



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 300

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

B 22 C 1/18

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 23 12 82

(21) PV 9584-82

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

UIRICH JIŘÍ ing.,
JABLONSKÝ LADISLAV ing. CSc., PLZEŇ,
TYKAL VLADIMÍR ing., PŘEŠTICE,
BELEC JOSEF ing.,
TICHÝ JOSEF ing., PLZEŇ

(54)

Tvrdidlo a současně ostřívo samotvrdnoucí
formovací směsi

Vynález se týká tvrdidla a současně ostřiva slévárenské samotvrdnoucí formovací a jádrové směsi s pojivem na bázi kyseliny fosforečné k výrobě forem a jader zejména pro lití ocelových a litinových odlitků.

Dosud jsou známy samovolně tvrditelné formovací a jádrové směsi, které se vyrábějí na bázi organických nebo anorganických pojivových systémů. Organické pojivové systémy obsahují na příklad fenolické, furanové, uretanové nebo alkydové pryskyřice, mají výhody spočívající v rychlém vytvrzování, vysokých pevnostech jader a výborné jejich rozpadavosti po odlití. Jejich nevýhodou je to, že jsou hygienicky závadné, vyrábějí se z nedostatkových surovin a jsou značně drahé. Anorganické pojivové systémy používají jako pojiva nejčastěji vodní sklo, cementy a pod. Jejich výhodou je nízká cena pojiva, a jeho hygienická nezávadnost. Nevýhodou je pak špatná rozpadavost jader a forem po odlití, nižší pevnost jader a forem a horší ovládání průběhu vytvrzování zvláště pak u cementových směsí. Dále je známo, že pojiva, jejichž složkou je kyselina fosforečná spojují v sobě za určitých podmínek výhodu dobré rozpadavosti i hygienické nezávadnosti. Nedostatky těchto pojiv spočívají v obtížné regulaci rychlosti vytvrzování a nízkých pevnostech jader. Směsi, u nichž jsou jako tvrdidlo použity kysličníky železa vykazují vyšší sklon k připekání. V případě použití tvrdidla odpadní železná ruda získaná z železnato-nikelnaté lateritické rudy po částečné redukci a vyloučení niklu je vytvrzování nadměrně rychlé a sklon jader k otěru vysoký při celkové malé pevnosti jádra. Tvrdidlo kysličník hořečnatý a magnezit vytvrzují velmi rychle, důsledkem je nízká pevnost jader a krátká doba zpracovatelnosti směsí - směsi jsou nepoužitelné k výrobě hmotnějších jader. Známé způsoby prodlužování doby zpracovatelnosti směsí pomocí

přísad hydroxykyselin, dikarbonových kyselin, hydroxy a polyhydroxypolykarbonových kyselin silně prodražují směs a neřeší problém připékání jader k odlitkům. Použití práškových tvrdidel přináší také nevýhody spočívající v obtížích při dávkování tvrdidla při míchání směsi na kontimisičních a ve výkyvech rychlosti vytvrzování daných nerovnoměrným rozmícháním tvrdidla. Při odlévání hmotných a silnostěných zvláště ocelových odlitků přistupují další nevýhody: u organických pojiv nižší tepelná stabilita, u anorganických pojiv nižší žáruvzdornost, což se projevuje výskytem eroze, penetrace, zapečení a jiných vad u odlitků. Proto se pojivové systémy kombinují s nekřemennými ostřivy, jako je lupek, chrommagnezit, chromit, zirkonsilikát. Tato ostřiva jsou však drahá a většinou nedostatková, při jejich použití se uplatňují další obtíže, na příklad nízké pevnosti jader a nutnost zvyšovat obsah pojiva (chrommagnezitové směsi s pryskyřičnými pojivy), nízká tepelná vodivost a odolnost proti penetraci (lupkové směsi), nutnost přisušovat či sušit formy a jádra, výskyt plynových vad (chrommagnezitové směsi s vodním sklem). Některé strusky odpadající při hutní výrobě ferolitín mají sice výhodu v nízké ceně a vysoké žáruvzdornosti, na závadu je však obsah prachových podílů, které prudce snižují pevnosti jader při použití jak organických na příklad alkydových pojiv, tak při použití vodního skla. Prachové podíly rovněž zkracují dobu zpracovatelnosti směsi s vodním sklem a přispívají k drobivosti povrchu jader. Odprašování komplikuje a prodražuje použití těchto ostřiv, odstranění prachových podílů snižuje odolnost proti deformacím za vysokých teplot. Vysoká žáruvzdornost ostřiva bývá snižována přidavkem běžných anorganických pojiv o nižším bodu tání, které obsahují kysličník křemičitý (vodní sklo, cementy). Přidavky práškových tvrdidel, které při vytvrzování reagují pouze částečně a jsou ve směsi přítomny jako balastní příměsi, a to v poměrně velkém množství, snižují žáruvzdornost směsi, vytvářejí její heterogenitu a tak podporují nežádoucí sklon k spékání a připékání. Kvalita práškových tvrdidel,

jejich složení a granulometrie mohou silně kolísat, což při velké aktivitě tvrdidel přináší nepříznivé výkyvy do průběhu vytvrzování směsi.

Nevýhody stávajícího stavu odstraňuje použití vysoce žáruvzdorné látky podle vynálezu, přičemž tato vysoce žáruvzdorná látka funguje jako tvrdidlo a ostřivo směsi současně a je tvořena struskou vznikající při aluminotermické výrobě ferovanadu o složení 66-76 hmotných dílů kysličníku hlinitého, 3-7 hmotnostních dílů kysličníku vanadičného, 10-19 hmotnostních dílů kysličníku hořečnatého, 1,5-5 hmotnostních dílů kysličníku vápenatého, 0,4-4 hmotnostních dílů kysličníku křemičitého, 0,05-0,3 hmotnostních dílů kysličníku manganatého, 0,05-2,5 hmotnostních dílů kysličníku železnatého, 0,05-2,5 hmotnostních dílů kysličníku chromitého a ostatních stopových prvků do 100 % hmotnostních. Výše uvedená látka bude v dalším textu nazývána FV struska.

FV struska vytváří s kyselinou fosforečnou samovolně vytvrzující pojivo a funguje v takto vytvořeném pojivovém systému jako tvrdidlo. Samotná kyselina fosforečná není schopna jádro z inertního ostřiva zpevnit, není tedy sama o sobě pojivem. Zpevňovací reakce, v jejímž základu je vznik žáruvzdorných fosfátů probíhá na povrchu zrn strusky, přičemž do pojivové obálky vstupuje kromě aktivních center zrn především prach obsažený v FV strusce získaný drcením. Tím se chování FV strusky liší od chování jiných typů pojivových soustav, kde prach z ostřiva je neaktivní a pojivosti škodící složkou. U pojivové soustavy FV struska- kyselina fosforečná není na rozdíl od jiných typů směsí prach vznikající z ostřiva škodlivý, ale naopak žádoucí, neboť jeho vyšší obsahy nejen nesnižují pevnosti a rychlosti vytvrzování, ale naopak zvyšují pevnosti a rychlosti vytvrzování. Ostřiva vznikající drcením či mletím FV strusky není tedy zapotřebí odprašovat. Použití FV strusky jako tvrdidla kyseliny fosforečné je nové a výhodné. Vytvrzovací schopnost jinak nadměrně rychle reagujícího a tím nepoužitelného kysličníku hořečnatého je snížena,

nejen nařazením příměsemi jiných látek, ale na rozdíl od směsí oxidů jejich chemicko-mineralogickým vyvázáním na méně aktivní formu spinelů. Další předností proti známým tvrdidlům je přítomnost některých pomalu vytvrzujících kyslíčnicků kovů, které přispívají k dosažení vysokých konečných pevností forem a jader i jejich dobrým vlastnostem za vysokých teplot. Výhodou je i to, že ve FV strusce jsou jednotlivé složky v tak optimálním poměru a vzájemné vazbě, že drcením strusky na granulometrii běžných slévárenských ostřiv se získá středně rychle vytvrzující samotvrdnoucí formovací směs. Pomalejší vytvrzování má výhodu i v menším vlivu kolísání zrnitosti FV strusky na rychlost vytvrzování tedy menší citlivosti na změnu jakosti FV strusky. Další doba zpracovatelnosti umožňuje použít směsi dle vynálezů při formování velkých a složitých jader. Převládající obsah vysoce žáruvzdorného kysličníku hlinitého, který je neutrální povahy a vyvázání kysličníku hořecnatého na spinel se projevuje snížením bazicity FV strusky a nepřítomností plynových vad, charakteristických pro ostřivo chrommagnezit. Tím, že je FV struska tvrdidlem i ostřivem současně vzniká nová vyšší kvalita na rozdíl od použití strusky FV jako jen tvrdidla nebo jako jen ostřiva. Pomalá vytvrzovací schopnost FV strusky je kompenzována vysokým obsahem reagující látky, neboť celá hmotnost ostřiva reaguje současně jako tvrdidlo. Důsledkem je zvýšená rychlost vytvrzování, a to na potřebnou úroveň, která je technicky zajímavá, a při zachování potřebné doby zpracovatelnosti směsi. Zrychlení vytvrzování není doprovázeno snižováním pevnosti jader, které je typické pro rychle vytvrzující systémy, v kterých je tvrdidlo přidáváno k ostřivu. Vytvrzování probíhá přímo na povrchu ostřiva, tím je ostřivo zabudováno do pojivové struktury. Zakotvení pojiva do povrchu ostřiva způsobuje zvýšení adhezni pevnosti. Směs i jádro jsou mnohem homogennější než je tomu u směsí s práškovými tvrdidly, příprava směsi je jednodušší, požadavky na promíchání komponent nižší. Skutečností je, že je směs dvoukomponentní a nepřidává se žádná další prášková

minerální složka ani nízkožáruvzdorné pojivo, uchovává si jádro nebo forma vysokou žáruvzdornost nesnižovanou vznikem taveniny z pojivového systému nebo vznikem níže tavitelných eteutik v důsledku přítomnosti práškového tvrdidla. U známých typů směsí dochází k tomuto nežádoucímu účinku hromadění přísad zvláště při opakovaném použití, nový systém samotvrdnoucích směsí s FV struskou je této negativní vlastnosti zcela prost. Použití FV strusky jako tvrdidla i ostřiva současně zjednodušuje použitelnost samotvrdnoucích směsí po technické stránce a přináší ekonomické výhody, neboť dvousložková formovací směs je vzhledem ke svým vlastnostem levná.

FV struska ve funkci tvrdidla i ostřiva současně je použitelná o zrnitosti získané drcením a mletím obdobné jako u jiných běžných slévarenských nekřemenných ostřiv, v rozmezí zrnitosti 0 až 1 mm resp. 0 až 3 mm a velikosti středního zrna 0,20 až 0,70 mm. Jiné rozložení zrnitosti nebo velikosti středního zrna není na závadu objevenému účinku FV strusky. Vyšším obsahem jemných a prachových podílů, to znamená intenzivnějším mletím výchozí suroviny či dodatečným přidáváním odprachů lze zrychlit průběh vytvrzování, částečným nebo úplným odprášením či zvětšením rozměrů zrna lze naopak prodloužit dobu zpracovatelnosti a vytvrzování zpomalit. Druhá složka pojivové soustavy, kyselina fosforečná, je dostupná a levná, její kvalita je snadno kontrolovatelná a nezpůsobuje kolísání vlastností směsí jako tomu bývá u některých jiných pojiv. Pod pojmem kyselina fosforečná se zahrnují i použitelné produkty získané z kyseliny fosforečné její úpravou, na příklad předneutralizací, modifikací kyselinou boritou apod. Výhodou je i to, že vlastnosti směsí jejich rychlosti vytvrzování a pevnosti jader lze kromě zrnitosti FV strusky ovládat i změnou koncentrace kyseliny fosforečné v rozmezí 20 až 70 procent a změnou jejího obsahu. Vyšší koncentrace kyseliny nad 60 % silně zpomalují vytvrzování, zvláště za nepřístupu vzduchu. Nižší koncentrace kyseliny fosforečné pod 40 % zvyšují rychlost vytvrzování. Při nízkých koncentracích

se vnáší do směsi nadbytečné množství vody a snižují se konečné pevnosti jader. Vysoké obsahy kyseliny fosforečné ve směsi umožní zvýšit pevnosti jader, ovšem při současném zdražení směsi a zvýšení plynotvornosti. Při příliš nízkých obsazích kyseliny fosforečné jsou naopak pevnosti jader nepoužitelně nízké. Při výše uvedených koncentracích jsou směsi použitelné při obsazích 2 až 15 % hmotnostních kyseliny fosforečné ve směsi s FV struskou. Z hlediska optimálních pevností jader jsou nejpříznivější koncentrace kyseliny fosforečné v rozmezí 30 až 55 % hmotnostních, při obsahu kyseliny fosforečné ve směsi s FV struskou v rozmezí 4 až 8 % hmotnostních.

Mezi výhody použití FV strusky jako tvrdidla a ostřiva současně patří kromě nízké ceny směsi i účelné zužitkování FV strusky, která je odpadním materiálem, aniž by bylo nutno vynaložit větší náklady na její úpravu a odprašování.

Vyrobená jádra mají v závislosti na obsahu kyseliny fosforečné vysoké pevnosti v tlaku, výbornou povrchovou kvalitu, vysokou vzdornost otěru a dlouhou dobu skladovatelnosti. Při odlévání vykazují formy a jádra příznivě vysokou odolnost vůči účinku roztaveného kovu, vysokou pevnost za horka. Tepelným rozkladem se neuvolňují škodlivé látky a nevzniká zápach a dým. Jádra se z odlitku velmi dobře odstraňují a jsou dobře rozpádatelná. Povrch odlitků je hladký, kvalitní a bez vad způsobených formovací směsí.

Příklady provedení ukazují vliv obsahu a koncentrace kyseliny fosforečné a zrnitosti FV strusky.

Příklad 1

K 93 hmotnostním dílům FV strusky o zrnitosti A podle tabulky se přimíchá 7 hmotnostních dílů kyseliny fosforečné o koncentraci 50 % hmotnostních. V důsledku použití FV strusky jako tvrdidla a ostřiva současně vykazují zaformované standartní válečky následující pevnosti v tlaku:

za 2 hodiny 0,3 MPa

za 4 hodiny 0,7 MPa

za 24 hodin 7,0 MPa

Příklad 2

K 93 hmotnostním dílům FV strusky o zrnitosti A podle tabulky se přimíchá 7 hmotnostních dílů kyseliny fosforečné o koncentraci 32 % hmotnostních. V důsledku použití FV strusky jako tvrdidla a ostřiva současně vykazují zaformované standartní válečky následující pevnosti v tlaku:

za 2 hodiny 0,4 MPa

za 4 hodiny 1,5 MPa

za 24 hodin 2,4 MPa

Příklad 3

K 95 hmotnostním dílům FV strusky o zrnitosti B podle tabulky se přimíchá 5 hmotnostních dílů kyseliny fosforečné o koncentraci 50 % hmotnostních. V důsledku použití FV strusky jako tvrdidla a ostřiva současně vykazují zaformované standartní válečky následující pevnosti v tlaku:

za 1 hodinu 0,5 MPa

za 2 hodiny 1,1 MPa

za 4 hodiny 1,7 MPa

za 24 hodin 5,1 MPa

Použití FV strusky jako tvrdidla a ostřiva současně není omezeno druhem odlévaného kovu, zvláště výhodné je však při odlévání ocelových odlitků, především o vyšší hmotnosti a tloušťce stěn.

Tabulka

Zrnitost druhů FV strusky použitých v příkladech 1 až 3.

Druh FV strusky	A	B
Obsah podílů v % hmotnostních na sítu o velikosti ok v mm		
1,4	10,6	8,1
1,0	14,6	11,2
0,71	12,8	9,9
0,5	13,0	10,0
0,36	12,8	9,8
0,25	8,2	6,3
0,18	7,2	9,4
0,125	5,4	7,8
0,090	4,6	7,4
0,063	3,6	6,9
propad pod 0,063	7,2	13,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití strusky vznikající při aluminotermické výrobě ferovanadu o složení

- 66 - 76 hmotnostních dílů kysličníku hlinitého
- 10 - 19 hmotnostních dílů kysličníku hořečnatého
- 3 - 7 hmotnostních dílů kysličníku vanadičného
- 1,5- 5 hmotnostních dílů kysličníku vápenatého
- 0,4- 4 hmotnostních dílů kysličníku křemičitého
- 0,05 - 3 hmotnostních dílů kysličníku manganatého
- 0,05 - 2,5 hmotnostních dílů kysličníku železnatého
- 0,05 - 3 hmotnostních dílů kysličníku chromitého

a obsahu stopových prvků do 100 % hmotnostních jako tvrdidla a ostřiva současně do samovolně tvrdnoucí slévárenské jádrové a formovací směsi obsahující 2 až 15 hmotnostních dílů kyseliny fosforečné o koncentraci 20 až 60 procent hmotnostních.