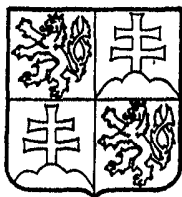


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 601

(21) PV 6039-84.T
(22) Přihlášeno 08 08 84

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 19 08 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
B 22 C 1/18
B 22 C 1/10

(75) Autor vynálezu

PETŘÍKOVÁ RŮŽENA doc. ing. CSc., FABIANO-
VÁ ALENA ing., DANIHELKA PAVEL RNDr. CSc.,
OSTRAVA, ULRICH JIŘÍ ing., STRAKONICE,
KOSŇOVSKÝ ZDENĚK ing. CSc., RYCHVALD,
SLOVÁK STANISLAV prof. ing. CSc., OSTRAVA

(54)

Ztekucená samotvrdnoucí směs

(57)

Ztekucená samotvrdnoucí směs obsahuje
80 až 90 % hmot. křemenného písku, 5 až 9
% hmot. chrommagnetitu s řísenou granulometrií v rozmezí 0,04 až 0,3 mm, 2 až 7 %
hmot. kyseliny trihydrogenfosforečné, 2
až 8 % hmot. vody a 0,1 až 0,5 % hmot.
anionaktivního smáčedla na bázi sodné soli
alkyletersulfátů, alkylpolyglykoleter-
sulfátů nebo sulfonovaného butylesteru
kyseliny olejové.

Vynález se týká ztekucené samotvrdnoucí směsi na bázi chrom-magnezitu a kyseliny trihydrogenfosforečné. Směs je určena především k výrobě jader pro lití ocelových odlitků.

Je známo, že anorganické pojivové systémy používají jako pojiva vodní sklo, cementy, strusky apod., a to jak ve stavu sypkém, tak ve stavu ztekuceném. Hlavní nevýhodou je však špatná rozpadavost jader a forem po odlití. Dále je známo, že pojiva, jejichž složkou je kyselina fosforečná, spojují v sobě za určitých podmínek výhodu dobré rozpadavosti i hygienické nezávadnosti. Směsi, u nichž jsou jako tvrdidlo použity oxidy železa, vykazují vyšší sklon k připekání. V případě použití tvrdidla lateritická ruda je vytvrzování nadměrně rychlé, podobně je tomu i u tvrdidla oxid hořečnatý, kde k této okolnosti přistupuje ještě poměrně krátká doba zpracovatelnosti. Proto byly tyto směsi dosud nepoužitelné k výrobě jader vyšších hmotnostních kategorií. Neúspěšné byly pokusy řešit tento stav pomocí vhodných retardérů.

Proces vytvrzování systému magnezitchrom - kyselina trihydrogenfosforečná-voda je založen na polymeraci a polykondenzaci za současného růstu adheze. Z chemického hlediska jsou pro celý děj řídicím procesem různé formy neutralizace kyseliny trihydrogenfosforečné bazickým oxidem hořečnatým. Touto cestou pak při vytvrzování vznikají jednak krystalické produkty, jmenovitě:



jednak amorfni fosforečnany hořečnaté, obtížně vystihnuteľné chemickým vzorcem. Reakce mezi kyselinou trihydrofosforečnou a magnezitchromem je silně exotermická, což vede k zahřívání směsi a zrychlení procesu vytvrzování.

Vlastní mechanismus procesu vytvrzování se skládá z několika částí. Před přidáním kyseliny je ostřivo, křemenný písek - promícháno s jemnými podíly magnezitchromu do homogenity. Po přidavku kyseliny trihydrogenfosforečné začne probíhat neutralizační reakce a vznikající fosforečnany hořečnaté se rozpouštějí ve zředěné kyselině. Tento děj pokračuje až do nasycení roztoku fosforečnany hořečnatými. Po tuto dobu lze formovací směs míchat, neboť ještě nedochází k tuhnutí. Po překročení rozpustnosti fosforečnanů hořečnatých se začnou vylučovat pevné, krystalické nebo amorfni, fosforečnany, které jednak obalují zbytek původní částice magnezitchromu, jednak díky velké adhezi ke křemenu slepují částice magnezitchromu a zrnka písku. Množství kyseliny trihydrogenfosforečné, přidávané do směsi, není tak velké, aby mohl reagovat veškerý přítomný oxid hořečnatý. Pro případ 10 hm. d. magnezitchromu s obsahem oxidu hořečnatého zhruba 60 %, 4 hm. d. 85 % H_3PO_4 a reakce na $\text{Mg/H}_2\text{PO}_4/2$ je množství MgO více než dvojnásobné.

Zbytky částic magnezitchromu tak zůstávají zachovány, obalují se pevnými fosforečnany a spoluúčastní se vytváření pevné kostry konkrétní formovací směsi. Tato skutečnost má ještě jeden efekt, aby mohlo dojít k další neutralizační reakci, musí kyselina trihydrogenfosforečná prodifundovat již vytvořenou vrstvičkou fosforečnanů hořečnatých k dosud nezreagovanému magnezitchromu, takže vytvrzovací reakce se po počáteční rychlé fázi zpomalí.

Vzhledem k tomuto průběhu vytvrzování u směsi zpracovávané ještě v době, kdy už ve významné míře dochází k vylučování pevných fosforečnanů hořečnatých, jsou roztrhány vzniklé pojivové můstky mezi zrnky písku.

Po zapěchování jádra se již tyto nevytvoří v dostatečné míře a směs pak nemá vyhovující pevnosti, vzniká tzv. popel.

Po zreagování většiny kyseliny fosforečné nastane poslední fáze vytvrzování, během níž se odpařuje voda ze směsi, a tak dochází k vylučování dalších pevných fosforečnanů a tím k dalšímu zpevnění formovací směsi. Tato fáze trvá relativně dlouhou dobu, takže zvyšování pevnosti konkrétní směsi lze zaznamenat ještě po 24 hodinách po přípravě směsi. Nevýhodou tohoto typu směsi je velmi rychlá počáteční fáze vytvrzovací reakce a potom velmi pomalé dotvrzování.

Uvedené nevýhody stávajícího stavu odstraňuje ztekucená samotvrdnoucí směs, která obsahuje 80 až 90 % hmot. křemenného písku, 5 až 9 % hmot. chrommagnezitu s řízenou granulometrií v rozmezí 0,04 až 0,3 mm, 2 až 7 % hmot. kyseliny trihydrogenfosforečné, 2 až 8 % hmot. vody, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 0,1 až 0,5 % hmot. anionaktivního smáčedla na bázi sodné soli alkylétersulfátů, alkylpolyglykolétersulfátů nebo sulfonovaného butylesteru kyseliny olejové.

Kombinací povrchově aktivní látky - smáčedla s chrommagnezitem a kyselinou trihydrogenfosforečnou dochází k výraznému snížení povrchového napětí na rozhraní kapalina - pevná fáze a kapalina - vzduch. Zrno ostřiva se dokonale obalí vrstvičkou kapaliny a při míchání v mísiči dojde ke vmísení vzduchu do směsi. Nízké povrchové napětí na rozhraní kapalina - vzduch způsobuje, že vzniká pěna, která při pohybu směsi, tečení, vytváří stabilní kapalinové lamely, oddělené vzájemně vzduchem. Tím se výrazně sníží vnitřní tření směsi a dojde ke ztekucení.

Vzniklá pěna, schopná dostatečně snížit vnitřní tření směsi, musí být zároveň dostatečně nestabilní, tj. musí zhasnout tak rychle, aby nebyla nepříznivě ovlivněna prodyšnost směsi, popřípadě její pevnost.

Ztekucená samotvrdnoucí směs se vlivem exotermické reakce mezi kyselinou trihydrogenfosforečnou a magnezitchromem natolik ohřeje, že dojde k samovolnému zhášení pěny ještě před vytvrzením směsi.

V případě ztekucené směsi je kyselina trihydrogenfosforečná více zředěná než u směsí sypkých, což by mělo vést ke snížení rychlosti tuhnutí a výsledné pevnosti směsi. Experimenty však prokázaly, že rychlost tuhnutí je srovnatelná s rychlostí tuhnutí sypkých směsí.

Přítomnost smáčedla výrazně snižuje povrchové napětí roztoku a tzv. úhel smáčení, což podstatně urychluje a zdokonaluje styk kapalně fáze, roztok kyseliny trihydrogenfosforečné a fosforečnanů hořečnatých, s pevnými částicemi magnezitchromu a ostřiva. Heterogenní chemická reakce mezi kyselinou a pevným oxidem je tak podstatně rychlejší než v případě nepřítomnosti smáčedla. Dokonalejší smáčení zrn ostřiva vede k dobré adhezi vznikajících pevných fosforečnanů, takže i výsledné pevnosti směsi jsou vyšší než u směsí sypkých. Řízenou granulometrií, tj. rozložením velikosti částic chrommagnezitu, je možno řídit aktivní povrch při heterogenní reakci, a tak i rychlost vytvrzování.

Při experimentech s využitím odpadní kyseliny, například vznikající při elektrolytickém čištění ocelových dílů, bylo zjištěno u sypké i ztekucené směsi, že konečné

dosažené pevnosti formovací směsi jsou dokonce vyšší než v případě použití čisté kyseliny trihydrogenfosforečné. Ke zvýšení pevnosti dochází dvěma způsoby, přičemž oba souvisejí s přítomností rozpuštěných kovů v odpadní kyselině, například Fe^{2+} , Cr^{3+} a dalších, v množství do 15 % hmot. Kyselina trihydrogenfosforečná je přítomností kationtů železa a chromu částečně předneutralizovaná, což způsobuje zpomalení počáteční fáze vytvrzování na rozdíl od směsi s čistou kyselinou, kde tuhnutí probíhá rychleji, přičemž se doporučuje přidávat jako retardéry oxidy některých kovů. Při použití odpadní kyseliny, např. vyčerpané lázně, toho není zapotřebí, poněvadž příslušné oxidy jsou v ní již obsaženy.

Bázickou složkou pojiva je magnézitchrom, případně chrommagnezit, s řízenou granulometrií v rozmezí 0,04 až 0,3 mm. Volbou granulometrie tvrdidla lze ovládat doby zpracovatelnosti i rychlosti tvrdnutí směsí.

Jako smáčedlo se používá smáčedlo na bázi alkylétersulfátu sodného nebo na bázi alkylpolyglykoletersulfátů nebo na bázi sodné soli sulfatovaného butylesteru kyseliny olejové. Ve všech případech se jedná o anionaktivní tenzidy s velmi dobrou biologickou odstranitelností přes 90 %. Patří mezi vysoce stabilní detergenty, skladovatelné do šesti měsíců, toxicky nezávadné.

Provedená měření dále prokázala, že modely a jaderníky by měly mít úkosity a zaoblené hrany, odpovídající nárokům ztekucených samotvrdnoucích směsí. Vzhledem ke značné exotermické reakci je vhodné opatřit je žárupevným a kyselinovzdorným nátěrem.

K nejlepšímu odvodu tepla, které vzniká při exotermické reakci, se doporučuje opatřit jádra, popřípadě formu, v dostatečné míře průduchy. Samozhášecí ztekucená směs podle vynálezu umožňuje výrobu forem a jader bez dodatečného zhášení. Ztekucení dosud sypkého systému na bázi chrommagnezitu a kyseliny fosforečné a využití kontimisiče umožňuje výrobu forem a jader ze směsí pojených H_3PO_4 a CrMg , což pro krátkou zpracovatelnost doposud nebylo možné. Při použití stejného množství pojiva jsou konečné pevnosti o 10 až 20 % vyšší. Směs je hygienicky nezávadná, oproti směsím na bázi vodního skla, nedochází ke vzniku cristobalitu. Při použití odpadní kyseliny fosforečné dochází k dalšímu zvýšení pevnosti o několik desítek procent a zvyšuje se doba zpracovatelnosti směsi až na 25 minut, nedochází k dilataci směsi během tuhnutí a směs se nelepeí na jaderník či modelové zařízení.

Ztekucená směs podle vynálezu mají vyšší pevnost a lepší rozpadavost oproti směsím s vodním sklem. Otázka rozpadavosti je úzce spjatá s možností přípravy masivních ocelových odlitků. Pro tyto odlitky jsou v současnosti využívány směsi pojené vodním sklem, které mají špatnou rozpadavost po odlití. Takto vyrobené odlitky je třeba složitě čistit dvojím otryskáváním vodou a ocelovými hroty, spojeným s ručním čištěním. Směs připravená podle vynálezu má dobrou rozpadavost a k čištění odlitků stačí otryskání vodou. Oproti sypkým směsím s acidobazickým pojivovým systémem chrommagnezit-kyselina trihydrogenfosforečná mají delší dobu zpracovatelnosti. Odpadní kyselina trihydrogenfosforečná rovněž zpracovatelnost směsi prodlužuje. Ztekucená samotvrdnoucí směs jsou vysoce perspektivní pro výrobu ocelových odlitků vyšších hmotností. K hlavním přednostem patří vysoká pevnost za studena i za horka, výborná rozpadavost, hygienická nezávadnost při formování, lití i ukládání deponií.

Účinky dosahované ztekucenou samotvrdnoucí směsí podle vynálezu jsou dokumentovány následujícími příklady.

Příklad 1

Pro provozní použití je vhodná směs, složení: 82,5 % hmot. křemenný písek, 8,2 % hmot. magnezitchrom (0,04 až 0,3 mm), 2,8 % hmot. kyselina trihydrogenfosforečná (85 %), 6,3 % hmot. voda, 0,2 % hmot. smáčedlo - alkyletersulfát sodný.

Postup mísení pro kontimisič:

Křemenný písek a práškové tvrdidlo se zhomogenizovaly, přidala se směs kyseliny trihydrogenfosforečné a vody a nakonec smáčedlo. Zaformované standardní válečky vykazovaly následující hodnoty:

pevnost v tlaku - za 2 hodiny 0,3 MPa,
za 4 hodiny 0,8 MPa,
za 24 hodiny 6,0 MPa,

prodyšnost po 36 hodinách byla 220 n. j. p., vlhkost 4,6 %, tekutost 160 mm, zpracovatelnost 20 min.

Pro srovnání se uvádí složení podobné, ale neztekucené směsi, tj. bez smáčedla: 82,7 % hmot. křemenný písek, 8,2 % hmot. magnezitchrom (0,04 až 0,3 mm), 6,3 % hmot. voda, 2,8 % hmot. kyselina trihydrogenfosforečná (85%ní).

Pevnost této směsi po vytvrzení po 24 h je pouze 0,7 MPa, směs je příliš vlhká a způsobuje vady odlitků. Pokud je snížena vlhkost směsi snižováním obsahu vody a zachován poměr ostatních složek, je výhodnějších vlastností této neztekucené směsi dosaženo při složení: 85,5 % hmot. křemenný písek, 8,5 % hmot. magnezitchrom (0,04 až 0,3 mm), 3,2 % hmot. voda, 2,8 % hmot. kyselina trihydrogenfosforečná (85%ní).

Pevnost této směsi po vytvrzení po 24 h však byla pouze 2,5 MPa, prodyšnost 190 n. j. p. a doba zpracovatelnosti jen 7 min.

Příklad 2

Ztekucená samotvrdnoucí směs následujícího složení byla připravena obdobně jako v příkladu 1: 86 % hmot. křemenný písek, 6 % hmot. magnezitchrom (0,04 až 0,3 mm), 4,4 % hmot. odpadní kyselina trihydrogenfosforečná, 3,3 % hmot. voda, 0,3 % hmot. smáčedlo - alkyletersulfát sodný.

Zaformované standardní válečky vykazovaly následující hodnoty:

pevnost po 24 h 6,6 MPa,
dobu zpracovatelnosti 20 až 25 min.

Naproti tomu neztekucená směs, obsahující 86 % hmot. křemenný písek, 7 % hmot. magnezitchromu (0,04 až 0,3 mm), 7 % hmot. odpadní kyseliny trihydrogenfosforečné, vykazovala po 24 h pevnost 5,6 MPa a dobu zpracovatelnosti pouze 7 až 10 min.

Příklad 3

Ztekucená samotvrdnoucí směs obsahující: 84,0 % hmot. křemenného písku, 6,6 % hmot. magnezitchromu, 5,0 % hmot. odpadní kyseliny trihydrogenfosforečné, 0,4 % hmot. smáčedla na bázi alkylpolyglykolétersulfátu, 4,0 % hmot. vody, vykazovala pevnost v tlaku

za 2 h 0,2 MPa,
za 4 h 0,4 MPa,
za 24 h 4,0 MPa.

Prodyšnost byla po 36 h 200 n. j. p., vlhkost do 5 % a tekutost 160 mm.

Příklad 4

Ztekucená samozhášecí samotvrdnoucí směs o složení: 80 % hmot. křemenný písek, 9 % hmot. CrMg (0,06 až 0,3 mm), 6,6 % hmot. odpadní kyselina fosforečná, 4 % hmot. vody, 0,4 % hmot. sodné soli alkyletersulfátů. Připravená směs se vyznačovala dostatečnou dobou zpracovatelnosti (30 min) a vysokou pevností po 24 h (6,7 MPa).

Příklad 5

Ztekucená samozhášecí samotvrdnoucí směs o složení: 88,7 % hmot. křemenný písek, 5 % hmot. CrMg (0,04 až 0,06 mm), 4 % hmot. H_3PO_4 (85%ní), 2 % hmot. voda, 0,3 % hmot. sulfon.butylester kys. olejové. Tato směs vykazovala po 24 h pevnost 2,8 MPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Ztekucená samotvrdnoucí směs, obsahující 80 až 90 % hmot. křemenného písku, 5 až 9 % hmot. chrommagnezitu s řízenou granulometrií v rozmezí 0,04 až 0,3 mm, 2 až 7 % hmot. kyseliny trihydrogenfosforečné, 2 až 8 % hmot. vody, vyznačující se tím, že obsahuje 0,1 až 0,5 % hmot. anionaktivního smáčedla, a to sodnou sůl alkyletersulfátů, alkyl-polyglykoletersulfátů nebo sulfonovaného butylesteru kyseliny olejové.