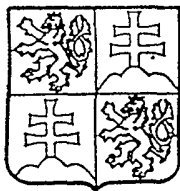


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 045

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵

B 22 C 1/22,
B 22 C 1/20

(21) PV 2648-89. H

(22) Přihlášeno 28 04 89

(40) Zveřejněno 14 03 90

(45) Vydáno 26 09 91

(75)

Autor vynálezu

SEDLÁK JOSEF ing., BRNO,
ADAMOVSKÝ ZDENĚK ing.,
NOVOTNÝ JIŘÍ, PARDUBICE,
ŠEBOR PAVEL prom. chem.,
NOVOTNÝ MILAN,
JEDELSKÝ JOSEF, BRNO

(54)

Slévárenská směs tvrditelná za studena

(57) Směs, tvrditelná kapalnými organickými estery, laktony, karbonáty a nebo parami metylformiátu, vyznačuje se vzestupným náběhem pevnosti, zvýšenou reprodukovatelností, sníženou viskozitou, snadnější regenerovatelností, prodlouženou zpracovatelností a vykazuje vyšší pevnost i povrchovou jakost slévárenských forem a jader, pro jejichž výrobu je určena. Obsahuje na 100 hmot. dílů žáruvzdorného zrnitého materiálu 0,7 až 4 hmot. díly vodného roztoku fenolické pryskyřice o sušině 45 až 65 hmot. %, s molárním poměrem fenol : formaldehydu větším než 1 : 1,8, s obsahem 7 až 17 hmot. % alkalických hydroxidů nebo uhličitánů, s mísitelností větší než 1 : 10 při teplotě 20 °C; dále obsahuje 1 až 20 % hmot. diolů C₂ až C₆, vztaženo na obsah roztoku fenolické pryskyřice.

Vynález se týká slévárenské směsi, tvrditelné za studena organickým tvrdidlem, určené pro výrobu forem a jader.

Znamé a využívané pojivové systémy tvrditelné za studena, založené na fenolformaldehydových pojivech samotných nebo modifikovaných furfurylalkoholem, vytvrzované za přítomnosti silných kyselin anorganických, jako kyselina sírová, nebo organických, nejčastěji sulfokyselin, jako paratoluensulfonová, xylensulfonová, mají nevýhodu v tom, že obsahují síru. V průběhu tepelného rozkladu pojiva v období lití tekutého kovu, tuhnutí a chladnutí odlitků se uvolňuje oxid siřičitý, nepříznivě ovlivňující pracovní prostředí a i životní prostředí exhalacemi do atmosféry. Navíc se projevují nepříznivé účinky u slitin citlivých na obsah síry, jež zabráňuje precipitaci uhlíku v požadované globulární formě a způsobuje vznik nežádoucí lamelární či jiné struktury, podle obsahu síry, i v celém průřezu odlitku. Jiné postupy využívají pro vytvrzování dokonce oxidu siřičitého v plynné fázi. Ten se slučuje s peroxidy přítomnými ve formovací směsi za vzniku kyseliny sírové, vykazující obdobné nevýhody, spojené navíc se zvýšenými riziky bezpečnosti práce v souvislosti s použitím peroxidů a oxidu siřičitého. Modernější postupy využívají vytvrzování směsí za pokojové teploty reakcí mezi silně alkalickým fenolformaldehydovým rezolem a esterem karbonové kyseliny nebo plynným metylformiátem, charakterizovaným molekulovou hmotností 600 až 2000, molárním poměrem hydroxidu draselného : fenolu = 1,2 až 2,6 : 1. Nevýhodou je poměrně nízká pevnost ihned po vytvrzení, nižší stabilita pojiva, a tím časem se měnící vlastnosti, a dále zhoršená regenerovatelnost po odlití. Nevýhodou je také pokles pevnosti až na 80 % počáteční hodnoty v období 2 až 4 hodin po vytvrzení u směsí vytvrzených zplyněným esterem, což vyžaduje odklad kompletace forem s prodlevami ve výrobě. Rovněž další směs obsahující nemodifikované rezoly, např. s poměrem hydroxidu draselného : fenolu = 0,9 : 1, tvrzené butylenglykoldiacetátem nebo s butyrolactonem, příp. v plynné fázi opět metylformiátem, avšak katalyzované hydroxidem sodným nebo vytvrzované propylenkarbonátem, vykazují obdobné nevýhody. Zvýšení pevnosti se dosahuje při použití fenolformaldehydového pojiva modifikovaného směsí glycerinu a polyetylglykolu. Jeden z nejnovějších postupů s vytvrzováním v plynné fázi pomocí acetalů má nevýhodu v oblasti ekologie. Reakční složky se rozpadají na volný formaldehyd. Další nevýhodou je nutnost udržovat zvýšenou teplotu jaderníku v úzkém rozmezí 30 až 35 °C. Spotřeba na ohřev je sice menší než u postupů za tepla, avšak odpadá jedna z hlavních výhod, kterou je jednodušší konstrukce jaderníků a navíc přibývají problémy s řízením teploty v úzkém teplotním rozmezí. V jiných směsích se využívají opět nemodifikované fenolformaldehydové rezoly, lišící se pouze použitím silných alkálií KOH a NaOH ve vhodném poměru. Další možnost představuje postup využívající jako pojiva fenolické pryskyřice rozpustné v alkoholu za přítomnosti hydroxidů nebo kyslíčků vícemocných kovů a alkalických kovů, vody a organických rozpouštědel s vytvrzováním CO₂ za studena. Velkou nevýhodou tohoto systému jsou velmi nízké počáteční pevnosti v tlaku ihned po vytvrzení - nižší než 10 kg.cm⁻².

Uvedené nevýhody odstraňuje slévárenská směs, tvrditelná za studena kapalnými organickými estery, laktony, karbonáty a nebo parami metylformiátu podle vynálezu, obsahující na 100 hmot. dílů žáruvzdorného zrnitého materiálu 0,7 až 4,0 hmot. díly vodného roztoku fenolické pryskyřice o sušině 45 až 65 % hmot., s molárním poměrem fenol : formaldehydu větším než 1 : 1,8, s obsahem 7 až 17 % hmot. alkalických hydroxidů nebo uhlíčitánů a s mísitelností s vodou větší než 1 : 10 při teplotě 20 °C. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs dále obsahuje 1 až 20 % hmot. diolů C₂ až C₆, vztaženo na obsah roztoku fenolické pryskyřice.

Vyšší technický účinek směsí podle vynálezu se projevuje dosažením vyšších pevností, příznivou, a to převážně vzestupnou tendencí náběhu pevnosti, odstraněním počátečního poklesu, zvýšenou reprodukovatelností. Diol nemá funkci rozpouštědla fenolické pryskyřice, s ohledem na přítomnost vody a výbornou rozpustnost použitého typu fenolformaldehydové pryskyřice ve vodě, ani funkci chemicky síťujícího prostředku, jako v případě např. izo-
kyanátu; za nízkých teplot, tj. normálních teplot v rozmezí obvykle 17 až 35 °C nedochází v průběhu vytvrzovacího procesu organickými estery ani k reakci s přítomnou fenolformalde-

CS 272 045 B1

hydovou pryskyřicí, ale k zabudování diolů do mezer polymerní sítě fenolického rezolu při fyzikálním procesu jejího vysrážení z vodného roztoku rozkladem přítomných organických esterů. Toto vyplnění fenolické rozvětvené sítě se projeví tak, jak je uvedeno. Směs dále vykazuje zvýšenou tekutost, projevující se zlepšeným upěchováním jader v důsledku snížení viskozity za přítomnosti modifikující složky. Vysoký obsah přítomných polárních skupin ve směsi ovlivňuje pozitivní zvýšení adheze k žáruvzdorným pískům. Přítomnost diolů a povrchově aktivní látky dále v období termické expozice při chladnutí odlitků způsobuje žádoucí zkrěhnutí obálky pojiva kolem zrn, což se projeví snadnější regenerovatelností. Typická je i zlepšená stabilita směsi před vytvrzením, mající za následek prodlouženou zpracovatelnost při současném strmějším náběhu pevnosti, dále zvýšená odolnost povrchu jader a forem proti osychání a konečně jejich vysoká povrchová jakost. Směs může být připravována na běžných mísičích, a to jak kontinuálních, tak diskontinuálních.

Výhody směsi podle vynálezu jsou osvětleny v následujících příkladech.

Příklad 1

Byla namísena směs 100 hmot. dílů křemenného písku se střední velikostí zrn $d_{50} = 0,27$ mm, 2 hmot. dílů vodného roztoku fenolické pryskyřice o sušině 60 % hmot., s molárním poměrem fenol : formaldehydu = 1 : 2,15, s neomezenou mísitelností ve vodě, s obsahem 16 % hmot. KOH. Do směsi byly dále homogenně vmíseny 0,4 hmot. dílu glycerintriacetátu a směs byla ihned zhutněna. Zkušební tělesa měla hustotu 1,58. Průběh pevnosti v tlaku v závislosti na době vytvrzování je pro jednotlivé vzorky uveden v tabulce 1.

Vzorky 1 až 3 podle vynálezu s různými dioly:

vzorek 1 10 hmot. dílů etylenglykolu
vzorek 2 10 hmot. dílů 1,2propylenglykolu
vzorek 3 10 hmot. dílů trietylenglykolu
vzorek A je srovnávací.

Tabulka 1

Vzorek č.	Doba vytvrzování (h)	1	2	4	24	48	120
A	pevnost v tlaku (MPa)	0,7	1,4	2,1	3,4	4,6	3,6
1	- " -	1,4	2,5	3,0	4,8	5,5	6,2
2	- " -	1,2	2,2	2,6	4,1	4,9	5,5
3	- " -	1,1	2,3	2,4	3,9	4,5	5,1

Příklad 2

Byla namísena směs 100 hmot. dílů zirkonového písku se střední velikostí zrn $d_{50} = 0,14$ mm, 1,2 hmot. dílu vodného roztoku fenolické pryskyřice o sušině 55 % hmot., s molárním poměrem fenol : formaldehydu = 1 : 2, s obsahem alkalického hydroxidu 11 % hmot., s mísitelností s vodou větší než 1 : 10. Do směsi bylo dále vmíseno 0,4 % hmot. β -amino-propyltriethoxysilanu a 1 % hmot. neionogenní povrchově aktivní látky ve formě etoxylovaného nonylfenolu, vztaženo na roztok fenolické pryskyřice. Vzorek B je srovnávací, vzorky 4, 5, 6 podle vynálezu obsahují 1 % hmot., 10 % hmot. a 20 % hmot. etylenglykolu, vztaženo na vodný roztok fenolické pryskyřice. Směs byla po namísení zhutněna. Hustota upěchovaného zkušební tělesa byla 2,86 až 2,90. V tabulce 2 jsou uvedeny dosažené výsledky jako průběh hodnot pevností v tlaku v závislosti na čase. Zkušební tělesa byla vytvrzena profukováním parami metylformiátu při teplotě 22 °C při konstantní době.

Tabulka 2

CS 272 045 B1

Vzorek č.	Doba vytvrzování (h)	ihned	2	4	24	48	120
B	pevnost v tlaku (MPa)	3,95	3,2	3,1	3,9	4,05	4,1
4	- " -	4,0	4,1	4,2	4,3	4,35	4,4
5	- " -	4,9	5,3	5,5	5,8	5,9	6,0
6	- " -	4,5	5,05	5,1	5,1	5,2	5,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Slévárenská směs, tvrditelná za studena kapalnými organickými estery, laktony, karbo-
náty a nebo parami metylformiátu, obsahující na 100 hmot. dílů žáruvzdorného zrnitého ma-
teriálu 0,7 až 4 hmotnostní díly vodného roztoku fenolické pryskyřice o sušině 45 až 65 %
hmotnostních, s molárním poměrem fenol : formaldehydu větším než 1 : 1,8, s obsahem 7 až
17 % hmotnostních alkalických hydroxidů nebo uhličitanů a s mísitelností s vodou větší než
1 : 10 při teplotě 20 °C, vyznačující se tím, že obsahuje 1 až 20 % hmotnostních diolů C₂
až C₆, vztaženo na obsah roztoku fenolické pryskyřice.