



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3875121/22-02

(22) 02.04.85

(46) 15.09.86. Бюл. № 34

(71) Белорусский ордена Трудового
Красного Знамени политехнический
институт

(72) Д.М.Кукуй, Б.И.Уваров, А.Т.Мель-
ников, Т.А.Уварова, Е.А.Чернышов
и С.Е.Грищенко

(53) 621.742.4:621.74.045 (088.8)

(56) Карножицкий В. Органические пе-
рекиси М.: Иностранная литература,
1961, с. 61.

Авторское свидетельство СССР
№ 441088, кл. В 22 С 1/00,
В 22 С 9/04, 1974.

Иванов В.Н., Зарецкая Г.М. Литье
в керамические формы по постоянным
моделям. М.: Машиностроение, 1975,
с. 79.

Авторское свидетельство СССР
№ 287241, кл. В 22 С 9/04, 1969.

(54) СУСПЕНЗИЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ
И СТЕРЖНЕЙ ПО ПОСТОЯННЫМ МОДЕЛЯМ И
СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) 1. Суспензия для керамических
форм и стержней по постоянным моде-
лям, включающая огнеупорный наполни-
тель на основе кремнезема, гидроли-
зованный раствор этилсиликата, геле-
образователь и перекисное соединение,
отличающаяся тем, что, с
целью повышения прочности и газопрони-
цаемости керамических форм и стерж-
ней до и после прокаливания, суспен-
зия в качестве перекисного соедине-
ния содержит 10%-ный ацетоновый рас-
твор перекиси лаурилы при следующем
соотношении компонентов, мас. %:

Гидролизированный раствор

этилсиликата 21-27

Гелеобразователь 0,7-1,1

10%-ный раствор пе-
рекиси лаурилы 0,2-2,0

Огнеупорный напол-
нитель на основе
кремнезема

Остальное

2. Способ изготовления керами-
ческих форм и стержней по постоянным
моделям, включающий приготовление
керамической суспензии, заливку ее
в модельную оснастку, отверждение,
извлечение полученных форм и стерж-
ней из оснастки и их нагрев, от-
личающийся тем, что, с це-
лью повышения прочности и газопрони-
цаемости форм и стержней, нагрев
осуществляют при 50-100°C с выдер-
жкой в этом интервале температур 45-
70 мин или нагрев осуществляют сту-
пенчато с выдержкой в течение 15-
20 мин при 50-75°C с дальнейшим на-
гревом и выдержкой в течение 45-
50 мин при 80-100°C.

3. Способ по п.2, отличаю-
щийся тем, что, с целью повы-
шения прочности форм и стержней,
нагрев осуществляют при 50-75°C с вы-
держкой в этом интервале температур
в течение 50-70 мин.

4. Способ по п.2, отличаю-
щийся тем, что, с целью повы-
шения газопроницаемости форм и стерж-
ней, нагрев осуществляют при 80-
100°C с выдержкой в этом интервале
температур в течение 45-60 мин.

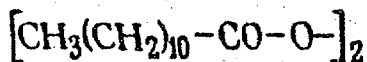
Изобретение относится к литейному производству, в частности к составу суспензии и способу изготовления из нее керамических форм и стержней по постоянным моделям.

Цель изобретения - повышение прочности и газопроницаемости керамических форм и стержней до и после прокаливания.

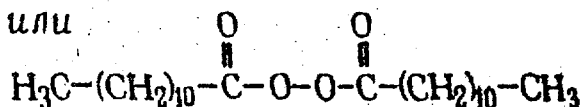
Согласно изобретению керамическая суспензия в качестве технологической добавки содержит перекись лаурилы в виде 10%-ного ацетонового раствора. Суспензия состоит из гидролизованного раствора этилсиликата, гелеобразователя и огнеупорного наполнителя.

Сущность предлагаемого способа состоит в том, что керамические формы или стержни, полученные из суспензии известным способом, после отверждения подвергают тепловой обработке, заключающейся в нагреве их до температур 50-75°C и выдержке в этом интервале температур в течение 50-70 мин. Для преимущественного повышения газопроницаемости керамических форм или стержней, изготовленных из предлагаемой суспензии, их после отверждения до резиноподобного состояния и протяжки модели нагревают до 80-100°C с выдержкой в этом интервале температур в течение 45-60 мин. Для одновременного повышения и прочности, и газопроницаемости формы или стержни после отверждения подвергают ступенчатой тепловой обработке с выдержкой 15-20 мин в интервале температур 50-75°C дальнейшим нагревом и выдержкой 40-50 мин в интервале температур 80-100°C.

Перекись лаурилы имеет следующую структурную формулу



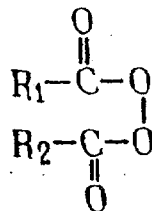
или



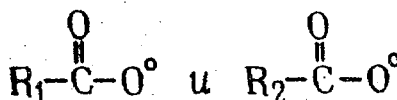
Предельная растворимость - 10 г перекиси лаурилы в 100 г ацетона. Перекись применяют в качестве инициатора полимеризации каучуков как отдельно, так и в комбинации с ускорителями - третичными аминами. Перекись стабильна при комнатной температуре, однако при нагреве выше 45°C наблюдается быстрое ее разложение,

а если температура достигает 80°C, то разложение происходит бурно с выделением углекислого газа. Перекись лаурилы представляет собой белый порошок, плавящийся при 45°C.

Перекись лаурилы относится к перекисным производным одноосновных кислот (перекиси ацилов):



Перекиси ацилов распадаются сначала по перекисному мосту с образованием двух ацилатных радикалов, которые очень активны:



Второй этап разложения перекисей ацилов состоит в разрыве связей C-C с получением радикалов R₁[•] и R₂[•] и CO₂. Ацетоновый раствор перекиси лаурилы нейтрален (рН = 7), поэтому он не оказывает влияния на живучесть связующего раствора. Применение перекиси лаурилы в виде ацетонового раствора обуславливается необходимостью равномерного ее распределения по объему суспензии. Раствор перекиси лаурилы вводится до введения гелеобразователя. После введения гелеобразователя формы или стержни отверждаются до резиноподобного состояния, освобождаются от модельной оснастки и помещаются в нагревательную печь для окончательного отверждения и структурирования связующего, осуществляемого при температуре, необходимой для разложения перекисного соединения.

Известно, что во время гидролиза этилсиликата нередко происходит циклизация продуктов гидролиза. Появление в полимерной сетке дефектов, вызванных возникновением неэффективных цепей, связанных с узлами сетки только одним концом или замкнутых в виде циклов-петель, резко снижает прочностные свойства поликонденсата. Рост циклических полимеров возможен только при разрыве кольца с образованием связи Si-O-Si или вследствие окисления этоксильных групп. Применение перекисного катализатора на-

ряду с аминным или щелочным способствует формированию плотной бездефектной структуры связующего, придающей форме высокую прочность. Улучшение физико-механических характеристик керамики до и после прокаливания объясняется тем, что при отверждении ее в присутствии перекиси лаурила происходит окисление боковых органических радикалов (этоксигрупп) и образование поперечных связей в полимере при использовании даже не полностью гидролизованного этилсиликата, а также вследствие раскрытия неэффективных циклов, не участвующих в образовании пространственной трехмерной структуры связующего, высокоактивными перекисными радикалами. В результате наиболее полно используются связующие способности кремний-органического полимера (этилсиликата).

В случае применения керамических форм для получения отливок большей массы, а также при использовании тонких или пустотелых стержней, целесообразно максимальное повышение прочности керамики. Кроме того, повышенная прочность керамики при изготовлении керамических форм по постоянным моделям способствует максимальному уменьшению толщины керамического облицовочного слоя, что сокращает расход суспензии и несколько снижает требования к газопроницаемости. Для обеспечения повышенной прочности нагрев форм после отверждения суспензии необходимо вести до 50-75°C и выдерживать при этих температурах в течение 50-70 мин. При этом достигается полное протекание первого этапа разложения перекиси лаурила и частичное разложение ее по второму этапу. Это способствует созданию керамических слоев высокой прочности. В дальнейшем при прокаливании форм выделение CO₂ из перекиси лаурила происходит через микротрещины керамического слоя и не снижает его прочностных показателей.

При заливке керамических форм кипящей сталью при наличии в отливке тонких сечений, а также при использовании массивных керамических форм с толстой облицовкой, целесообразно получать керамические слои повышенной газопроницаемости. Для обеспечения этого показателя нагрев форм после отверждения ведут до 80-100°C

и выдерживают при этих температурах в течение 45-60 мин. При прогреве керамических форм до указанных температур происходит интенсивное разложение перекиси лаурила по 1 и 2 этапам одновременно. Процесс сопровождается резким повышением газопроницаемости форм и стержней при некотором снижении их прочности.

Для обеспечения одновременного повышения прочности и газопроницаемости отвержденные формы нагревают в печи до 50-75°C, выдерживают при этой температуре 15-20 мин, продолжают нагрев до 80-100°C и выдерживают в этом интервале температур 40-50 мин. В течение непродолжительной выдержки при температурах 50-75°C происходит разложение перекиси лаурила по первому этапу с выделением активных перекисных радикалов, с образованием поперечных связей в полимере и упрочнением керамики. При дальнейшем нагреве и выдержке при 80-100°C наступает второй этап разложения перекиси лаурила с выделением CO₂ и повышением газопроницаемости керамики. Показатели прочности ее при этом снижаются незначительно и остаются выше соответствующих показателей физико-механических свойств прототипа.

Технология приготовления суспензии.

В емкость лопастной мешалки вливают связующее - гидролизованный раствор этилсиликата (ГРЭ) и технологическую добавку - ацетоновый раствор перекиси лаурила. Далее при перемешивании вводят огнеупорные материалы, например кварцевый песок ККО2А и пылевидный кварц ПК-2 непрокаленный в отношении 1:2. Для приготовления связующего использовали запорожский этилсиликат марки 32 по МРТУ 6-02-415-67. Гидролиз проводили однофазным способом, условное содержание SiO₂ в связующем 16%. После введения всех компонентов суспензии добавляли гелеобразователь - 40%-ный водный раствор триэтанолamina (ТУ 6-09-2442-72), суспензию перемешивали 30 с и выливали в приготовленную оснастку. Через 1-2 мин суспензия отверждается. Формы удаляли на оснастки и устанавливали в нагревательную печь при температуре, превышающей температуру разложения

перекиси лаурила. После проведения тепловой обработки формы прокаливали при 900°C в течение 1 ч.

Составы суспензий, с которыми были проведены испытания, представлены в табл. 1, результаты испытаний керамики различных составов при различных режимах тепловой обработки приведены в табл. 2. Составы 15 и 16 - суспензия, взятая за прототип. Для уточнения режимов тепловой обработки и оптимального времени выдержки керамических форм или стержней при различных температурах дальнейшие исследования проводили на составе 9. Результаты исследований приведены в табл. 3 и 4.

Испытания проводили по стандартным методикам. Прочность на изгиб измеряли на разрывной машине РМ-30, газопроницаемость - на аппарате для испытания газопроницаемости формовочных смесей с показывающим силифонным манометром производства ПНР типа LPiR.

Проведенные испытания подтверждают высокую эффективность использования предлагаемой суспензии в указанных пределах для повышения прочности до и после прокаливания и газопроницаемости керамических покрытий.

Для обеспечения повышенной газопроницаемости керамических форм и стержней оптимальными параметрами тепловой обработки, согласно результатам испытаний, представленным в табл. 3, являются выдержка керамики при 80-100°C в течение 45-60 мин. За это время полностью происходит 2-й этап разложения перекиси лаурила, который, накладываясь на 1-й этап, обеспечивает повышенную газопроницаемость форм и стержней при одновременном увеличении прочности керамики по сравнению с прототипом.

Оптимальная технология получения керамических форм и стержней повышенной прочности и газопроницаемости заключается в ступенчатой тепловой обработке. На 1-й ступени форму (стержень) нагревают до 50-75°C и выдерживают при этой температуре в течение 15-20 мин. Затем температуру быстро повышают до 80-100°C с выдержкой при этой температуре в течение 40-50 мин.

Применение состава суспензии для изготовления керамических литейных форм и стержней и способа ее использования позволяет снизить себестоимость получения точных отливок за счет уменьшения брака по газовым раковинам и от разрушения форм.

Таблица 1

Ингредиенты	Составы смесей															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Гидролизующий раствор этилсиликата	19	21	21	21	21	21	21	24	24	27	27	29	21	27	21	21
Гелеобразователь 40%-ный водный раствор триэтанолamina	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	1,1	1,1	1,1	0,5	1,3	0,7	1,1
30%-ный водный раствор перекиси водорода															0,06	0,06
10%-ный ацетоновый раствор перекиси лаурила	0,2	0,1	0,2	0,5	1,5	2,0	2,2	0,2	1,5	0,2	2,0	1,5	0,2	2,0	-	-
Огнеупорный наполнитель	80,1	78,2	78,1	77,8	76,8	76,3	76,1	74,9	73,6	71,7	69,9	68,4	70,3	69,7	70,24	71,64

Таблица 2

Свойства	Составы смесей															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Предел прочности на изгиб до прокаливания, МПа	$\frac{0,66}{0,60}$	$\frac{0,71}{0,70}$	$\frac{1,28}{1,13}$	$\frac{1,74}{1,18}$	$\frac{3,17}{0,9}$	$\frac{3,62}{0,7}$	$\frac{3,65}{0,47}$	$\frac{1,42}{1,08}$	$\frac{4,22}{0,93}$	$\frac{1,53}{1,21}$	$\frac{4,56}{0,93}$	$\frac{4,34}{0,91}$	$\frac{0,58}{0,51}$	$\frac{4,61}{0,94}$	$\frac{0,22}{0,18}$	$\frac{0,35}{0,21}$
Предел прочности на изгиб после прокаливания, МПа	$\frac{0,60}{0,56}$	$\frac{0,65}{0,62}$	$\frac{1,25}{1,1}$	$\frac{1,53}{1,05}$	$\frac{3,01}{0,73}$	$\frac{3,37}{0,7}$	$\frac{3,4}{0,36}$	$\frac{1,23}{0,91}$	$\frac{4,11}{0,89}$	$\frac{1,31}{0,91}$	$\frac{4,43}{0,99}$	$\frac{4,25}{0,89}$	$\frac{0,45}{0,4}$	$\frac{4,48}{1,0}$	$\frac{0,17}{0,12}$	$\frac{0,27}{0,13}$
Газопроницаемость после прокаливания, усл.ед.	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{38}$	$\frac{4}{56}$	$\frac{4}{63}$	$\frac{6}{83}$	$\frac{9}{91}$	$\frac{13}{103}$	$\frac{0}{38}$	$\frac{8}{78}$	$\frac{0}{51}$	$\frac{8}{71}$	$\frac{7}{74}$	$\frac{1}{33}$	$\frac{8}{73}$	$\frac{32}{56}$	$\frac{44}{49}$
Предел прочности на сжатие после прокаливания, МПа	$\frac{1,80}{1,60}$	$\frac{2,03}{2,1}$	$\frac{2,9}{2,2}$	$\frac{4,7}{2,3}$	$\frac{7,3}{1,5}$	$\frac{8,6}{1,4}$	$\frac{8,8}{1,43}$	$\frac{2,1}{1,2}$	$\frac{2,6}{1,9}$	$\frac{3,6}{3,7}$	$\frac{10,7}{5,07}$	$\frac{10,1}{4,8}$	$\frac{1,8}{1,72}$	$\frac{11,1}{5,6}$	$\frac{0,91}{0,9}$	$\frac{1,02}{1,2}$
Качество поверхности формы T = 65°C	Раковины	Поверхность гладкая, без пор, трещин и коробления										Коробления трещины	Надо-липы	Множество раковин коробления		
Качество поверхности формы T = 90°C	Раковины	Поверхность гладкая без крупных пор и короблений				Много пор		Поверхность гладкая без крупных пор, трещин, коробления		Коробления и трещины		Надо-липы	Множество раковин			

Примечание. В числителе дроби указаны характеристики форм, прошедших тепловую обработку при 65°C в течение 1 ч; в знаменателе - при 90°C в течение 1 ч.

-33-

Таблица 3

Свойства	Продолжительность тепловой обработки, мин					
	30	45	50	60	70	75
Формы обработаны при T = 45°C. Предел прочности на изгиб после прокаливания, МПа	0,30	0,31	0,35	0,4	0,52	0,52
Газопроницаемость, усл.ед.	2	2	3	3	3	3
Качество поверхности	Гладкая, без пор, трещин и короблений					
" T = 50°C, " МПа	1,52	2,34	3,01	3,56	3,99	3,60
Газопроницаемость, усл.ед.	5	5	5	6	6	6

Продолжение табл. 3

Свойства	Продолжительность тепловой обработки, мин					
	30	45	50	60	70	75
Качество поверхности	Гладкая, без пор, трещин и короблений					
-"- Т = 65°C, -"- МПа	2,61	2,78	3,68	4,11	4,42	4,46
Газопроницаемость, усл. ед.	7	7	8	8	9	9
Качество поверхности	Гладкая, без пор, трещин и короблений					
-"- Т = 75°C; -"- МПа	2,78	2,98	4,13	4,25	4,14	4,0
Газопроницаемость, усл. ед.	8	9	9	9	12	15
Качество поверхности	Гладкая, без пор, трещин и короблений					
-"- Т = 80°C, -"- МПа	1,57	1,26	1,24	0,98	0,91	0,90
Газопроницаемость, усл. ед.	29	35	46	67	70	71
Качество поверхности	Поверхность гладкая			Появляются мелкие поры		
-"- Т = 90°C, -"- МПа	1,0	0,96	0,93	0,89	0,83	0,82
Газопроницаемость, усл. ед.	48	71	75	78	80	82
Качество поверхности	Мелкие поры, не ухудшающие качества					
-"- Т = 100°C, -"- МПа	0,88	0,85	0,83	0,81	0,77	0,72
Газопроницаемость, усл. ед.	60	80	81	82	85	89
Качество поверхности	Мелкие поры, не ухудшающие качества			Крупные поры, трещины		
-"- Т = 110°C, -"- МПа	0,79	0,76	0,50	0,38	0,36	0,36
Газопроницаемость, усл. ед.	69	84	90	99	102	102
Качество поверхности	крупные поры, вздутие		трещины, вздутие		вздутие, трещины, вздутие, поры разрывы	