C por menos que 5 min para cura.

22. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que um gás, preferivelmente ar, é passado através da mistura de material de moldagem para curá-la e dito gás tem uma temperatura de 100 a 180°C, particularmente preferida de 120 a 150°C.