

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 274**

51 Int. Cl.:

C04B 35/111	(2006.01) B22C 1/22	(2006.01)
C04B 35/486	(2006.01) B22C 9/04	(2006.01)
C04B 35/50	(2006.01)	
C04B 35/505	(2006.01)	
C04B 35/626	(2006.01)	
C04B 35/63	(2006.01)	
C04B 35/632	(2006.01)	
C04B 35/634	(2006.01)	
B22C 1/00	(2006.01)	
B22C 1/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2007 PCT/US2007/084398**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08061051**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2007 E 07864264 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2091888**

54 Título: **Sistema de molde para la colada de aleaciones reactivas**

30 Prioridad:

10.11.2006 US 865226 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.07.2017

73 Titular/es:

**BUNTROCK INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1176 JAMESTOWN ROAD
WILLIAMSBURG, VA 23185, US**

72 Inventor/es:

**STURGIS, DAVID H. y
BRANSCOMB, THOMAS M.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 274 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema de molde para la colada de aleaciones reactivas

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a composiciones en suspensión y a moldes hechos a partir de las mismas para colar aleaciones de metales, particularmente aleaciones de metales reactivos.

10 Antecedentes de la invención

Se sabe que es muy difícil conseguir sistemas refractarios adecuados para la fundición de precisión de aleaciones reactivas tales como titanio, circonio, etc., debido a la naturaleza extremadamente reactiva de tales aleaciones. Estas aleaciones reducirán la mayoría de los óxidos al entrar en contacto durante el proceso de colada produciendo defectos de gas extensos y provocando la solubilidad de oxígeno en las capas superficiales de la pieza colada, requiriendo por tanto un mecanizado químico extenso para eliminar esta capa ya que es frágil y convierte las piezas coladas en inadecuadas para su uso en la mayoría de las aplicaciones. Éste es un problema muy grave en las piezas coladas que se usan en aplicaciones aeroespaciales, por ejemplo. Se han desarrollado sistemas de itria actuales y están usándose comercialmente, pero estos sistemas dependen de suspensiones de recubrimiento de imprimación de vida corta, que deben controlarse cuidadosamente y sólo pueden mantenerse durante una semana o menos. Después de esto, tales suspensiones tienden a degradarse seriamente.

El documento US3005244 describe la producción de moldes de coquilla refractarios para su uso en la colada de metales, y más particularmente un método de formación de tales moldes sobre un modelo desechable, y eliminar posteriormente el modelo sin tener que reforzar la coquilla del molde de ninguna manera. El uso de este método permite obtener una composición para elaborar un molde de coquilla refractario de alta resistencia mediante recubrimiento sobre un modelo desechable. Esta composición es una suspensión fluida que consiste esencialmente en desde Vs. hasta 15 partes en peso de material refractario sólido finamente dividido suspendido en 1 parte en peso de un sol acuoso, conteniendo dicho sol (sobre base seca) desde el 60% hasta el 80% en peso de sílice dispersada de manera coloidal y desde el 8% hasta el 35% en peso de un polímero resinoso.

El documento US20050992459 describe una composición para una coquilla de fundición de precisión que comprende una suspensión que tiene una pluralidad de partículas de tamaño variable y en la que algunas de las partículas son mayores de 100 de malla.

Esta suspensión incluye:

- una sílice coloidal cargada negativamente;
- sílice fundida;
- harina de circón en un intervalo de aproximadamente 200 de malla a 350 de malla;
- carburo de silicio está en un intervalo de aproximadamente 100 de malla a 300 de malla, o
- un refractario no reactivo está en un intervalo de aproximadamente 180 de malla a 240 de malla.

El documento GB861378 da a conocer mezclas de aglutinante que son ligeramente ácidas, si es necesario en una región de pH que se aproxima a la neutralidad, en las que la cantidad de glioxal es muy diferente de la cantidad según la reivindicación 1 de la invención. No hay ninguna incitación en este documento al uso de un agente de reticulación que se seleccione de dialdehídos de glioxal o resinas de poliamida-epiclorhidrina presente en una cantidad de hasta el 1,0% en peso, junto con una sílice coloidal cargada negativamente o neutra.

El documento JP5691957 describe una mezcla para formar moldes de fundición de precisión, comprendiendo la mezcla: una arena de circón refractaria, el 0,5-10% en peso de resina de tipo resol líquido, el 0,1-30% en peso de disolución de glioxal (del 40% en peso) como agente endurecedor gel de sílice (60-100 de malla).

En las suspensiones de imprimación de itria usadas actualmente en el mercado, el enfoque para superar la tendencia para iones liberados mediante la disolución relativamente rápida de itria en una condición de pH más bajo es uno de dos métodos generales. En uno, adiciones de una base orgánica grande tal como hidróxido de tetraetilamonio por ejemplo a una suspensión de itria ayuda a impedir la disolución de sílice a los niveles de pH altos necesarios para mantener la suspensión estable. Otros enfoques han sido "alear" la itria con otros óxidos no reactivos en un proceso de fusión que tiende a reducir el número de sitios de disolución en las partículas de itria o a recubrir la itria con moléculas orgánicas adsorbidas grandes para conseguir el mismo resultado, contribuyendo ambos métodos a la estabilidad global del sistema. Aunque estos métodos funcionan en cierta medida, sigue existiendo la necesidad de sistemas de molde de aleaciones reactivas que requieran cantidades limitadas, si alguna,

de tales aditivos y puedan utilizar materiales refractarios disponibles comercialmente tales como itria fundida pura o material de itria sinterizada para producir una suspensión estable con una vida útil relativamente larga. En la presente divulgación se presenta un sistema de este tipo.

5 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición en suspensión para formar moldes de fundición de precisión caracterizada porque comprende:

10 un refractario que incluye uno o más materiales seleccionados de itria, circonia y óxidos metálicos de tierras raras;
una sílice coloidal cargada negativamente o neutra;

15 un polímero orgánico soluble;

un agente de reticulación;

agua; y

20 opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en adyuvantes de sinterización, tensioactivos, agentes antiespumantes y agentes de ajuste de pH,

en la que el agente de reticulación está presente en una cantidad de hasta el 1,0% en peso y se selecciona de dialdehídos de glixal y resinas de poliamida-epiclorhidrina.

25 Las suspensiones descritas en el presente documento y, en última instancia, los moldes de fundición de precisión hechos a partir de las mismas comprenden material refractario; aglutinante de sol coloidal con bajo contenido en sílice que incluye un polímero orgánico; y, opcionalmente, uno o más de los siguientes: agente de reticulación, agente de sinterización, tensioactivo, agente antiespumante y ácido estabilizante. Como se discutirá más
30 detalladamente a continuación, el sol coloidal con bajo contenido en sílice puede estar cargado positivamente, estar cargado negativamente o ser neutro dependiendo de la aplicación.

Empleando las suspensiones novedosas de la presente invención para formar moldes o "coquillas" como se conocen por lo demás en la técnica para colar componentes de metales reactivos, pueden formarse fácilmente
35 componentes que tienen una calidad de colada mejorada y que presentan poca capa superficial alfa.

Descripción detallada de la invención

40 Aunque las composiciones en suspensión descritas en el presente documento se usan generalmente como suspensiones de recubrimiento de imprimación tal como se entiende el término en la técnica, las composiciones descritas en el presente documento también pueden ser útiles como suspensiones intermedias en determinadas circunstancias con modificaciones menores tal como se explicará a continuación.

45 En la preparación de una coquilla de colada usada para moldear un objeto metálico, al menos una aplicación de la suspensión de imprimación se recubre sobre un modelo de cera, la suspensión en exceso se drena del modelo y después la pieza se estuca normalmente estuca con cualquier grano refractario adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, itria fundida, alúmina fundida y circonia fundida. Después de eso, se aplican capas adicionales de recubrimientos de imprimación y/o recubrimientos de acabado, con o sin estucado, tal como se conoce en la técnica,
50 a la coquilla en verde formada a partir de la suspensión de imprimación hasta que la coquilla tiene el grosor deseado.

Como se indicó anteriormente, las suspensiones descritas en el presente documento incluyen materiales refractarios que son adecuados para formar moldes de coquilla usados para colar buenos productos aeroespaciales, médicos, marinos y deportivos, por ejemplo, a partir de metales reactivos tales como titanio y circonio, así como productos
55 formados a partir de aleaciones menos reactivas tales como Inconel[®] 718, 738 y 792; Rene 80 y Mar M 302, a modo de ejemplo no limitativo. Como tal, el material refractario descrito en el presente documento es uno que no sólo conduce a moldes de coquilla resistentes, sino también uno que es capaz de limitar la reducción de óxido tras entrar en contacto con los metales fundidos que están colándose. Los ejemplos de materiales refractarios útiles incluyen itria, circonia y óxidos metálicos de tierras raras. Se dan a conocer materiales refractarios que incluyen itria fundida,
60 itria sinterizada, circonia fundida, circonato de calcio fundido, Er₂O₃, Sc₂O₃, Pr₂O₃, La₂O₃ y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el material refractario tendrá un tamaño de malla promedio de entre -200 y -325, conociéndose tales tamaños de malla en la técnica como "harinas". El material refractario está presente normalmente en la suspensión en una cantidad de entre el 70,0 y el 90,0% en peso.

65 Dependiendo del uso pretendido de la coquilla, el aglutinante de sol coloidal con bajo contenido en sílice usado puede estar cargado positivamente, estar cargado negativamente o no estar cargado, por ejemplo, ser neutro

dependiendo de la aplicación. Cuando se usa un sol de sílice cargado positivamente, las partículas de sílice permanecerán estables a prácticamente todos los niveles de pH ya que los iones en disolución del refractario, que están en sí mismos cargados positivamente, no se unirán a las partículas de sol, haciendo que su carga se neutralice y por tanto experimenten coalescencia perdiendo su capacidad de aglutinación. Los ejemplos de sílices coloidales cargadas positivamente disponibles comercialmente útiles en la formación de un sol con la adición de agua destilada incluyen Bluonic PB 9430 disponible de Wesbond y Wesol P también disponible de Wesbond. El sol de sílice positivo estará presente generalmente en la suspensión en una cantidad de entre el 0,5 y el 20,0% en peso y, preferiblemente, entre el 2,0 y el 10,0% en peso.

Se describe un polímero orgánico. El polímero orgánico es un polímero soluble tal como poli(alcohol vinílico). Los poli(alcoholes vinílicos) altamente preferidos tendrán un nivel de hidrólisis de entre el 85 y el 100%. Se prefiere un grado completamente hidrolizado de poli(alcohol vinílico) (PVA) porque es menos susceptible a la resolución con la humectación posterior de la capa durante el proceso de construcción de coquilla. Un ejemplo de una composición de poli(alcohol vinílico) disponible comercialmente útil en las suspensiones de la presente invención es Celvol 08-125 disponible de Celenese Corp. El polímero orgánico está presente generalmente en una cantidad de hasta el 2,0% en peso (base en peso seco) de la suspensión.

Además de lo anterior, las suspensiones que emplean un sol positivo también incluirán generalmente un ácido estabilizante, preferiblemente ácido glicólico o hidroxipropilcelulosa, a modo de ejemplo no limitativo. El ácido estabilizante está presente generalmente en cantidades de hasta el 2,9% en peso de la suspensión, y preferiblemente, entre el 0,1 y el 1,0% en peso.

Además, se usa un agente de reticulación para limitar la resolución de la suspensión tras el secado. El agente de reticulación estará presente en una cantidad de hasta el 1,0 en peso y se selecciona de dialdehídos de glioxal y una resina de poliamida-epiclorhidrina. Curesan 200 disponible de BASF Corporation, es un ejemplo comercial útil.

Pueden usarse tensioactivos y/o agentes antiespumantes en una cantidad suficiente para humectar el modelo de cera y eliminar el aire de la suspensión. Como deberán apreciar los expertos en la técnica, los agentes tensioactivos y antiespumantes están presentes generalmente sólo del orden de 10 o menos gotas por 100 g de la suspensión. Preferiblemente, los tensioactivos son tensioactivos de tipo no iónico y los agentes antiespumantes preferidos son a base de silicona.

La parte líquida de la suspensión, concretamente, el sol de sílice, el polímero orgánico, el ácido estabilizante (si alguno), el agente de reticulación y el agua, pueden estar en forma de una composición de aglutinante premezclada que tiene un contenido en sólidos global de entre el 25 y el 32%. La preparación de este aglutinante líquido premezclado simplifica la preparación de la suspensión, especialmente en condiciones de producción.

También puede emplearse una pequeña cantidad de un adyuvante de sinterización refractario muy finamente molido, tal como circonia o alúmina, a modo de ejemplo no limitativo. Por "muy finamente molido" quiere decirse que el adyuvante de sinterización tendrá un tamaño medio de partícula de menos de 2,0 micras. El adyuvante de sinterización está presente generalmente a entre el 0,10 y el 3,0% en peso. El adyuvante de sinterización refractario puede añadirse libremente a la suspensión o combinarse previamente con el material refractario de modo que la mezcla refractaria combinada previamente seca puede añadirse a los componentes de aglutinante líquidos en una única etapa para formar la suspensión. El uso de estas combinaciones previas simplifica la preparación en suspensión al tiempo que permite un control adicional por parte del usuario sobre la capa superficial alfa, tal como cuando se combinan previamente circonia, itria y adyuvante de sinterización para minimizar los costes al tiempo que todavía se mantiene un nivel aceptablemente bajo de capa superficial alfa.

Las formulaciones en suspensión que emplean soles cargados positivamente se exponen en los ejemplos 1-6 presentados a continuación.

Pueden emplearse soles de sílice cargados negativamente o neutros para formar suspensiones estables útiles para elaborar coquillas de colada de metales reactivos. Se ha encontrado que tales suspensiones permanecen estables en un intervalo de pH de 8 a 9 sin tendencias al envejecimiento significativas. Los ejemplos de sílices coloidales cargadas negativamente disponibles comercialmente útiles en la formación de un sol con la adición de agua destilada incluyen Bindzil 830 disponible de Eka Chemical. Adicionalmente, una sílice neutra disponible comercialmente útil es Bindzil DP-5110 también está disponible de Eka Chemical.

Las suspensiones que emplean soles de sílice cargados negativamente o neutros, incluyen, además de una cantidad mayor de material refractario tal como se describió anteriormente, un polímero orgánico. En este caso, sin embargo, el polímero orgánico puede incluir látex, poli(alcohol vinílico), hidroxipropilcelulosa y emulsiones de polímero a base de estireno, butadieno, acrílicos y vinilos, entre otros polímeros y copolímeros. Para los soles/las suspensiones cargados negativamente o neutros, el contenido en polímero orgánico puede ser mayor que para los soles cargados positivamente. A este respecto, el componente de polímero orgánico puede ser de hasta el 3,0% en una base en peso seco.

- Para convertir la suspensión en más resistente a la redisolución, se añade uno de diversos agentes de reticulación orgánicos disponibles comercialmente a la suspensión a base de sol cargado negativamente o neutro para que reaccione con el polímero y el aglutinante. Junto con los aditivos de suspensión anteriores, generalmente se requieren de nuevo tensioactivos para potenciar la "humectación" de modelos de cera usados en el proceso, y pueden usarse pequeñas cantidades de un agente antiespumante, si es necesario. Debe indicarse que aunque generalmente se usan adiciones de ácidos orgánicos débiles para potenciar la estabilidad de las suspensiones de sol positivo, no deben emplearse tales aditivos de ácido con los sistemas cargados negativamente o neutros ya que esto podría conducir a una gelificación del aglutinante o a un envejecimiento acelerado.
- De nuevo, puede añadirse una cantidad menor de un óxido refractario muy fino, por ejemplo circonia, etc., para potenciar la resistencia después de calcinado de la capa de recubrimiento y para evitar cualquier posible erosión superficial durante el proceso de colada. También podrían usarse otros óxidos de este tipo, por ejemplo, alúmina. Estos óxidos reaccionan con el componente refractario, particularmente refractarios que incluyen itria, durante el proceso de sinterización del molde, que se produce antes de la colada.
- Formaciones en suspensión que emplean soles cargados negativamente o neutros se exponen en los ejemplos 9-14 presentados a continuación.
- Tras el secado de la capa de imprimación durante varias horas, se aplica una suspensión secundaria o intermedia. Puede usarse cualquier suspensión refractaria estable a altas temperaturas adecuada que se encuentre en la bibliografía publicada. El sistema de aglutinante de la suspensión secundaria o intermedia puede ser o bien a base de alcohol, por ejemplo, silicato de etilo, o bien a base de agua, tal como sílice coloidal u otros aglutinantes inorgánicos. Si se usa un sistema intermedio de sílice coloidal, pueden usarse adiciones de uno de los agentes de reticulación descritos anteriormente para impedir adicionalmente cualquier disolución de la suspensión de recubrimiento de imprimación. En este caso, también pueden usarse agentes de reticulación inorgánicos tales como carbonato de amonio y circonio para limitar el reblandecimiento del/de los recubrimiento(s) de imprimación durante el proceso de inmersión. Cantidades preferidas de tales agentes de reticulación o de insolubilización están entre el 0,1 y el 0,5% en peso. Pueden aplicarse una o más capas intermedias según se desee y se estucarían con un grano refractario estable adecuado similar al usado en la capa de itria primaria.
- Formulaciones en suspensión intermedias adecuadas útiles con suspensiones de imprimación descritas en el presente documento se exponen en los ejemplos 15 y 16.
- Después se aplican varias capas de suspensión de acabado. Estas capas consisten en cualquier sistema adecuado común para la industria de la fundición de precisión y se usan para construir principalmente el grosor del molde y contribuir a la resistencia necesaria para resistir a los rigores de la eliminación de la cera del molde. Estas capas se estucan habitualmente con grano refractario de mayor tamaño que los recubrimientos primarios e intermedios. Los granos refractarios útiles para estucar las composiciones en suspensión descritas anteriormente pueden tener una arenilla de entre 20 y 70, por ejemplo. Los estucos refractarios adecuados incluyen itria, alúmina, circonia, mullita, aluminosilicato, óxidos metálicos de tierras raras y mezclas de los mismos a modo de ejemplo no limitativo.
- Tras haberse completado el proceso de construcción del molde, normalmente se usa un ciclo de secado final para garantizar que se desarrolla la resistencia diseñada completa del molde antes de la retirada del modelo de cera. Después se elimina la cera del molde usando cualquiera de los métodos usados comúnmente en la industria, preferiblemente eliminación de cera por autoclave o llamarada. Estos métodos son de conocimiento común y se han usado en toda la industria durante muchos años. El molde al que se le ha eliminado la cera se inspecciona después y se repara si es necesario. Cualquier grieta que sea evidente se cubre con un cemento refractario adecuado y se aplica una suspensión para inmersión de sellado a la zona reparada. Después se calcina el molde hasta una temperatura de entre aproximadamente 1600 y 2200°F y se mantiene durante de 2 a 4 horas para desarrollar resistencia después de calcinado en el molde para resistir los estreses de la colada. El calcinado también ayuda a desarrollar completamente la resistencia en el recubrimiento de itria de imprimación novedoso a través de la sinterización de la sílice, el adyuvante de sinterización y la harina de itria produciendo una superficie suave, no polvorienta que reaccionará sólo mínimamente con el metal reactivo durante y después del proceso de colada.
- El llenado del molde se realiza en condiciones de vacío, usando cualquiera de los procesos de colada de metal reactivo usados convencionalmente. El molde, tal como se describió anteriormente, puede precalentarse a cualquier temperatura hasta 2200°F. o menos, incluso a temperatura ambiente, dependiendo de la configuración de molde y pieza y la aleación usada. Como se esperaría, temperaturas de precalentamiento de molde menores producirán menos reacción de metal/molde y, en el caso de colada de aleación de titanio, menos capa superficial alfa, una capa frágil rica en oxígeno, que debe retirarse antes de poner en servicio la pieza colada.
- La pieza colada, una vez enfriada, se retira después del molde mediante cualquier método convencional y se limpia y se mecaniza según se requiera para cumplir con las especificaciones del usuario final.
- Los siguientes ejemplos se proporcionan para describir adicionalmente la presente invención y no se pretende que sean limitativos.

Ejemplo 1: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Bluonic (PB9430+)	7,80
Agua destilada	4,00
Poli(alcohol vinílico) (Celvol 08-125)	12,30
Ácido glicólico	0,50
Insolubilizador/agente de reticulación (Curesan 200)	0,20
Circonia (MEI calidad MS-2)	1,80
Itria fundida (UCM -325 de malla)	75,60
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas / 100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas / 100 g de suspensión

- 5 Los componentes se añaden y se mezclan en el orden mostrado anteriormente. Preferiblemente se usa un mezclador de alto cizallamiento para dispersar apropiadamente los componentes para conseguir los resultados deseados. Tras la preparación inicial, la suspensión se mantiene agitando lentamente hasta que se observa una estabilidad inicial en la viscosidad. El usuario puede usar adiciones menores de agua destilada y ácido glicólico para ajustar la viscosidad a la deseada. Tras el ajuste final, se encontró que la suspensión era estable durante varias semanas si se mantenía bajo agitación en condiciones cerradas. Si se mantiene en un recipiente abierto, tienen que realizarse adiciones periódicas de agua destilada a la suspensión para tener en cuenta la evaporación para mantenerla a la viscosidad deseada.
- 10

Ejemplo 2: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria

15

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Bluonic PB9430+)	7,64
Agua destilada	13,90
Ácido glicólico	0,25
Circonia (MEI calidad MS-2)	2,08
Itria fundida (UCM -325 de malla)	76,38
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas / 100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas / 100 g de suspensión

Los componentes se añaden y se mezclan en el orden mostrado. No se usa ningún agente de reticulación en este caso y esta suspensión se recomienda sólo para su uso con suspensión intermedia orgánica, es decir de silicato de etilo.

- 20

Ejemplo 3: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Wesol P)	7,63
Agua destilada	3,91
Poli(alcohol vinílico) (Celvol 08-125)	12,04
Ácido glicólico	0,50
Insolubilizador/agente de reticulación (Bercet 2040)	0,20
Circonia (MEI MS-2)	1,76
Itria fundida (UCM -325 de malla)	73,98
Tensioactivo (PS 9400)	5 gotas / 100 g de suspensión
Antiespumante (AF 9450)	2 gotas / 100 g de suspensión

- 25 La suspensión se mezcla como en los ejemplos 1 y 2. Esta suspensión utiliza un sol de sílice positivo (Wesbond P) y un insolubilizador, Berset 2040, un material a base de glixol para convertir la suspensión en insoluble tras el secado.

Ejemplo 4: Aglutinante premezclado

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Bluonic PB9430+)	31,3
Poli(alcohol vinílico) (Celvol 08-125) (disolución en agua al 7,5%)	49,4
Insolubilizador/agente de reticulación (Curesan 200)	1,1
Ácido glicólico	2,0

Agua destilada 16,1

Estos componentes se mezclan vigorosamente hasta su homogeneidad y después se almacenan en un recipiente cubierto a temperatura ambiente hasta su uso.

5 Ejemplo 5: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria (elaborada con aglutinante premezclado)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Aglutinante premezclado (del ejemplo 4)	22,0
Circonia (MEI MS-2)	1,7
Itria fundida (UCM -325)	76,7
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión

Esta suspensión es similar a otras en los ejemplos anteriores, pero se elabora usando el aglutinante premezclado del ejemplo 4.

10

Ejemplo 6: Suspensión de recubrimiento de imprimación de circonia (elaborada con aglutinante premezclado)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Aglutinante premezclado (del ejemplo 4)	20,0
Circonia estabilizada con calcio fundido (UCM circonia estabilizada con Ca -325)	80,0
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión

15

Esta suspensión se elabora usando el aglutinante premezclado del ejemplo 4, y es útil para la preparación de moldes para colar formas de titanio más pequeñas, en las que no se produce un aporte de calor intenso, dando como resultado una capa superficial alfa aceptable. Merece la pena observar que muchos sistemas de molde de circonia usados actualmente utilizan aglutinantes a base de amoniaco inadmisibles ya que su olor es indeseable.

20

Aunque se considera generalmente que la imprimación de itria es el sistema de recubrimiento de imprimación menos reactivos y más preferido, particularmente para colar aleaciones de titanio, también son posibles otros sistemas de recubrimiento de imprimación que utilizan la misma tecnología de aglutinante que se enseña en esta invención. El ejemplo 6 muestra un sistema de imprimación que utiliza una harina de circonia estabilizada con calcio (cal) fundido. A veces se usan imprimaciones que utilizan circonia para colar titanio, particularmente cuando se desea un sistema de bajo coste, habitualmente para piezas más pequeñas o menos críticas tales como palos de golf. Las imprimaciones de circonia del estado de la técnica actuales utilizan generalmente o bien acetato de circonio o bien carbonato de amonio y circonio como aglutinante de base. Los aglutinantes de acetato de circonio son deficientes porque estos recubrimientos son generalmente algo solubles en agua, o suficientemente sensibles al contacto con agua de modo que es necesario emplear etapas adicionales para convertir el recubrimiento en insoluble o quizás eliminar totalmente la eliminación de cera por autoclave. La eliminación de cera por autoclave puede facilitarse mediante el uso de carbonato de amonio y circonio como aglutinante de base, pero esto es inadmisibles por motivos de salud y de seguridad debido al fuerte olor del amoniaco y a la toxicidad inherente asociada con el uso de carbonato de amonio y circonio. La tecnología de aglutinante que se enseña en esta invención supera ambas de estas deficiencias, ya que prácticamente no hay nada de olor ni de toxicidad asociados con el uso del sol positivo (Bluonic PB-9430) tal como se muestra en el ejemplo 4. Otros numerosos materiales refractarios tales como alúmina fundida o tabular, mullita, diversos silicatos de alúmina, circón, sílice fundida y otros diversos refractarios disponibles comercialmente también son compatibles con este aglutinante y pueden emplearse en suspensiones de imprimación o de acabado según se desee dependiendo del tipo de aleación que esté colándose y/o de consideraciones económicas.

40

Ejemplo 7: Suspensión acuosa de reticulación intermedia

Contiene un agente insolubilizante de reticulación que también actúa como aglutinante inorgánico para su uso con las suspensiones de itria de esta invención.

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Carbonato de amonio y circonio	18,0
Alúmina tabular (-325 de malla)	82,0

45

Esta suspensión no provocará ningún reblandecimiento de la suspensión de imprimación de itria ya que el carbonato de amonio y circonio (AZC) sirve para un propósito doble como aglutinante inorgánico y como insolubilizador de reticulación para cualquiera de los ejemplos anteriores 1, 2 y 3.

50 Ejemplo 8: Suspensión acuosa insolubilizante intermedia

Esta suspensión contiene un agente insolubilizante de reticulación orgánico para eliminar cualquier tendencia de las suspensiones de itria de los ejemplos 1, 2 y 3 a redisolverse durante el proceso de inmersión.

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sol de sílice coloidal (Bindzil 830)	18,0
Alúmina tabular (-325 de malla)	81,8
Insolubilizador/agente de reticulación (Curesan 200)	0,2
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas / 100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas / 100 g de suspensión

5 Esta suspensión utiliza un sol de sílice coloidal cargado negativamente más convencional como aglutinante primario.

Ejemplo 9: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria (sol negativo)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Bindzil 830)	7,28
Agua destilada	11,11
Poli(alcohol vinílico) (Celvol 08-125)	3,43
Curesan 200	0,20
Circonia (MEI calidad MS-2)	1,38
Itria fundida (UCM -325 de malla)	76,60
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión

10 Los componentes se añaden y se mezclan en el orden mostrado.

Ejemplo 10: Aglutinante premezclado (sol negativo)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Bindzil 830)	40,00
Agua destilada	40,00
Poli(alcohol vinílico) (Celvol 08-125)	18,90
Curesan 200	1,10

15 Estos componentes se mezclan vigorosamente hasta su homogeneidad y después se almacenan en un recipiente cubierto a temperatura ambiente hasta su uso

Ejemplo 11: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria (con aglutinante premezclado del ejemplo 10)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Aglutinante premezclado (del ejemplo 10)	18,18
Agua destilada	3,83
Circonia (MEI MS-2)	1,38
Itria fundida (UCM -325)	76,60
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión

Esta suspensión es similar a otras en los ejemplos anteriores, pero se elabora usando el aglutinante premezclado del ejemplo 10.

25 Ejemplo 12: Suspensión de recubrimiento de imprimación de circonia (con aglutinante premezclado del ejemplo 10)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Aglutinante premezclado (del ejemplo 10)	14,11
Agua destilada	3,53
Circonia estabilizada con calcio fundido (UCM circonia estabilizada con Ca -325)	82,36
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión

Esta suspensión es similar a otras en los ejemplos anteriores, pero se elabora usando el aglutinante premezclado del ejemplo 10.

30

Ejemplo 13: Suspensión de recubrimiento de imprimación de circonia + itria (con aglutinante premezclado del ejemplo 10)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Aglutinante premezclado (del ejemplo 10)	15,90
Agua destilada	3,89
Circonia estabilizada con calcio fundido (UCM circonia estabilizada con Ca -325)	40,11
Itria fundida (UCM -325)	40,10
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión.
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión

- 5 Esta suspensión es similar a otras en los ejemplos anteriores, pero se elabora usando el aglutinante premezclado del ejemplo 10.

Ejemplo 14: Suspensión de recubrimiento de imprimación de itria (sol con carga neutra)

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sílice coloidal (Bindzil DP-5110)	7,50
Agua destilada	10,89
Poli(alcohol vinílico) (Celvol 08-125)	3,43
Curesan 200	0,20
Circonia (MEI calidad MS-2)	1,40
Itria fundida (UCM -325 de malla)	76,58
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión
Antiespumante (Buntrock af-2004)	2 gotas/100 g de suspensión

- 10 Los componentes se añaden y se mezclan en el orden mostrado. Esta suspensión utiliza un aglutinante de sílice coloidal con una carga neutra. Debe almacenarse en un recipiente cerrado cuando no se usa.

- 15 Las suspensiones de la presente invención tras la inmersión, el estucado y el secado se procesan después en capas de coquilla sucesivas, en primer lugar con uno o más recubrimientos intermedios y después cualquier sistema de coquilla de acabado típico. La suspensión intermedia, que se recomienda para su uso con estas e imprimaciones similares, se formula para minimizar la redisolución de los recubrimientos de imprimación secados durante el proceso de inmersión. La suspensión intermedia contiene, junto con un aglutinante de sílice coloidal de sol negativo, un porcentaje de polímero soluble para resistencia en verde y agente de reticulación (tal como en el recubrimiento de imprimación también) para endurecer adicionalmente el recubrimiento de imprimación e impedir la disolución de la unión en verde de polímero orgánico.

A continuación se muestran dos ejemplos de suspensiones a base de alúmina intermedias.

25 Ejemplo 15: Suspensión acuosa de reticulación intermedia

Contiene un agente insolubilizante de reticulación que también actúa como aglutinante inorgánico para su uso con las suspensiones de itria de esta invención.

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Carbonato de amonio y circonio	18,0
Alúmina tabular (-325 de malla)	82,0

- 30 Esta suspensión no provocará ningún reblandecimiento de la suspensión de imprimación de itria ya que el carbonato de amonio y circonio (AZC) sirve para un propósito doble como aglutinante inorgánico y como insolubilizador de reticulación para cualquiera de los ejemplos anteriores 1, 2 y 3.

35 Ejemplo 16: Suspensión acuosa insolubilizante intermedia

Esta suspensión contiene un agente insolubilizante de reticulación orgánico para eliminar cualquier tendencia de las suspensiones de itria de los ejemplos 1, 2 y 3 a redisolverse durante el proceso de inmersión.

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Sol de sílice coloidal (Bindzil 830)	16,3
Agua destilada	7,0
Celvol 08-125	2,3
Insolubilizador/agente de reticulación (Curesan 200)	0,2
Alúmina tabular (-325 de malla)	81,8

ES 2 626 274 T3

Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión.
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	2 gotas/100 g de suspensión.

Ejemplo 17: Suspensión acuosa insolubilizante intermedia (con aglutinante premezclado del ejemplo 10)

5 Esta suspensión contiene un agente insolubilizante de reticulación para eliminar cualquier tendencia de las suspensiones de itria de los ejemplos 1, 2 y 3 a redisolverse durante el proceso de inmersión.

<u>Material</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Aglutinante premezclado del ejemplo 10)	28,0
Alúmina tabular (-325 de malla)	72,0
Tensioactivo (Buntrock PS 9400)	5 gotas/100 g de suspensión.
Antiespumante (Buntrock AF 9450)	5 gotas/100 g de suspensión.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición en suspensión para formar moldes de fundición de precisión, caracterizada porque comprende:
- 5 un refractario que incluye uno o más materiales seleccionados de itria, circonia y óxidos metálicos de tierras raras;
una sílice coloidal cargada negativamente o neutra;
un polímero orgánico soluble;
- 10 un agente de reticulación;
agua; y
- 15 opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en adyuvantes de sinterización, tensioactivos, agentes antiespumantes y agentes de ajuste de pH,
en la que el agente de reticulación está presente en una cantidad de hasta el 1,0% en peso y se selecciona de dialdehídos de glioxal y resinas de poliamida-epiclorhidrina.
- 20 2.- Una composición en suspensión según la reivindicación 1, en la que el agente de reticulación comprende una resina de poliamida-epiclorhidrina.
- 25 3.- Una composición en suspensión según la reivindicación 1, en la que el polímero orgánico soluble está presente en una cantidad de hasta el 3,0% en peso en una base en peso seco.
- 4.- Una composición en suspensión según la reivindicación 3, en la que el polímero orgánico soluble comprende poli(alcohol vinílico).
- 30 5.- Una composición en suspensión según la reivindicación 4, en la que el poli(alcohol vinílico) está hidrolizado al menos al 85%.
- 6.- Una composición en suspensión según la reivindicación 3, que comprende un adyuvante de sinterización en forma de un refractario molido que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 2,0 μ .
- 35 7.- Una composición en suspensión según la reivindicación 5, que comprende adyuvante de sinterización presente en una cantidad del 0,1% en peso al 3,0% en peso.
- 40 8.- Una composición en suspensión según la reivindicación 1, en la que el refractario consiste esencialmente en itria fundida, itria sinterizada, circonia fundida, circonato de calcio fundido, Er_2O_3 , Sc_2O_3 , Pr_2O_3 , La_2O_3 o mezclas de los mismos.
- 9.- Una composición en suspensión según la reivindicación 1, en la que el refractario comprende itria fundida, itria sinterizada o circonia fundida.
- 45 10.- Un método para elaborar la suspensión según la reivindicación 6, que comprende premezclar material refractario y adyuvante de sinterización, y añadir la premezcla a la suspensión.