PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
284 147

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **51-95**

(22) Přihlášeno: **11. 05. 94**

(30) Právo přednosti:
17. 05. 93 DE 93/9307468

(40) Zveřejněno: **14. 06. 95**
(Věstník č. 6/95)

(47) Uděleno: **25. 06. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(86) PCT číslo: **PCT/DE94/00555**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/26440**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[6]:
B 22 C 3/00
B 22 C 9/18

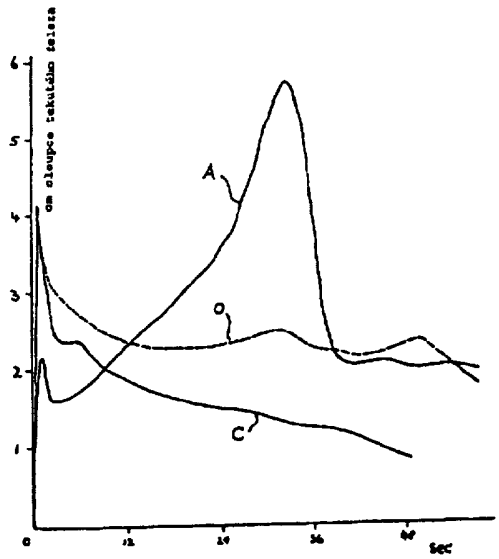
(73) Majitel patentu:
HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GMBH, Düsseldorg-Heerdt, DE;

(72) Původce vynálezu:
Bartsch Dietmar, Laatzen, DE;
Seeger Klaus, Hannover, DE;
Kaiser Hans-Dieter, Burgdorf, DE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel dr., Národní tř. 32, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:
Šlichta pro vytváření nátěrů forem

(57) Anotace:
Šlichta pro vytváření nátěrů slévárenských forem má jako základní účelovou složku jemnozrnné žárovzdorné až vysoce žárovzdorné anorganické materiály a je charakteristická obsahem anorganických dutých kuliček v hmotnostním množství 1 až 40 %, vztaženo na celkové množství připravené šlichty. Šlichta obsahuje popřípadě přídavný podíl anorganických a/nebo organických vláken v hmotnostním množství od 0,1 do 10 %, vztaženo na celkové množství připravené šlichty. Duté kuličky jsou naplněny inertním plynem a jsou vytvořeny z křemičitanů, zejména křemičitanu hliníku, vápníku, hořčíku a/nebo zirkonu, z oxidů, zejména z oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, magnezitu, mulitu, chromitu, oxidu zirkoničitého a/nebo oxidu titanatého; z boridů, karbidů a nitridů, zejména z karbidu křemičitého, karbidu titaničitého, boridu titanu, nitridu boritého a/nebo karbidu boru; z uhlíku, skla nebo kovů, nebo jsou tvořeny směsí dutých kuliček z těchto materiálů. Anorganická vlákna jsou vytvořena z křemičitanu hlinitého, oxidu hlinitého, oxidu zirkoničitého, oxidu titanatého, uhlíku, karbidu křemičitého, karbidu titaničitého, boridu titanu, nitridu boritého, karbidu boru, skla, čediče nebo minerální vlny, popřípadě ze směsi vláken z těchto materiálů a organická vlákna jsou vytvořena z celulózy, nylonu, polyetylenu, vinylacetátu nebo polyesteru nebo ze směsi vláken z těchto materiálů.



CZ 284 147 B6

Šlichta pro vytváření nátěrů forem

Oblast techniky

Vynález se týká šlichty nebo obecně nátěrové hmoty, která je použitelná ve slévárenské technice pro nanášení na díly slévárenských forem, například na formy, jádra a modely.

Dosavadní stav techniky

Použitelnými šlichtami jsou suspenze jednozrnných žárovzdorných až vysoce žárovzdorných anorganických materiálů v nosné kapalině, které se potom nanášejí podle konkrétního případu použití natírání, stříkáním, poléváním nebo ponořováním na příslušné díly formy, které se potom suší, aby se vytvořil na těchto formových dílech požadovaný povlak.

Jemnozrnné žárovzdorné až vysoce žárovzdorné anorganické materiály jsou rozhodující složkou šlicht, jejichž složení musí být přizpůsobováno konkrétnímu použití šlichty a příslušným odlévacím podmínkám. Tyto materiály jsou nazývány „základní materiály“ a při přípravě šlicht se suspendují pomocí suspenzních činidel v nosné kapalině. V této nosné kapalině jsou dále rozpuštěna pojiva, která slouží k upevnění části základního materiálu na povrchové ploše formových částí po odstranění kapaliny. V případě potřeby mohou být přidávána také smáčedla, odpěňovadla a baktericidní přísady.

Typickými příklady takových základních látek jsou (ve formě samostatné složky nebo ve formě směsi takových složek minerální oxidy, například korund, magnezit, mullit, oxid křemičitý, chromid a také silikáty, například křemičitan zirkonu, olivín, šamot a kromě toho také koks a grafit. Jako suspendační činidla jsou použita povrstvovací křemičitany nebo deriváty celulózy, které jsou schopny pohlcovat vodu. Nosnou kapalinou může být voda nebo rozpouštědlo, například lehký benzin, metanol, etanol, izopropanol nebo izobutanol, přičemž jako pojiva přicházejí v úvahu škrobové deriváty, například dextrin, deriváty ligninu, zejména ligninsulfonáty, přírodní a syntetické pryskyřice nebo plasty, jako polyvinylalkohol PVA, přičemž pojiva se volí s přihlédnutím k jejich rozpustnosti v nosných kapalinách.

Šlichty mají ve slévárenské technice plnit následující úkoly:

1. zlepšovat kvalitu formovací plochy z hlediska její hladkosti;

2. umožnit čisté oddělení odlitého kovu od dílů formy;

3. zamezovat vzniku povrchových vad, například plynových bublin, listových žeber, zálupů, penetrací nebo zrudnění;

4. ovlivňovat okrajové oblasti odlitků metalurgicky účinnými látkami.

Úkoly 1 a 2 mohou být zpravidla dobře splněny kombinací různých vhodných základních materiálů a úkol 4 představuje jen okrajovou oblast, protože metalurgicky účinné šlichty například se sírou se používají jen částečně. Úkol 3 však zůstává až do současné doby nedořešený a je významný zejména z ekonomického hlediska.

Úkol 3 má v současnosti a bude mít zejména v budoucnosti stále větší význam, protože všechny pískové formy a jádra, pojené pojivem na bázi pryskyřic, se v důsledku roztavování písku trhají a tavenina potom může pronikat do formy nebo jádra. Odstraňování takto vzniklých povrchových vad odlitků je velmi obtížné a náročné na pracovní čas.

Byli již vyvinuty a použity nátěrové materiály pro vytváření povlakových vrstev na dílech forem, které mají tyto nevýhody odstranit a které jsou popsány například v článku J. Levelinka v časopise Gießerei, ročník 66, 1979, str. 456-458, a také v práci D. Bartsche, Report of Technical Forum, přednesené na 58. světovém slévárenském kongresu v Krakově v roce 1991.

Účinnost takových povlakových materiálů spočívá v tom, že se jako základních materiálů použije destičkovitých forem kaolinitu, pyrofilitu, talku a slídy, který se při působení tahového napětí mohou lépe deformovat. Kromě toho jsou v těchto případech minimální látky vzájemně kombinovány tak, že jsou schopny vytvářet dočasně zmekčené fáze, což rovněž napomáhá ke zvýšení deformovatelnosti naneseného povlaku.

Za nevýhodné se u tohoto řešení pokládá skutečnost, že povlak, vytvořený z tohoto materiálu, má velmi hustou strukturu a v důsledku toho velmi nízkou propustnost pro plyny, vznikající při tepelném rozkladu pojiva ve formovací směsi. Z toho vyplývá, že forma a/nebo její jádro jsou vystaveny vysokému tlaku plynů, který při překročení hodnot metalostatického protitlaku vede k varu odlévaného kovu a k tvorbě bublin. Zvýšením tlaku se mohou také odloupnout části povlaku, které se potom nacházejí v odlitku ve formě vmětků.

Vynálezem má být nalezeno složení šlichty, které by odstraňovalo uvedené nedostatky a umožňovalo při stejně výhodných odlévacích podmínkách vytváření nátěrů a povlaků, majících vysokou prodyšnost.

Podstata vynálezu

Tento úkol je splněn u šlichty podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že šlichta obsahuje případně k jemnozrnnému nebo destičkovitému základním materiálu ještě podíl anorganických dutých kuliček v hmotnostním množství 1 až 40 %, vztaženo na množství šlichty připravené k použití.

Pod pojmem „anorganické duté kuličky" se rozumí malé duté kuličky naplněné plynem, mající průměr řádově od 5 do 500 μm, jejichž skořepina je vytvořena z křemičitanů, zejména z hliníkových, vápníkových. hořčíkových a/nebo zirkonových křemičitanů, z oxidů, například z oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, magnezitu, mulitu, chromitu, oxidů zirkonu a/nebo titanu; z boridů, karbidů a nitridů, například karbidu křemičitého, karbidu titaničitého, diboridu titanu, nitridu boritého a/nebo tetraboridu uhlíku; z uhlíku, skla, nebo také například z kovů, jako je měď, přičemž plynová náplň je tvořena zpravidla směsí inertních plynů, obsahujících například 70 % oxidu uhličitého a 30 % dusíku N_2. Tyto duté kuličky byly vyvinuty zejména v poslední době a nacházejí své uplatnění zejména jako vylehčovací plniva plastů.

Při velmi vysokém obsahu dutých kuliček ve šlichtě může za určitých okolností docházet ke snížení pevnosti vytvořené povlakové vrstvy. Aby se předešlo těmto důsledkům, je podle dalšího řešení vynálezu navrženo, aby se do šlichty přidalo malé množství tenkých a krátkých vláken. V tomto výhodném provedení se jedná zejména o vlákna s průměrem od 1 do 30 μm, zejména od 3 do 10 μm, a o délce od 10 do 5000 μm, zejména od 100 do 500 μm, přičemž anorganická vlákna mohou být vytvořena z aluminosilikátu, oxidu zirkoničitého, oxidu hlinitého, oxidu titanitého, uhlíku, karbidu křemičitého, karbidu titaničitého, boridu titanu, nitridu boritého, tetraboridu uhlíku, skla, čediče a minerální vlny, popřípadě je možno použít i vláken z organických materiálů. Z těchto organických materiálů přicházejí v úvahu syntetická vlákna všeho druhu, nebo také přírodní vlákna, například celulózová vlákna.

Ze spisu DE-C 35 25 847 a DE-C 42 03 904 je známo přidávat do šlichty vlákna, aby se dosáhlo zkrácení časového intervalu, potřebného pro sušení, a současně se zamezilo tvorbě trhlinek při dosažení zvýšení ohybové pevnosti povlaku, naneseného na jednotlivé díly formy, přičemž u řešení podle DE-C 42 03 904 je možno dosáhnout při použití organických vláken také zvýšené prodyšnosti.

Vlákna však mají ve srovnání s dutými kuličkami podstatnou nevýhodu, spočívají v tom, že jejich vpravování do šlichty je spojeno s problémy a že také zpracovatelnost takových šlicht je zhoršená. Při vpravování vláken do šlichty jsou nutné poměrně velké síly, které by zajistily rovnoměrné rozptýlení vláken, protože vlákna mají sklon k vytváření shluků a klubek. Kromě toho není možno při přidání vláken do směsi dosáhnout hladkého nanášení šlichty, protože například při natírání jsou vlákna strhávána štětinami štětce. Z tohoto důvodu se do směsi podle vynálezu přidává jen malé množství vláken, a to ještě jen v těch případech, kdy není možno žádnými jinými opatřeními dosáhnout potřebné pevnosti nanášeného povlaku.

Bylo zjištěno, že je možno dosáhnout podstatného zlepšení propustnosti nanesené povlakové vrstvy bez nepříznivého ovlivnění potřebných vlastností pro slévárenské technologie, jestliže šlichta obsahuje určitý podíl dutých kuličkových tělísek, ke kterým je přidán menší podíl vláken. Tím je možno odstranit nedostatky povlaků, uvedené v předchozí části popisu, aniž by se současně objevily jiné nevýhody. Duté kuličky je možno díky jejich tělesnému vytvoření snadno vpravovat do šlichty, přičemž zpracovatelnost takových šlicht odpovídá současným nátěrovým materiálům pro formy, přičemž u nanesených povlaků ze šlichty podle vynálezu bylo zjištěno zkrácení doby sušení.

Tyto účinky přidání dutých kuliček do směsi jsou zcela neočekávané a ze zkušeností s dosavadními použitími těchto dutých kuliček nebylo možno tento výsledek předpokládat, přičemž u šlicht podle vynálezu se neuplatňuje jako primární vlastnost dutých kuliček jejich vylehčovací schopnost jako vylehčovacího plniva. Duté malé kuličky jsou také účinné z mnoha dalších různých hledisek. Pomocí těchto malých dutých kuliček se odstranilo těsné uspořádání částic základního materiálu v povlakové vrstvě, které bylo základní příčinou nízké propustnosti povlaku pro plyny, a tím se dosahuje zlepšení prodyšnosti pro plyny. Jak bude v další části popisu patrno z uvedených příkladů, má šlichta podle vynálezu ve vysušeném, ale ještě nezalitém stavu podstatně zvýšenou prodyšnost v porovnání se šlichtou bez dutých kuliček, ale s jiným stejným složením.

Na počátku licího procesu působení duté kuličky, obsažené v povlaku propouštějícím plyny, tepelně izolačním účinkem, kterým je zpomalováno pronikání tepla povlakovou vrstvou do materiálu formy. V dalším průběhu odlévacího procesu se duté kuličky taví teplem odlévaného kovu a/nebo se drtí tlakem odlévacího materiálu, takže v povlakové vrstvě se vytváří velký počet mikroskopických porušených míst, které dodávají povlakové vrstvě velmi dobrou propustnost pro vlny, aniž by těmito porušenými místy mohla pronikat odlévaná tavenina.

Výhodný vedlejší účinek tavení a/nebo drcení dutých kuliček spočívá navíc v tom, že se uvolňuje inertní obsah kuliček tvořených inertními plyny, který přebírá ochrannou funkci, kterou se chrání povrchová plocha kovu proti oxidaci.

Vynález má univerzální použití u všech druhů šlicht a zejména velký význam má u takových šlicht, které obsahují základní materiály v destičkové formě a v současné době je při praktickém použití takových šlicht prakticky nepostradatelný. Výhody šlichty podle vynálezu se však uplatňují také v jiných konkrétních případech, protože také nátěrové materiály, jejichž základními složkami jsou jemně zrnité látky, mohou vytvářet hutnou strikturu povlakové vrstvy, protože zrna tohoto základního materiálu mají většinou tvar s vystupujícími rohy nebo střepinový, popřípadě úlomkový tvar.

Vcelku lze říci, že vynález je vytvořena šlichta, která je vhodná pro všechny případy použití a zajišťuje svým obsahem vláken a dutých kuliček nebo jen samotných dutých kuličem prodyšnost pro plyny a mechanickou pevnost vytvořeného povlaku, které jsou dokonale přizpůsobeny potřebám slévárenských procesů a kromě toho zajišťuje dobrou zpracovatelnost a umožňuje vytváření hladkých povrchů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad A, B, C, D podle tabulky 1

Byla přivedeny čtyři šlichty s vodou jako záměsovou kapalinou, které měly při jinak stejném materiálovém složení různý obsah dutých kuliček, popřípadě vláken:

	Duté kuličky	Vlákna
šlichta A (porovnávací)	žádné	žádná
šlichta B	10 % hmot.	žádná
šlichta C	5 % hmot.	1 % hmot.
šlichta D	10 % hmot.	1 % hmot.

Příklady E, F, G, podle tabulky 2

Analogicky byly připraveny další tři šlichty s alkoholem jako záměsovou kapalinou:

	Duté kuličky	Vlákna
šlichta E (porovnávací)	žádné	žádná
šlichta F	10 % hmot.	žádná
šlichta G	4 % hmot.	1 % hmot.

Ve všech případech jsou použity duté kuličky z křemičitanu hlinitého, jejichž velikost částic z 80 % leží mezi 250 až 90 μm. Vlákna jsou také vytvořena z křemičitanu hlinitého a nebo střední průměr kolem 3 μm a délkou menší než 3 mm.

Pro zkoušení prodyšnosti byly šlichty A a G naneseny na síta, uložená na nosné konstrukci, a potom se pomocí zkušebního přístroje +Georg Fischer zjišťovala prodyšnost tak, že se protlačoval vzduch o předem stanoveném tlaku jednotlivými vzorky a měřilo se množství vzduchu, které prošlo takto vytvořenými vrstvami za jednotku času.

Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2 ve formě relativních hodnot, vztažených ke šlichtě A jako základní, porovnávací směsi. Z těchto tabulek je zřejmé, že relativní prodyšnost všech šlicht, připravených podle vynálezu, je jasně vyšší než 1, což znamená, že je oproti základní, porovnávací šlichtě podstatně zlepšena. Například při přidání 10 % dutých kuliček z křemičitanu hlinitého (šlichta B) se zvýší prodyšnost povlaku vytvořeného z této šlichty o 280 %. Také vlastnosti ovlivňující zpracovatelnost této šlichty jsou příznivé. Při dalším přidání 1 % keramických vláken (šlichta D) se dosahuje značné pevnosti vrstvy vytvořené z této šlichty a nanesené na jádro s pojivem, tvořeným syntetickou pryskyřicí. Srovnatelné zvýšení prodyšnosti je možno pozorovat také u alkoholových šlicht F a G. Zvýšení prodyšnosti povlakových vrstev ze šlicht podle vynálezu, obsahujících duté kuličky, popřípadě duté kuličky a vláknitý materiál, bylo také pozorováno v průběhu odlévání.

Na připojeném grafu je znázorněna křivka průběhu tlaků plynu u konvenčně vytvořené nánosové vrstvy (šlichta A) na jádru v porovnání s jádrem Q, které není opatřeno povlakovou vrstvou. Porovnávání probíhalo na válcových jádrech pro chlazené formovací rámy, ponořených do roztaveného kovu na bázi železa, majícího teplotu kolem 1430 °C. Tlak plynu vznikající v jádru se měřil v závislosti na době ponoření do taveniny a vynášel se v hodnotách, odpovídajících centimetrům sloupce tekutého kovu na bázi železa. U jádra opatřeného povlakem ze šlichty se vyskytuje po počátečním maximu ještě druhé maximum tlaku plynu v dalším průběhu času, zatímco u jádra bez povlakové vrstvy se vyskytuje jen počáteční maximum a dvě další menší tlaková maxima. Jádro bez povlakové vrstvy má maximální možnou prodyšnost.

Dále je na grafu zobrazena křivka prodyšnosti povlakového materiálu podle vynálezu (šlichta C). Na této křivce je možno pozorovat vysoké počáteční tlakové maximum, zatímco v kritických okamžicích odlévání a tuhnutí odlitého materiálu již nevzniká žádný vysoký tlak vzduchu, takže vady, vyskytující se u známých povlaků, popsané v předchozí části a tvořené zejména bublinkami plynu nebo vmětky v odlitku, se již neobjevují.

Při zhodnocení povrchových ploch odlitků z hlediska požadavků na šlichty, uvedených v bodech 2 a 3, vykazují šlichty podle vynálezu vynikající výsledky. Výhody, plynoucí z použití dutých kuliček, popřípadě dutých kuliček a vláken ve šlichtách, odpovídají příšlušným vlastnostem dutých kuliček pro licí proces.

Tabulka 1: Vodové šlichty s různými podíly dutých kuliček/vláken

Šlichta Složky (podíl v hmotnostních %)	A	B	C	D
voda	50,3	40,3	44,3	38,3
Al-křemičitan	39,0	39,0	39,0	39,0
grafit	4,0	4,0	4,0	4,0
jílové minerály	4,0	4,0	4,0	4,0
oxid železitý	1,0	1,0	1,0	1,0
dextrin	0,65	0,65	0,65	0,65
smáčedlo	0,8	0,8	0,8	0,0
konzervační činidlo	0,25	0,25	0,25	0,25
vlákna	0	0	1	1
duté kuličky	0	10	5	10
	100 %	100 %	100 %	100 %
relativní prodyšnost (vztaženo na šlichtu A)	1	3,8	3,4	5,7

Tabulka 2: Alkoholové šlichty s různými podíly dutých kuliček/vláken

Šlichta Složky (podíly v hmotnostních %)	E	F	G
alkohol	49,5	49,5	49,5
Al-křemičitan	38,4	28,4	33,4
voda	6,2	6,2	6,2
bentonit	3,1	3,1	3,1
oxid železitý	2	2	2
syntetická pryskyřice	0,8	0,8	0,8
vlákna	0	0	1
duté kuličky	0	10	4
	100 %	100 %	100 %
relativní prodyšnost (vztaženo na šlichtu A)	1,2	13,8	6,8

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Šlichta pro vytváření nátěrů forem, jejíž základní účelovou složkou jsou jemnozrnné žárovzdorné až vysoce žárovzdorné anorganické materiály, **vyznačující se tím**, že obsahuje anorganické duté kuličky v hmotnostním množství 1 až 40 %, vztaženo na celkové množství připravené šlichty.

2. Šlichta pro vytváření nátěrů forem podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že duté kuličky jsou vytvořeny z křemičitanů, zejména křemičitanů hliníku, vápníku, hořčíku a/nebo zirkonu; z oxidů, zejména z oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, magnezitu, mullitu, chromitu, oxidu zirkoničitého a/nebo oxidu titanatého; z boridů, karbidů a nitridů, zejména z karbidu křemičitého, karbidu titaničitého, boridu titanu, nitridu boritého a/nebo karbidu boru; z uhlíku, skla nebo kovů, nebo jsou tvořeny směsí dutých kuliček z těchto materiálů.

3. Šlichta pro vytváření nátěrů forem podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že duté kuličky jsou naplněny plynem a mají průměr od 1 do 500 μm, zejména od 60 do 250 μm.

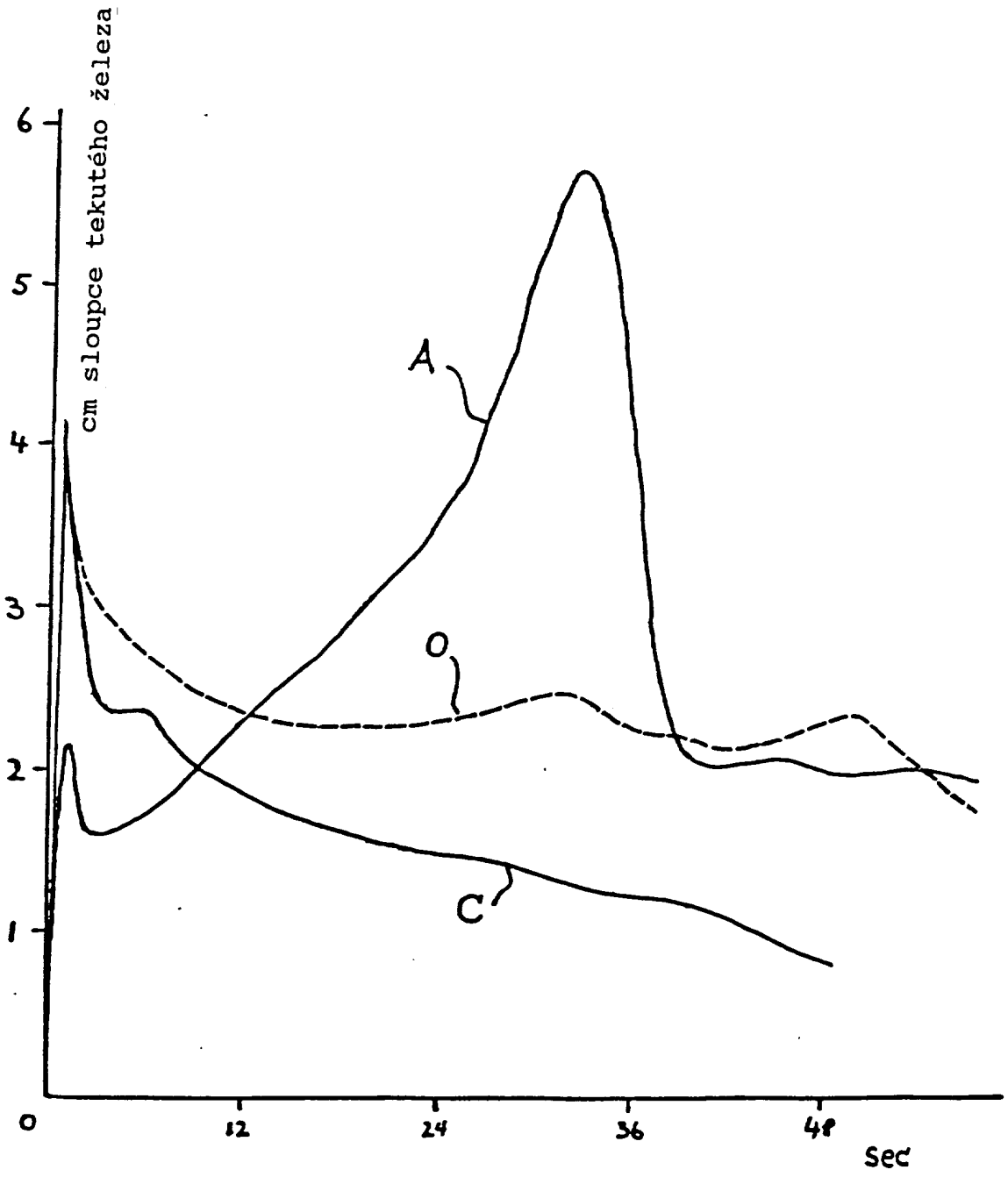
4. Šlichta pro vytváření nátěrů forem podle nejméně jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že obsahuje přídavný podíl anorganických a/nebo organických vláken v hmotnostním množství od 0,1 do 10 %, vztaženo na celkové množství připravené šlichty.

5. Šlichta pro vytváření nátěrů forem podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že anorganická vlákna jsou vytvořena z křemičitanu hlinitého, oxidu hlinitého, oxidu zirkoničitého, oxidu titanatého, uhlíku, karbidu křemičitého, karbidu titaničitého, boridu titanu, nitridu boritého, karbidu boru, skla, čediče nebo minerální vlny, popřípadě ze směsi vláken z těchto materiálů.

6. Šlichta pro vytváření nátěrů forem podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že organickými vlákny jsou celulózová, nylonová, polyetylénová, vinylacetátová nebo polyesterová vlákna nebo směsi těchto vláken.

7. Šlichta pro vytváření nátěrů forem podle nejméně jednoho z nároků 4 až 6, **vyznačující se tím**, že vlákna mají průměr od 1 do 30 μm, zejména od 3 do 10 μm, a délku od 10 do 5000 μm, zejména od 100 do 500 μm.

1 výkres



Průběh tlaku plynu v závislosti na čase
O - nenatřené jádro
A - jádro natřené šlichtou A
C - jádro natřené šlichtou C

Konec dokumentu