

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra strojírenské technologie



Studijní obor: **2303V002** - Strojírenská technologie

**SLEDOVÁNÍ VLASTNOSTÍ FORMOVACÍCH A JÁDROVÝCH
SMĚSÍ BĚHEM JEJICH TEPELNÉHO NAMÁHÁNÍ**

**MONITORING OF PROPERTIES OF MOULDING AND CORE
MIXTURES DURING THEIR THERMAL STRAINING**

[Doktorská disertační práce]

Doktorand: Ing. Jiří M a c h u t a

Školitelka: prof. Ing. Iva Nová, CSc.

Vedoucí katedry: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Liberec, 2010

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Univerzitní knihovna
Voroněžská 12, 461 01 Liberec
PSČ 461 01

U 6948

KSP
1669.
ob. 166. 1 p.

Abstrakt:

Tato disertační práce se zabývá sledováním a měřením vlastností formovacích a jádrových slévarenských směsí během jejich tepelného namáhání. Práce je zaměřena na plynotvornost a rozměrovou dilataci těchto směsí. Plynotvorností se rozumí množství (objem) uvolněných plynů během zahřívání vzorku formovací nebo jádrové směsi. Dilataci je myšlena změna délkových rozměrů vzorku opět během tepelné zátěže, která simuluje liti tekutého kovu do reálné slévarenské formy. Práce popisuje základní charakteristiku slévarenských směsí, vliv plynotvornosti a dilatace formovací a jádrové směsi na vznik vad odlitků a také je popsán mechanismus vzniku a vývinu plynů ze směsi. Součástí této práce jsou dále výpočty vzniklého množství plynů a průběhů změn Gibbsovy energie chemických reakcí, které jsou hlavní příčinou plynotvornosti slévarenských směsí. Experimentální část je zaměřena na přípravu vzorků, popis a kalibraci obou zařízení na KSP TU v Liberci, a hlavně na měření plynotvornosti a dilatace pro různé slévarenské směsi. Získané výsledky byly statisticky vyhodnoceny.

Klíčová slova: Formovací směsi, jádrové směsi, plynotvornost slévarenských směsí, dilatace slévarenských směsí

Abstract:

This diploma thesis deal with monitoring and measuring properties of molding and core foundry mixtures during their thermal straining. This diploma thesis is directed to gassines and dimensional dilatation of these mixtures. The gassines means an amount (volume) of flowing gasses during heating of sample of molding or core mixtures. The dilatation is change of length dimansions of sample during thermal straining which is simulation casting of molten metal to real mould. This thesis describes basic characteristic of foundry mixtures, influence of gassines and dilatation of molding and core mixtures on generation of defects of castings and there is described mechanism of generation and evolution of gassas from mixtures too. Calculations of incurred amount of gasses and curves of change of Gibbs energy of chemical reactions which they are main causes of gassines of foundry mixtures. The experimental part is directed on prepare of samples, characteristic and calibration both devices on KSP TU in Liberec and in the main on measure of gassines and dilatation for different foundry mixtures. The acquired results was statistic evaluated.

Key words: forming mixtures, core mixtures, gassiness of foundries mixtures, thermal expansivity of foundries mixtures

„Existuje pouze jediný opravdový přepych, přepych lidských vztahů“

Antoine De Saint Exupéry

Poděkování

Děkuji své školitelce paní prof. Ing. Ivě Nové, CSc. za cenné rady, podporu a vedení důležitou etapou mého života. Dále bych rád poděkoval své kolegyni Ing. Stanislavě Krýslové, Ph.D., hlavně za pomoc v začátcích mého studia. Za cenné rady, věnovaný čas a za připomínky si zaslouží poděkování vedle mé rodiny také mnoho dalších, kteří přispěli k vytvoření této disertační práce. Samotnou práci bych rád věnoval svému synovci Vojtěchu Vancovi, který v době dokončování této práce bude slavit své 2. narozeniny a přeji mu krásný život plný poznání a osobních úspěchů.

OBSAH

OBSAH	5
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	7
1. ÚVOD	9
1.1 HISTORIE VÝVOJE SLÉVÁRENSKÝCH SMĚSÍ V ČESKÝCH ZEMÍCH.....	10
1.2 CÍLE ŘEŠENÍ DOKTORSKÉ PRÁCE.....	21
1.3 PUBLIKACE VZTAHUJÍCÍ SE K ŘEŠENÍ DOKTORSKÉ PRÁCE	22
2. CHARAKTERISTIKA FORMOVACÍCH A JÁDROVÝCH SMĚSÍ [1], [4], [6], [7]	24
2.1 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH SLÉVÁRENSKÝCH POJIV	30
3. DŮSLEDKY TEPELNÝCH PROCESŮ VE SLÉVÁRENSKÝCH FORMÁCH [1], [2], [4], [12]	41
3.1 TEPELNÉ DILATACE SLÉVÁRENSKÝCH FOREM A JADER	41
3.2 MECHANISMUS VZNIKU A VÝVINU PLYNŮ A PAR V PÍSKOVÝCH FORMÁCH.....	44
3.2.1 PLYNOTVORNOST FORMOVACÍCH A JÁDROVÝCH SMĚSÍ	48
3.2.2 ZPŮSOBY VZNIKU PLYNŮ U FORMOVACÍCH A JÁDROVÝCH SMĚSÍ [1]	51
3.2.3 POPIS VZNIKU A PRONIKÁNÍ PLYNU Z FORMY NEBO JÁDRA DO TAVENINY	54
3.2.4 KONDENZAČNÍ ZÓNA PŘI TEPELNÉM OVLIVNĚNÍ SMĚSÍ S VODOU	57
3.3 METODY SLEDOVÁNÍ PLYNOTVORNOSTI A DILATAČNÍCH VLASTNOSTÍ FOREM A JADER [2]	62
3.3.1 METODY MĚŘENÍ PLYNOTVORNOSTI PŘÍMÉ – PROVOZNÍ.....	64
3.3.2 METODY MĚŘENÍ PLYNOTVORNOSTI NEPŘÍMÉ - LABORATORNÍ.....	66
3.3.3 METODY SLEDOVÁNÍ DILATAČNÍCH VLASTNOSTÍ	68
4. VÝPOČTOVÉ METODY PŘI SLEDOVÁNÍ TEPELNÉHO ZATÍŽENÍ SLÉVÁRENSKÝCH FOREM A JADER.....	70
4.1 VÝPOČTY UVOLNĚNÝCH PLYNŮ PRO SLEDOVANÉ CHEMICKÉ REAKCE	70
4.2 VÝPOČTY ZMĚN GIBBSOVY ENERGIE PRO SLEDOVANÉ CHEMICKÉ REAKCE	71
5. EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ PLYNOTVORNOSTI	80
5.1 CHARAKTERISTIKA SOUČASNÉHO ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ PLYNOTVORNOSTI....	80
5.2 NÁVRH A POPIS METODIKY PŘÍPRAVY VZORKŮ PRO SLEDOVÁNÍ PLYNOTVORNOSTI.....	86
5.3 SLEDOVÁNÍ PLYNOTVORNOSTI VYBRANÝCH SLÉVÁRENSKÝCH SMĚSÍ	89
5.4 VYHODNOCENÍ ZÁZNAMŮ MĚŘENÍ PLYNOTVORNOSTI.....	97

6. EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ DILATACE	112
6.1 CHARAKTERISTIKA SOUČASNÉHO ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ DILATACE SLÉVÁRENSKÝCH SMĚSÍ.....	112
6.2 NÁVRH A POPIS METODIKY PŘÍPRAVY VZORKŮ PRO MĚŘENÍ DILATACE	114
6.3 SLEDOVÁNÍ PRŮBĚHU DILATACE VYBRANÝCH SLÉVÁRENSKÝCH SMĚSÍ	116
6.4 VYHODNOCENÍ ZÁZNAMŮ MĚŘENÍ DILATACE	119
6.5 VÝPOČET HODNOT SOUČinitele TEPLITNÍ DILATACE	129
6.6 SLEDOVÁNÍ SOUVISLOSTÍ MEZI PLYNOTVORNOSTÍ A DILATACÍ U VYBRANÝCH SLÉVÁRENSKÝCH MATERIÁLŮ	133
7. DISKUSE VÝSLEDKŮ	138
8. ZÁVĚR.....	153
SEZNAM LITERATURY	160
SEZNAM OBRÁZKŮ	164
SEZNAM TABULEK	166

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	součinitel plynotvornosti směsi	$[\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1/2}]$
a	střední teplotní vodivost formy	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
a, b, c, c'	experimentálně stanovené konstanty	[1]
a_F	součinitel teplotní vodivosti vysušené vrstvy formy	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
C	molová tepelná kapacita	$[\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
c	měrná tepelná kapacita (měrné teplo)	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
c_F	střední měrná tepelná kapacita materiálu formy při teplotním intervalu T_F až T_V ;	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
c_F	střední měrná tepelná kapacita materiálu formy	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
c_V	měrná tepelná kapacita vody	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
d_i	průměr částice	[cm]
G	Gibbsova energie	[J]
H	entalpie	[J]
H_F	hloubka prohřátí formy	[m]
K_F	koeficient prohřátí formy	$[\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}]$
L_{KR}	latentní krystalizační teplo materiálu odlitku	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$
L_V	výparné teplo vody	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$
m	hmotnost	[kg]
M	relativní molová hmotnost látky	[g]
m_c	celková hmotnost všech frakcí	[g]
M_{CaCO₃}	molární hmotnost CaCO_3	$[\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]$
m_{xi}	hmotnost částice	[g]
m_i	hmotnost frakce ostřiva	[g]
n₃	stupeň náhradní křivky pro 3. oblast ($n_3 = 3$)	[1]
p	tlak	[Pa]
P_a	atmosférický tlak	[Pa]
P_f	přetlak plynů ve formě	[Pa]
P_m	metalostatický tlak	[Pa]
P_p	odpor kovu proti vniknutí plynové bubliny	[Pa]
P_{pf}	přetlak plynů nad hladinou roztaveného kovu	[Pa]
q_{TP}	měrné množství vyloučených plynů při teplotě T_P (vztaž. k 1 % pojiva)	$[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
r	měrná plynová konstanta	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
ρ_Φ	hustota formy	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ_{xΦ}	hustota převlhčené směsi v kondenzační zóně	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$

s	procento pojiva ve formovací směsi	[%]
S	plocha styku odlitku a formy	[m ²]
S	Entropie	[J.K ⁻¹]
S_{gi}	povrch 1 g frakce	[cm ² · g ⁻¹]
S_{mi}	měrný povrch frakce	[cm ² · g ⁻¹]
T	Teplota	[K]
t	doba ohřevu	[s]
t_p	čas vývinu plynů	[s]
T_F	počáteční teplota formy	[°C, K]
T_P	teplota při které končí vylučování plynné fáze	[°C, K]
T_{pF}	přírůstek reakčního tepla během reakce	[°C, K]
T_V	teplota ohřátého povrchu formy	[°C, K]
T_{PR}	teplota na lici formy	[°C, K]
T_S	teplota, kdy dochází k vylučování plynů ve formě	[°C, K]
T_V	teplota vypařování	[°C, K]
v	objem uvolněných plynů	[cm ³]
V	měrný objem	[m ³ · kg ⁻¹]
V₀	objem soustavy měřicího zařízení	[m ³]
V_m	molový objem plynu	[m ³ · kmol ⁻¹]
w₃	vlhkost ve 3. oblasti pískové formy v místě x (tj. rozhraní 2. a 3. oblasti)	[%]
w_F	výchozí obsah vlhkosti	[%]
w_{KZ}	obsah vody v kondenzační zóně	[%]
Δp	změna tlaku	[Pa]
ΔV	změna objemu	[m ³]
λ_F	součinitel tepelné vodivosti formy	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
ξ_o	tloušťka ztuhlé vrstvy odlitku v časovém okamžiku t.	[mm]
ΔC_p	změna molové tepelné kapacity během reakce	[J.K ⁻¹]
ΔH	změna entalpie	[J]

1. ÚVOD

Slévárenství je jedním z nejdůležitějších odvětví jak světového, tak i našeho průmyslu. Výroba odlitků v České republice byla na přelomu tisíciletí ovlivněna prudkým rozvojem automobilového průmyslu. České odlitky automobilových dílů si úspěšně nacházejí své zákazníky i v zahraničí a napomáhají tak tomu, že české slévárenství se stává skutečně jedním z nejvýznamnějších a nejúspěšnějších odvětví našeho hospodářství a nabývá tak už i evropského významu. Ačkoliv dominantní postavení v objemu výroby na trhu zaujímají slitiny železa (litina s kuličkovým grafitem, litina s lupínkovým grafitem, popř. ocel na odlitky apod.), slitiny neželezných kovů (Al, Zn, Cu, apod.) vykazují největší růstový potenciál. Proto je v současné době snaha vyrábět odlitky, které v co největší míře splní zákaznickovy požadavky na kvalitu při současném zachování či zvýšení efektivnosti výroby a produktivity práce i s ohledem na ekologickou únosnost.

Ke splnění těchto cílů napomáhá i uplatňování nových formovacích a jádrových směsí, které již více splňují přísná ekologická kritéria. Protože pojivové systémy těchto směsí bývají dosti často na organickém základě, je nebezpečí většího uvolňování plynů proti pojivům anorganickým. Z tohoto důvodu je nutno neustále zdokonalovat metody jejich analýzy. Mezi tyto metody se řadí např. sledování plynotvornosti a dilatačních vlastností formovacích a jádrových směsí při jejich tepelném ovlivnění. Sledování těchto jevů je věnována velká pozornost, avšak provádění experimentálních měření vyžaduje použití speciálních měřicích zařízení. Pro sledování plynotvornosti byla vypracována celá řada analyzačních metod. Mezi standardně vyráběná zařízení pro měření plynotvornosti se řadí např. přístroj Ströhlainův, který sleduje množství plynů uvolněných ze zahřátého vzorku na základě změny výše hladiny kapaliny. Dalším zařízením je přístroj známý pod označením PGM od švýcarské firmy +GF+ a jeho zdokonalený typ označovaný PGD. Systém obou přístrojů využívá kalibrovanou byretu, což vyžaduje náročnou obsluhu. Přístroj PGD měří tlak uvolněných plynů zahřívání vzorku směsí pomocí manometru. Podobně je tomu s vývojem a konstrukcí měřicího zařízení pro sledování dilatačních vlastností formovacích a jádrových směsí během jejich zahřívání.

Na katedře strojírenské technologie TU v Liberci byla od 80. let minulého století zkonstruována celá řada měřicích zařízení, jak pro měření plynotvornosti, tak pro sledování dilatačních vlastností formovacích a jádrových směsí. V oblasti sledování

plynotvornosti byla vždy snaha, aby vyvinuté měřicí zařízení bylo založeno na měření množství uvolněných plynů nebo jejich tlaku a aby výsledkem byla registrace výsledků v závislosti na čase. Tato zařízení byla postupně zdokonalována.

Můj podíl na zdokonalení obou zařízení souvisí s jejich rekonstrukcí, s vytvořením podpůrných programů pro registraci uvolněných plynů a měření dilatace, nastavení parametrů a přípravy správného technologického postupu měření pro přesnější výsledky měřených vzorků a s přípravou správného technologického postupu přípravy vzorků.

V příloze č. 1 je uveden popis a schéma zařízení pro měření plynotvornosti, které bylo na tomto pracovišti (dnes Katedra strojírenské technologie, FS TU v Liberci) zkonstruováno v 80. letech minulého století.

Podobným vývojem prošlo i zařízení pro sledování dilatačních vlastností formovacích a jadrových směsí. Konstrukce dilatometru z 80. let též byla provedena na našem pracovišti a je uvedena v příloze č. 2.

1.1 Historie vývoje slévárenských směsí v českých zemích

Jak je obecně známo, počátky slévárenství ve světovém měřítku spadají do období cca 6 000 let před našim letopočtem. Předpokládá se, že pro zhotovení odlitků sloužila jako formovací materiál hlína, popř. kamenné formy (kadluby). Z dob cca 1300 před n. letopočtem jsou také známy hliněné formy na tzv. ztracený vosk.

Určitý vývoj slévárenství nastal v 18. století, v období průmyslové revoluce a rozvojem textilní výroby. K dalšímu výraznému vývoji dochází na počátku 20. století. V této době se pro výrobu forem používala pojiva na základě jílů a pro výrobu jader olejová pojiva. 30. léta minulého století jsou spojena s prvními zmínkami o výrobě forem zmrazováním BEDNÁŘOVÁ [75]. Další vývoj materiálů forem a jader nastává v období 2. světové války a po válce. Např. patent Croninga z roku 1944, týkající se pryskyřice a u nás známý patent Petržely z 12.12.1947, kde využívá pojivo ve formě vodního skla vytvrzeného CO_2 , viz příloha č. 3. Později se začínají intenzivněji uplatňovat organické pojivové systémy, které přispívají k vysoké produktivitě především výroby jader. Značný vývoj v oblasti uplatnění formovacích a jadrových směsí nastal s rozvojem automobilového a leteckého průmyslu. V současné době je tento vývoj úzce spojen s otázkami ekologickými a ekonomickými.

Samotný vývoj a použití typů formovacích a jádrových směsí lze dokumentovat pouze na základě vědeckých publikací v odborné literatuře odpovídající doby. Bohužel, u nás to dlouhá léta mohlo být pouze prostřednictvím odborného časopisu Slévárenství nebo Litějnovo proizvodstvo, později německého časopisu Gißerei. Vybrané publikace plně pokrývaly potřeby doby, možnosti a k tomu odpovídající kvalitu produkovaných odlitků. Vývoj s sebou nenese pouze hledisko ceny, kvality, dostupnosti, ale čím více se blížíme k dnešní době, můžeme sledovat zvyšující se důraz na ekologii, životní prostředí a v neposlední řadě na zdraví zaměstnanců, kteří denně s těmito materiály přicházejí do styku.

Padesátá léta minulého století zaznamenala počátek chemizace výroby forem a jader. K tomu výrazně přispěl již zmíněný objev Lva Petržely a jeho patent čs. 81 931: „Chemicky tvrzené směsi na bázi vodního skla vytvrzené CO_2 “. Takto tvrzené směsi byly postupně zaváděny do slévárenské výroby. Pro tuto metodu byla důležitá zdravotní nezávadnost, rychlost procesu, která současně umožňovala výrobu forem a jader bez sušení.

Šedesátá léta minulého století jsou obdobím vzniku vazných a polovazných CT směsí. Petržala se začal zabývat zvýšením rozpadavosti klasických CT směsí. První publikace o samotvrdnoucích směsích s vodním sklem (ST směsi, s výraznou exotermickou reakcí, metoda N) jsou z roku 1963, jak uvádí JELÍNEK [6]. V tomto období začíná být věnována pozornost i organickým pojivům. Značná pozornost byla věnována použití fenolformaldehydové pryskyřice jako pojiva, které se ovšem později ukázalo jako zdravotně nevhodné, až závadné. V těchto letech byly také uveřejněny zkušenosti s výrobou skořepinových forem pro žebrované válce metodou horkých jaderníků [18], bylo upozorňováno na nutnost zhušťování směsí vstřelováním.

Jde o metodu výroby tenkostěnných nebo převážně dutých jader (představují skořepinový obal) ze suché, dokonale sypké směsi, která se skládá z křemenného ostříva, z teplem tavitelné a tvrditelné pryskyřice a popř. dalších přísad. Jako pojivo je použita fenolformaldehydová pryskyřice, jejíž teplota termodestrukce je kolem $900\text{ }^\circ\text{C}$. Tento objev znamenal velký krok ve slévárenství, hlavně svým netradičním přístupem, a to použitím v širším měřítku znalosti chemie při výrobě forem a jader. Vývoj dnešních moderních směsí, jejich zkoušení a inovace jsou založeny především na znalosti chemické podstaty těchto směsí a probíhajících reakcích.

V roce **1964** byla prezentována výroba jader s použitím hlavně CT směsí, pryskyřičných, olejových, škrobových pojiv, melasy a další speciálních směsí, jak uvádí MACA A SEDLÁK [19]. Dále ROTTER a FOŠUM [20] sledovali vlastnosti vazných formovacích směsí s vodním sklem a bentonitem. V této době se začínala v různých slévárnách uplatňovat chemizace procesu výroby jader, např. v Moravských železárnách začali používat metodu Hot-Box. V této době se také začala používat jádra na bázi termosetů (dnes se označují reaktoplasty) rychle vytvrditelných teplem obchodního značení: Dextroner S7, Glukopren, furanové pryskyřice, fenol- resolové pryskyřice FR 75 a fenol-cukr-resolová pryskyřice, HODANĚ [21].

K lití velkých a tlustostěnných ocelových odlitků, které se dříve provádělo do sušených šamotových forem, se začalo využívat vazných CT směsí s přísadou určitého množství bentonitu. (85% ostriva, 5% vodního skla, 10% jílu), jak uvádí HIRSCH, EINERT, FISCHER [22].

S rozvojem formovacích směsí byly také čím dál více uplatňovány kontrolní metody, v 60. letech minulého století byl mimo jiné započat výzkum teplotní roztažnosti formovacích směsí. Firma BCRA pro tyto potřeby vyvinula potřebný přístroj. Teplotní roztažnost materiálů byla sledována hlavně u formovacích směsí používaných pro přesné lití, jak publikuje LEADBETTER A LINDOP [29].

V roce **1966** bylo PYTLÍKEM a KOCOURKEM [23] prezentováno použití nového druhu pryskyřice pro výrobu samotuhnoucích jader (označení urychlovače F a katalyzátoru ESM 38). Dříve byla pro výrobu odlitků textilního průmyslu používána jádra z pryskyřice označované Balit FAM (směs tvoří poměr 100 kg křemenného ostriva T2S, 2,5 kg pryskyřice – vedené pod názvem urychlovač F a 2 kg katalyzátoru ESM 38).

V tomto období OTÁHAL a SCHNAIDER [24] prezentovali jádrové směsi s přísadami, které vytvářejí odolnost proti deformacím ve spěchovaném tvaru. Byly to směsi s modifikovanými škrobovými deriváty. Pro výrobu olejových jádrových směsí byly používány modifikované a oxidované škroby, které zvyšují vaznost a rozměrovou stálost směsí za syrova při jejich vysoké tekutosti. U bentonitových formovacích směsí modifikované škroby zvyšují podstatně pevnost směsí po vysušení.

Značná pozornost byla věnována i CT směsím vytvrzovaných CO_2 využívaných pro výrobu ocelových odlitků. Dříve se CT směsi často označovaly chemicky tvrzené směsi (křemenného ostriva pojené vodním sklem, u kterých se dosáhne požadovaných

mechanických vlastností profouknutím formy plyným CO_2). Směsi mají dobrou tekutost, jednoduchou přípravu, zvýšenou odolnost vůči zá lupům, kvalitní povrchovost odlitků a menší přídavky na opracování [25]. ROUS a PODOLNÍK [28] prezentovali rozbor vlivů CT směsi na tvorbu trhlin u ocelových odlitků.

Chemicky tvrzené směsi přinesly velké změny ve slévárenské výrobě a jejich technologiích. Na jejich základě probíhal vývoj nových samotvrdnoucích směsí s vodním sklem (tzv. ST směsi).

V této době pro velké odlitky o hmotnosti několika desítek tun a tloušťce stěny cca 120 mm se začaly používat chrommagnezitové formovací směsi na syrovo. Jsou to směsi bentonitové a směsi CT s křemenným ostřivem označované jako CT- SiO_2 směsi. Následně byla hledána i nová ostřiva, aby směsi vykazovaly vyšší tepelnou odolnost a lepší technologické vlastnosti, tuto problematiku publikovali JELÍNEK [30], MACÁŠEK, RUSÍN, JIRÁK [31].

V roce 1966 DVOŘÁK [26] popisuje problematiku výroby jader do kovových jaderníků s použitím technické močoviny při výrobě přesných odlitků. POZONEV [27] se ve stejném roce zabývá fyzikálně-chemickými vlastnostmi bentonitů. Hlavní pozornost byla věnována sodno-vápenatým bentonitům, které byly vhodné pro výrobu forem.

V roce 1968 DOŠKÁŘ a GABRIEL [33] publikovali poznatky o kvalitě samonosné skořepiny na výrobu přesných odlitků. Konkrétně byl sledován vliv obalové hmoty a sušení obalů na pevnost keramických forem. Směs byla připravována z křemenné moučky a kapalného pojiva, zde byl používán etylsilikát 40. Tento materiál je určen pro výrobu forem na vytavitelný model.

JELÍNEK [34] publikoval výsledky o rozpadavosti CT směsí, konkrétně rozpadavost směsí vlivem Al_2O_3 . Koncem šedesátých let MACÁŠEK a RUSÍN [36] publikovali poznatky o použití karbamidových směsí pro výrobu slévárenských forem a jader. Karbamidové pryskyřice jsou v podstatě dvousložková syntetická lepidla. Výrobu malých a středních jader a forem je možno provést samovolně, technologii karbamidových směsí, pomocí katalyzátoru, který ovlivňuje polarizaci pryskyřice.

PAULÍČEK HRIVNAK [35] se zabývali charakteristikou ztekucených formovacích směsí s vodním sklem, které jsou vhodné při výrobě větších forem a jader. Použité suroviny jsou vodní sklo, silikát a křemenné ostřivo. Výsledná směs má nižší zbytkovou pevnost než běžná CT směs.

K roku 1968 jsou datovány začátky metody Cold-Box, která byla vyvinuta ve Spojených státech amerických pod označením Cold-Box Ashland Proces.

Sedmdesátá léta minulého století - i v této době byla značná pozornost věnována CT směsím vytvrzeným CO_2 , řešily se některé nedostatky původní metody, především rozpadavost jader. Vedle používaného CO_2 se věnovala pozornost i dalším plyným látkám. Např. zkoušky ukázaly, že profukování CT směsí vzduchem je neúčinné. Vzduch byl používán u speciální vytvrzovací metody Zerasol, která tvoří disperzní soustavu. Vzduch musí mít teplotu asi 300°C . Rozpadavost směsi se blíží rozpadu směsi s organickými pojivy BURIAN a POLÁŠEK [37].

V roce 1972 se u nás objevily publikace uplatňující i statistické metody určené ke kontrole vhodnosti slévárenských směsí. Např. měření prodyšnosti BODEČEK [38] statistická metoda hodnocení granulometrické skladby umělých ostřiv [39], která zavádí kritérium granulometrie logaritmu pravděpodobnosti uspořádání ($\log w$). Dále např. měření roztažnosti a pevnosti skořepin z vybraných žáruvzdorných materiálů pro přesné lití ŠEVČÍK, GABRIEL [40]. Všechny výzkumy prováděné v této době byly za účelem zvýšení kontroly formovacích směsí s následně lepší kvalitou odlitků. V tomto smyslu bylo prováděno i sledování ovladatelného ztužování jader. Ukázalo se, že dostatečnou rozpadavost jader zajišťují pojivové systémy na základě organických pryskyřic. Za tepla, tj. metoda Hot Box s kyselým katalyzátorem a později fenolické pryskyřice s izokyanáty vytvrzovány triethylaminem [41].

V roce 1973 publikoval JELÍNEK [42] nové použití kritéria zrnitosti $\log w$ ke stanovení optimálního poměru dvou a více frakcí při přípravě ostřiv. Studium granulometrické skladby plniva u organických formovacích směsí s výrazně odlišnými technologickými a mechanickými vlastnostmi se zabývali HANAL a RŮŽIČKA [43]. Výrobu jader metodou Hot Box s použitím směsí obsahujících polyvinylalkohol a zvláštní přísady řešil kolektiv autorů ANGELOV, MOKEDONSKI, DOBREM, WOLKOW [46]. Jádra, na jejichž výrobu byly použity furanové pryskyřice, byly vytvrzovány speciálními kyselinami.

Značná pozornost byla věnována chrommagnezitovým směsím (CrMg), které se rychle rozšířily do oblasti výroby těžkých odlitků. Pojivem těchto směsí je bentonit. Současně byly používány i směsi CT-CrMg, tj. s vodním sklem a tvrzené CO_2 , kde bylo chrommagnezitové ostřivo. Tyto směsi mají vysokou odolnost proti zálupům.

V tomto roce byly publikovány výsledky studia příčiny a důsledku cristobalitické expanze u směsí s vodním sklem. Teoreticky i experimentálně se autoři pokoušeli vysvětlit cristobalitickou expanzi směsí $\text{SiO}_2\text{--CT}$ (CO_2). Dále byly studovány obecné zákonitosti destrukcí slévárenských formovacích směsí, a to konkrétně jejich morfologie zrnitých obálek slévárenských pojiv (resp. obálek pojiva) kolem zrn ostřiva a typ jejich destrukce. Byly sledovány obecné zákonitosti mezi ostřivem a pojivem u formovacích směsí [45]. MACA a KRÁLÍK [47] se zabývali otázkami použití samotvrdnoucích slévárenských směsí. Sledovali cementové směsi, směsi na základě furanových pojiv a samovolně tvrdnoucí směsi na bázi vodního skla.

V roce 1974 byly publikovány poznatky o fenolických pojivových systémech pro výrobu směsí vytvrzených ve studených jadernících. Konkrétně byly sledovány mechanismy vytvrzování fenolytických pryskyřic pomocí kyselých vytvrzovadel [48]. V této souvislosti bylo konstatováno, že použití močovinoformaldehydových pryskyřic pro metodu Hot Box je omezeno. V této době byly také publikovány poznatky o pojivu, resp. pryskyřici, která byla známá pod označením Umacol CM (výrobce VCHZ Pardubice), což byla močovinoformaldehydová pryskyřice obsahující 1% volného formaldehydu, VESELÝ [49].

V roce 1975 byla publikována PAVLISKOU [50] výroba chemicky vytvrzovaných jader vyrobených ve studených jadernících na automatické lince. Tato výroba jader byla založena na použití látek Gisanol B (pojivo), Gisanol H (katalyzátor) a Inocar (inhibitor).

V polovině 70. let dochází ke značnému zájmu o technologii výroby zmrazených forem. V odborné literatuře je vznik spojován s Velkou Británií, i když postupně se o tuto výrobu začalo zajímat Japonsko, Německo, Francie i Rusko. Dnes se tento způsob výroby forem označuje metoda EFF-SET a základním médiem pro jejich výrobu je kapalný dusík.

DLAZEK [51] publikoval v roce 1976 výhody samotvrdnoucí směsi s organickými pojivy např. furanovými pryskyřicemi nebo s modifikovanými fenolickými pryskyřicemi typu Sinotherm nebo Habrinol. Bylo konstatováno, že fenolitické pryskyřice lze použít pro přípravu ST směsí pro výrobu jader pro odlitky z litiny s lupínkovým grafitem, avšak většímu využití ST směsí brání vysoká cena. Ve stejném roce VESELÝ [52] uvedl možnosti využití domácích směsí na bázi organických pojiv. Byl vypracován návrh úpravy močovinoformaldehydových pryskyřic etylenglykosalem.

Od poloviny 50. let minulého století jsme svědky prudkého rozvoje samotuhnoucích směsí se syntetickými pryskyřicemi. Prosazují se směsí s vodním sklem a kapalnými tvrdidly. V roce 1977 KŘÍSTEK a BURIAN [53] publikovali poznatky a vlastnosti samotuhnoucí směsí s vodním sklem a kapalným tvrdidlem Esterol. Stejně duo autorů shrnulo základní vlastnosti koloidních soustav na bázi vodních skel [54].

V druhé polovině 70. let ULRICH a RUMLER [55] publikovali některé speciální metody pro zkoušení formovacích hmot. Jednalo se konkrétně o přípravu zkušebních těles, povrchové vlastnosti ostřiv, zkoušení z hlediska plynových vad. Současně uvádí i význam sledování vlastností za vysokých teplot, jako jsou např. zkoušky dilatačních a mechanických vlastností za vysokých teplot. Uvedli schéma měřicího zařízení pro měření plynotvornosti. Pro laboratorní zkoušení plynotvornosti formovacích a jádrových směsí byl určen přístroj PGD firmy Georg Fischer ze Švýcarska, kde samotná zkouška probíhá v atmosféře inertního plynu.

V roce 1979 prezentovala firma AFS International [56] poznatky o rozkladu pojiv během odlévání do forem a složení jejich exhalací. Tato publikace ukazuje rozkladové produkty a některé výsledné hodnoty. V této době KŘÍSTEK a BURIAN [57] prezentovali příspěvek o kinetice vytvrzování samotvrdnoucích směsí s vodním sklem a esterovými tvrdidly, resp. o působení esterů na vodní sklo. V tomto období je také věnována další pozornost zkoušení formovacích a jádrových směsí. Švýcarská firma Georg Fischer A.C. [59] popisovala přístrojového vybavení laboratoří a odbornost personálu pro jeho ovládání.

V této souvislosti je nutno uvést, že švýcarská firma Shaffhausen +GF+ začala již ve 40. letech vyrábět a dodávat zkušební přístroje pro laboratoře formovacích směsí.

Dalším výrobcem zkušebních přístrojů byla americká firma Dietert Co., jejíž výrobní sortiment byl stejný jako +GF+. V socialistických zemích to bylo Maďarsko, které v licenci +GF+ vyrábělo slévárenské vyhodnocovací a zkušební zařízení. Polsko vyrábělo zařízení zase v licenci Dietert Co. Kvalita těchto přístrojů v té době byla velmi dobrá. Svého času vyráběla také některé přístroje Zbrojovka Brno, což bylo v 50. a 60. letech, za doby působení dr. Petržely.

Osmdesátá léta minulého století, v roce 1980 FOŠUM [60] uvádí upřesněné názvosloví v oblasti formovacích látek. Tato publikace objasňuje charakteristiky, jako je formovací směs, co je proces zpevňování, co je pojivová soustava a dále rozdíl mezi

organickými a anorganickými pojivy. HORÁČEK, PAVELEK a RUSÍN [65] v této době věnovali pozornost skořepinovým formám a tunutí odlitků v těchto formách. V tomto období byla značná pozornost věnována anorganickým pojivům a výrobě přesných odlitků. Byly publikovány poznatky technologie o výrobě přesných odlitků v sádrových formách, zvláštní pozornost je věnována napěněným sádrovým formám, jejich tepelnému zpracování a výrobě odlitků, HOLUBEC [64]. HORÁČEK a kol. [66] publikovali poznatky o aplikaci elektro-fyzikálních metod k identifikaci vytvrzování systému vodní sklo-Esterol. V oblasti organických pojivových systémů byla neustálá snaha o uplatňování zdravotně a ekologicky příznivých pojiv.

V tabulce 1-1 je pro ilustraci uveden přehled výroby jader v letech 1977 a 1986 v SRN, podle KLOBÁSKY a NOVOTNĚHO [61].

Tabulka 1-1 Přehled výroby jader v r.1977 a v r.1986 v SRN [%], [61]

Směs	Slévárny	
	1977 [%]	1986[%]
Bentonit	4,4	0,1
směsi pro CO ₂	14,1	6,9
cementové směsi	3,1	0,6
Olejové	3,2	0,27
metoda Cold Box	8,8	29,8
metoda Hot Box	28,9	26,3
metoda Croning	19,6	18,2
samotvrdnoucí směsi	17,4	14,2
jiné, ostatní	0,5	3,63

V důsledku šetření nákladů na energii došlo k prudkému vývoji uplatnění metody Cold-Box.

Devadesátá léta minulého století, byl sledován další vývoj metody Cold Box, bylo zjištěno, SCHEREY [77], že se vysoce reaktivní polyuretanová pojiva i přes vysokou okamžitou pevnost vytvrzují pomaleji. Při opakovaném ověřování těchto souvislostí u nově vyvinutých polyuretanových pojiv, vyplynul nový poznatek, že vysoce reaktivní pojiva se ve srovnání s pojivy s nižší reaktivitou, stále ještě vyznačují vysokou okamžitou pevností při současně sníženém dodatečném vytvrzení. Též se ukázalo, že moderní polyuretanová pojiva pro metodu Cold Box mají mimořádně vysokou rychlost vytvrzování, a přitom vyžadují minimální množství aminu. V roce 1993 KLOBÁSKA a NOVOTNÝ [61] publikuje o technologii Cold-Box-Amin, která byla použita ve firmě Zetor Brno pro výrobu jader hlav motorů. Nástup organických

pojiv, především umělých pryskyřic, do výroby forem a jader vyvolal v průběhu minulého období pokles zájmu o pojivové systémy na bázi vodního skla, avšak zpřísňování norem na ochranu životního prostředí v tomto období, bylo hybnou silou pro aplikaci alkalických křemičitanů nové generace (strukturně upravená vodní skla). V této souvislosti je třeba uvést, že nedostatky původní metody jsou průběžně řešeny od 50. let.

V polovině 90. let se v zahraniční literatuře začaly objevovat první zmínky o novém typu ekologicky nezávadného pojiva pro výrobu jader označované GMBOND[®] (směs vodou ředitelných biopolymerů, vytvrzování se provádí teplem), které řešilo problémy rozpadavosti jader Hot Box po odlití velmi tenkostěnných odlitků, CUPÁK [70]. V této době byla věnována značná pozornost ekologii, možnostem regenerace nejrůznějších formovacích a jádrových směsí, [62]. Konec minulého tisíciletí byl věnován vývoji zdravotně nezávadných a ekologicky příznivých pojiv.

Přelom tisíciletí, pokračoval ve znamení nových pojivových systémů zdravotně nezávadných a ekologicky výhodných. V roce 2003 japonská firma ITOCHU CERATECH CORP. představila převratnou novinku v oblasti ostřiv, umělé ostřivo na bázi aluminosilikát-mullit (duté kuličky v široké plejádě zrnitosti), toto ostřivo vykazuje minimální tepelnou dilataci, je známo pod obchodním názvem Cerabead, JELÍNEK [74]. V tomto roce také kolektiv autorů KRAMÁŘOVÁ et al. [63] publikoval poznatky o ekologičtějších biogenních polymerních materiálech, které mohou být použity jako pojivo slévárenských formovacích a jádrových směsí. Výsledkem bylo navržení dvou typů pojiva na bázi proteinových molekul s označením ZMK a ZTK. Proteinové pojivo samotné, je odpadem farmaceutického průmyslu, je netoxické, nehořlavé a nereaktivní. Principem vytvrzování formovacích směsí s navrženými pojivy je pouze iniciace vyvolaná působením tepla. Neprobíhá zde dále žádná chemická reakce.

V současné době se celosvětový trend formovacích a jádrových směsí začal opět vyvíjet ve prospěch anorganických pojivových systémů FOŠUM a ŠEBESTA [73] a to jak z důvodů ekologických, tak i ekonomických. Tyto pojivové systémy zahrnují především metody německých firem, které jsou označovány jako např. AWB, Inotec, Brach-Box nebo Cardis, které již v roce 2007 charakterizoval JELÍNEK [74]. V této souvislosti konstatoval, že nastoupený trend vývoje jde dvěma směry – přes alkalické silikáty a anorganické soli. Metoda AWB a INOTEC využívá modifikovaná vodní skla.

Procesy vytvrzování jsou založeny na dehydrataci alkalických silikátů cestou Warm Box nebo mikrovlnným vytvrzováním. Dosahují vyšší pevnosti proti chemické konverzi (CO_2 proces, estery) a umožňují snížení obsahu pojiva. Skladovatelnost forem a jader je řešena přítomností aditiv, které přispívají i k regulaci pevnosti a dalších aditiv (technologie AWS, CORTIS a INOTEC). U solí (roztoků) je pevnost dosahována hydratačními pochody (Warm Box), ty jsou pomalé a proto jsou směsi před vstřelením do horkého jaderníku někdy přehřívány (Beach Box). Rozpadavost je řešena dehydratací, tj. námáčením komplexů odlitek – jádro.

Pokud jde o výrobu forem, jsou zaváděna nová anorganická pojiva, především v oblasti samotvrdnoucích (ST) směsí. Např. Firma Mazzon uvádí jako svou novinku ST směs na bázi modifikovaného vodního skla, které je uváděno názvem Vertogum 2000 Extra, vytvrditelného speciálními estery. Také před časem přišla s novým anorganickým pojivovým systémem společnost Sand Team. Jde o geopolymerní pojivo na bázi polysialátů (obchodní název Rudal A či Geopol), které je možno vytvrzovat tvrdidly na bázi esterů nebo profukování oxidem uhličitým.

V této souvislosti je nutno konstatovat, že rozvoj pojiv na anorganické bázi vede výrobce organických pojiv, především umělých pryskyřic, proti tomuto trendu. A to zásadními přestavbami pojivových systémů – především technologie Cold Box s cílem snížit nepříjemný zápach a zdravotně škodlivé exhalace. V této souvislosti je třeba uvést i skutečnost, že Polyuretan Cold Box proces (PUCB), který byl vyvinutý před 30 roky, představuje stále používanou technologii na bázi organického pojiva vytvrzovaného za studena pro výrobu jader ve slévárnách slitin železa i neželezných kovů. Důvodem je několik pozitivních faktorů, a to vysoká okamžitá pevnost jádra po vyjmutí z jaderníku, vysoká produktivita výroby jader, vynikající rozpadavost a příznivá cena. V současné době je vývoj této metody zaměřen na snížení emisí organických látek. Jsou vyvíjena vysoce reaktivní polyuretanová pojiva pro metodu Cold Box, která umožňují krátký výrobní cyklus jader, SCHEREY [77].

Organické pojivové systémy v této době hned po bentonitových směsích představují jak u nás, tak ve světě, největší objem výroby jader. Výrobci pojiv na bázi syntetických pryskyřic se soustřeďují nejen na technologické zdokonalení pojivového systému, ale především na minimalizaci škodlivin ve výrobním procesu a v deponiích. Např. firma Foseco vyvinula pro metodu Cold Box nový typ pojiva označovaný Politec s nearomatickými rozpouštědly, přísadou Noracel W 100 (proti výronkům) a nový typ

CO₂ rezolu Ecolotec u něhož jádra nevyžadují nátěr FOŠUM a ŠEBESTA [73]. Firma Mazzon vyvinula furanovou pryskyřici Ecofur 3100 Extra s nulovým obsahem volného fenolu a formaldehydu a s obsahem dusíku pod 1 %. Prakticky všechny technologické a ekologické trendy vývoje současných organických pojiv v našich podmínkách zabezpečuje firma ASK Chemical Hüttenes – Albertus. V tomto období publikovali JELÍNEK a MIKŠOVSKÝ [68] charakteristiku vyvinutého aditivovaného anorganického pojiva na bázi alkalických silikátů, označované Desil - J, které podstatným způsobem zlepšuje vlastnosti forem a jader, zvláště rozpadavost po odlití. Pojiva tohoto typu jsou určena pro technologii samotvrdnoucích směsí (směsí – ester, směsí CO₂ - proces).

V tomto období je pro výrobu jader prezentován anorganický pojivový systém pod názvem INOTEC[®] využívající tříkomponentní složky: silikátové pojivo (1,8 až 2,5 %), urychlovač reakce (0,1 až 1 %) a v případě nutnosti také speciální ostřívo označované INOMIN[®] (tvoří 1 až 30 %) hmotnosti křemenného ostříva, které je součástí při přípravě směsí s tímto pojivovým systémem, MÜLLER a TEGEL [76].

V tomto období nachází uplatnění především zdravotně nezávadná pojiva, mezi která se řadí tzv. geopolymerní pojiva. Geopolymery jsou předmětem výzkumu posledních deseti let a jsou na anorganické bázi. Pojem geopolymery před třiceti lety použil profesor Davidovits pro látku, která vzniká anorganickou polykondenzací - geopolymizací. Geopolymery jsou také alkalické aluminosilikáty (materiály obsahující Si, Al a alkalický prvek Na nebo K). Tyto geopolymery se vyznačují nízkým stupněm polymerace při vysoké rychlosti vytvrzování. V Česku je tento způsob patentován č. 297578 a v zahraničí č. 454040 pod označením technologie GEOPOL, která je určena pro výrobu samotvrdnoucích směsí, BURIAN [71]. Také bylo přestaveno geopolymerní pojivo pod označením RUDAL (geopolymer alkalické povahy obsahující SiO₂ a Al₂O₃), které je určeno jak pro přípravu samotvrdnoucích směsí forem a jader a lze ho použít i pro výrobu jader vytvrzovaných CO₂. Vedle těchto pojiv s ohledem na příznivé ekologické podmínky, dobré mechanické vlastnosti a příznivou rozpadavost, nalézají v oblasti pojiv uplatnění deriváty celulózy, LACHMAN [72].

Pokud se jedná o pojivové systémy na bázi jílu, mají neustále význam i směsné bentonity s vyššími užitnými vlastnostmi a účinnými nosiči lesklého uhlíku. Tyto materiály v českých podmínkách zabezpečuje především firma Keramost. I v této oblasti byly v zahraničí vyvinuty různé bentonitové směsi, jako např. směs SPEFOL,

tj. bezvodá bentonitová směs s velmi jemným křemitým ostřivem, lití probíhá bez sušení a ochranných nátěrů JELÍNEK [74].

I přes značné množství pojivových systémů, které jsou ve stručné míře výše uvedeny, je třeba konstatovat, že otázka plynotvornosti směsí a jejich tepelná dilatace je neustálým jevem, který se při aplikaci pojiv formovacích a jádrových směsí vyskytuje. Proto má značný význam sledování obou těchto vlastností u nově vyvíjených nebo aplikovaných formovacích a jádrových směsí. V tomto smyslu je také řešena tato disertační práce.

1.2 Cíle řešení doktorské práce

Cílem této disertační práce je vytvoření uceleného přehledu důležitých vlastností slévárenských formovacích a jádrových materiálů se zaměřením na měření uvolněných plynů a tepelné dilatace při tepelném namáhání.

Disertační práce bude zaměřena na tyto dílčí cíle:

1. Shrnutí dosavadních poznatků o vývoji pojivových systémů pro výrobu forem a jader.
2. Charakterizovat důsledky tepelného ovlivnění forem a jader z pískových formovacích směsí.
3. Aplikovat fyzikálně-chemické výpočty pro reakce, které probíhají během tepelného namáhání forem a jader.
4. Provést konstrukční úpravy stávajícího zařízení pro měření plynotvornosti s ohledem na výměnu nefunkčního tlakového čidla, kalibrace systému a úpravy související s programem PC. Vytvořit metodiku měření plynotvornosti vybraných typů formovacích a jádrových směsí.
5. Provést úpravy jednotlivých prvků zařízení pro měření dilatace jádrových a formovacích směsí, včetně kalibrace zařízení. Vytvořit metodiku pro měření dilatace vybraných slévárenských a jádrových směsí.
6. Na základě navržených metodik změřit plynotvornost a dilataci vybraných formovacích a jádrových směsí. Statisticky vyhodnotit získané výsledky.
7. Porovnat získané výsledky s teoretickými předpoklady a výpočty.
8. Shrnout získané poznatky a formulovat příslušné závěry.

1.3 Publikace vztahující se k řešení doktorské práce

- [1] MACHUTA, J.: Monitoring of the moulding and core mixtures. In: Sborník příspěvků. 4th international PhD Foundry Conference 44th FOUNDRY DAYS. Brno, s. 28., ISBN 978-80-214-3496-7, (anglický jazyk).
- [2] MACHUTA, J.: Monitoring of gassiness of the foundry mixtures. Sborník příspěvků. 2th International scientific conference, New technology knowledge and information. UJEP Ústí nad Labem, s. 86-87. ISBN 978-80-7044-969-1, (anglický jazyk).
- [3] MACHUTA, J.: Monitoring of gassiness of the foundry mixtures. Strojírenská technologie - časopis pro vědu, výzkum a výrobu, zvláštní číslo, ročník XII, 2008, s. 149-152. 2008. ISSN 1211-4162, (anglický jazyk)
- [4] NOVÁ, I.- MACHUTA, J.: Sledování plynatosti formovacích a jádrových směsí. Slévárenství. LVI, č. 1-2, 2008, s. 43 - 47. ISSN 0037-6825.
- [5] MACHUTA, J.: Monitoring of thermal expansivity of the compact exhibits moulding and core mixtures. In: Sborník příspěvků. ERIN 2008, 2.medzinárodná konferencia mladých výskumníkov a doktorandov. Strojnícka fakulta Bratislava, s. II-22. ISBN 978-80-227-2849-2, (anglický jazyk).
- [6] MACHUTA, J.: Monitoring of the thermal expansivity of the compact exhibits foundry mixtures. Poster - BVV, Brno, září 2008, (anglický jazyk).
- [7] MACHUTA, J.: Monitoring of thermal expansivity of the compact foundry mixtures. In: Sborník příspěvků. X. Mezinárodní konference mladých 2008, TF, ČZU v Praze, 16.-18. října, s. 141-146, ISBN 978-80-213-1812-0, (anglický jazyk).
- [8] MACHUTA, J.: Monitoring of gassiness of the foundry mixtures In: Sborník příspěvků 2. Zlievarenské sympóziu, Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity, 1.10.- 3.10.2008, s. 64-66. ISBN 978-80-8070-899-3, (anglický jazyk).
- [9] PĚNIČKA, P.- MACHUTA, J.: Motoring of dilatation properties of castings by solidification foundry alloys. In: Sborník XV. Mezinárodní konference Spolupráce 2009, s. 267 – 272. 2009, ISBN 978-80-248-1991-4 , ISSN 0474-8484, (anglický jazyk).
- [10] NOVÁ, I. - MACHUTA, J.: Research of gassiness of the foundry samples with a view to gyps mixtures . In: Sborník XV. Mezinárodní konference Spolupráce 2009, s. 237 – 242. ISSN 0474-8484, (anglický jazyk).
- [11] MACHUTA, J.: Research of thermal linear expansivity of the compact moulding and core mixtures. In: Sborník z konference doktorandů - Světové slévárenské fórum červen 2009, s. 48. ISBN 978-80-214-3871-2, (anglický jazyk).

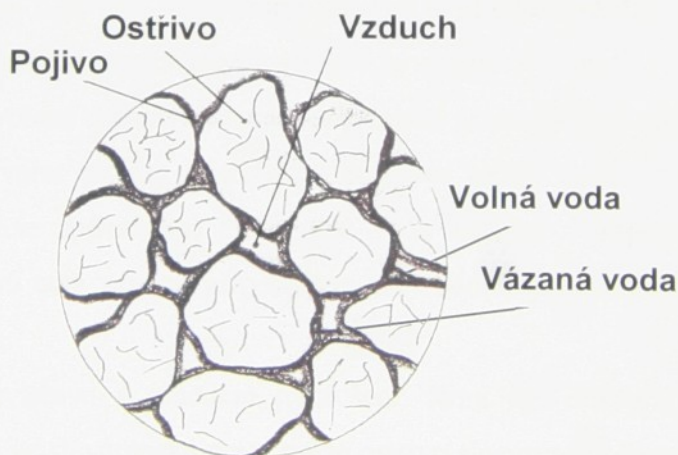
- [12] MACHUTA, J.: Foundry mixtures and their linear thermal expansivity. In: Sborník z International Scientific conference“ Material Science and Manufacturing Technology MITECH 2009, Praha 25. až 26. června 2009, s. 132-136, ISBN 978-80-213-1931-8, (anglický jazyk).
- [13] NOVÁ, I. - MACHUTA, J. , Research of gassiness of the foundry samples with a view to gyps mixtures. In: Sborník z XV. Mezinárodní konference Spolupráce 2009, s. 237 – 242. ISSN 0474-8484, (anglický jazyk).

Tato disertační práce vznikla s podporou výzkumného záměru MSM 4674788501 a s podporou studentské grantové soutěže – projekt SGS 2822.

2. CHARAKTERISTIKA FORMOVACÍCH A JÁDROVÝCH SMĚSÍ [1], [4], [6], [7]

Formovací a jádrové směsi pro výrobu netrvalých slévarenských forem jsou v podstatě *polydisperzní (mnohoroztýlené)* vícesložkové soustavy, jejichž vlastnosti závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech výchozích složek (mineralogickém a chemickém složení, granulometrické skladbě, povrchovosti částic, povrchové energii, atd.). Současné s těmito vlivy jsou uplatňovány i podmínky přípravy směsi a způsoby jejich dalšího zpracování při výrobě konkrétních forem a jader (zhušťování, popř. vytvrzování, atd.). Jak je obecně známo, formovací a jádrové směsi se skládají ze dvou hlavních složek *ostřiva* a *pojiva*. Ostřivem je žáruvzdorný materiál o velikosti částic nad 0,02 mm, který tvoří nosný objem směsi, resp. skelet forem a jader. Pojivem může být látka nebo směs látek zabezpečující spojení částic ostřiva v kompaktní celek. Dále směs může obsahovat různé *přísky*, tj. látky zlepšující vlastnosti směsi, popř. vlastnosti formy nebo jádra. Nedílnou součástí některých směsí, především na bázi jílových pojiv, je i *voda*, která je plastifikátorem směsi a zabezpečuje její formovatelnost.

Na obr. 2-1 je schéma nejdůležitějších složek formovací směsi, kde pojivo je na bázi jílu.



Obr. 2-1 Schéma formovací směsi, ve které se předpokládá jílové pojivo, [1]

Ostřivo ve formovací směsi je možno charakterizovat jako hrubodisperzní soustavu (částice nad 0,02 mm), avšak např. v případě keramických forem, má ostřivo menší

rozměry. Většina ostřiv se nachází v přírodě, jako produkty hornin, nebo ovlivněné činností vody, popř. ledu (především křemenné ostřivo). Naopak některá ostřiva jsou připravena uměle, (např. magnezitové, korundové). Díky tomu, že ostřivo tvoří nosný objem formovací směsi, je jeho důležitou vlastností odolnost proti vysokým teplotám – tzv. žáruvzdornost.

Tabulka 2-1 Teplota tání různých vybraných druhů ostřiv, [1]

Druh ostřiva	Základní složka	Teplota tavení [°C]
Křemen	SiO ₂	1710
Silimanit	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1810 až 1860
Mullit	3 Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1810 až 1920
Forsterit	2MgO.SiO ₂	1910
Korund	Al ₂ O ₃	2050
Zirkon	2ZrO ₂ .SiO ₂	2430
Oxid zirkoničitý	ZrO ₂	2700
Šamot	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	1670 až 1730
Chramit	Cr ₂ O ₃	1800 až 1900
Magnezit	MgO	2800

Chování ostřiva ve slévárenské formě, především v interakci s roztaveným kovem, je také závislé na jeho chemické povaze. Jak je známo, např. křemenné ostřivo (SiO₂) je kyselého charakteru, mezi neutrální se řadí např. korund, chromit, šamot. Šamot je vhodným ostřivem pro výrobu těžkých ocelových odlitků. Korund je vysoce žáruvzdorný materiál. Hlavním představitelem je magnezit (MgO).

Nevhodně volené ostřivo z hlediska chemické podstaty vůči typu taveniny a jejím schopnostem vytvářet určitou chemickou podstatu oxidu vede k tomu, že nevhodná volba ostřiva může způsobovat povrchové vady odlitků - připečeniny chemického charakteru (mohou také vznikat připečeniny díky penetraci taveniny mezi zrna ostřiva formy).

V této souvislosti s ohledem na řešené téma mé doktorské práce je nutno připomenout, že i ve slévárenské praxi může ostřivo slévárenské formy obsahovat látky, které se mohou při tepelném zatížení formy rozkládat a tím také přispívat k plynotvornosti směsi.

Další důležitou vlastností ostřiv jsou jejich dilatační vlastnosti při ohřevu. V této souvislosti je třeba věnovat značnou pozornost křemennému ostřivu. Křemenné ostřivo, resp. oxid křemičitý (SiO₂) - křemen, je nejrozšířenějším minerálem v přírodě, naleziště

jsou v různých lokalitách naší republiky (např. Střeleč, Provoďín, Srní). Jeho teplota tání je 1710 °C. Pro jeho použití na výrobu forem a jader je nutno brát v úvahu, že při ohřevu křemen prodělává polymorfni přeměny, které se projevují objemovými změnami, což může přispívat k porušení celistvosti formy. Křemen může existovat v několika krystalických modifikacích a jedné modifikaci amorfni: α -křemen; β -křemen; α -cristobalit; β -cristobalit; α -tridymit; β -tridymit; křemenné sklo. Základní modifikace křemene, která se nachází v přírodě je β -křemen.

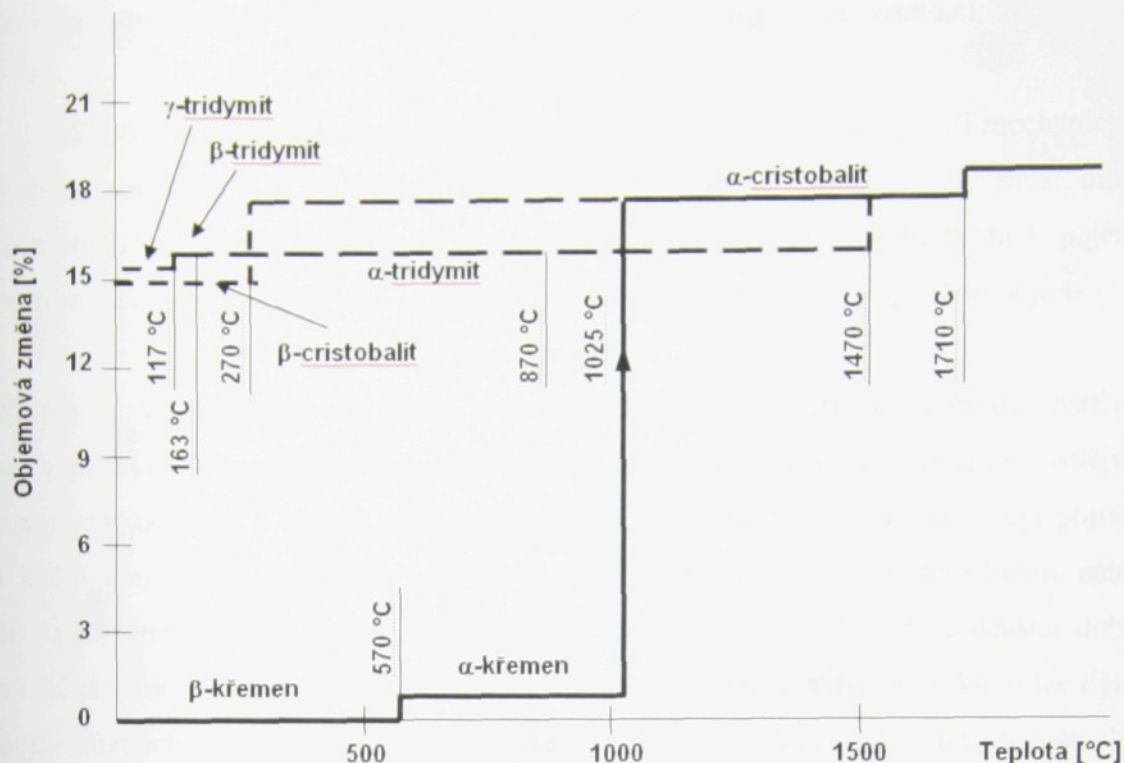
Na obr. 2-2 je uvedeno schéma polymorfni přeměn (modifikací) křemene. Vodorovnými šipkami jsou označeny směry přeměn, které jsou nevratné a probíhají pomalu, jen při zvláštních podmínkách. Svislé šipky označují přeměny, které probíhají rychle při ohřevu nebo ochlazování.

Nejzávažnější důsledky těchto polymorfni přeměn, které nejvíce ovlivňují vlastnosti formovacích směsí, jsou změny objemu a hustoty jednotlivých modifikací. Přeměna β -křemene v α -křemen se projevuje roztažností křemenných zrn při ohřevu povrchových vrstev formy, jejich praskání nebo odlupování. Na obr. 2-3 jsou uvedeny objemové změny při polymorfni přeměnách křemene.

α -křemen	$\rightarrow$ 1025 °C			α -cristobalit	$\rightarrow$ 1710 °C	tavenina SiO ₂
	$\rightarrow$ 870 °C	α -tridymit	$\rightarrow$ 1470 °C			
$\updownarrow$ 573 °C		$\updownarrow$ 163 °C		$\updownarrow$ 180 °C až 270 °C		$\updownarrow$
β -křemen		β -tridymit		β -cristobalit		křemenné sklo
		$\updownarrow$ 117 °C γ -tridymit				

Obr. 2-2 Schéma polymorfni přeměn (modifikací) křemene [13]

V této souvislosti je nutno upozornit především na nevýhody křemenného ostřiva mezi které se řadí zvýšená reaktivnost za vyšších teplot s oxidy železa a jiných kovů; neplynulá tepelná dilatace - souvisí s malou rozměrovou přesností odlitků a vznikem slévárenských vad (zálupy, výronky); cristobalitická expanze probíhá za přítomnosti mineralizátorů a vysokých teplot nad 900 °C a dále nemoc plic z nasycení křemenného prachu.

Obr. 2-3 Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO_2 [13]

Vlastnosti formovacích a jádrových směsí jsou také ovlivněny granulometrickou skladbou ostřiva. Disperzita (rozptýlenost) formovací a jádrové hmoty (systému) zahrnuje nejen velikost částí, ale také rozdělení podílů různých velikostí a tvar částic. Nejčastěji formovací a jádrové směsi jsou tvořeny polydisperzním systémem ostřiva o různé velikosti částic. Na obr. 2-4 je pro ilustraci detailní pohled na formovací směs s křemenným ostřivem ($d_{50}=0,283$).

Obr. 2-4 Detailní pohled na směs s křemenným ostřivem $d_{50}=0,283$

Velikost částic souvisí do jisté míry i s množstvím pojiva ve směsi a tím ovlivňuje i plynotvornost směsi, především v souvislosti s pojivy organického charakteru. Pro slévárenské účely jsou důležitými vlastnostmi ostřiv žáruvzdornost, žárupevnost, chemická podstata a dále velikost a tvar zrn (ostrohrannost nebo kulatost). Velikost zrn

ostřiva je hodnocena síťovým rozborem, resp. součtovou křivkou zrnitosti, viz příloha č. 4.

Současně je nutno konstatovat, že částice ostřiva prakticky nevytváří mechanicky stabilní soustavu KALOUSEK a HOLUBEC [1], neboť přitažlivé síly mezi nimi se začínají projevovat až u částic o rozměru menším než 0,001 mm. Proto k pojení ostřiva v kompaktní celek jako je slévárenská forma a jádro musí být použito pojivo. *
bu
gma

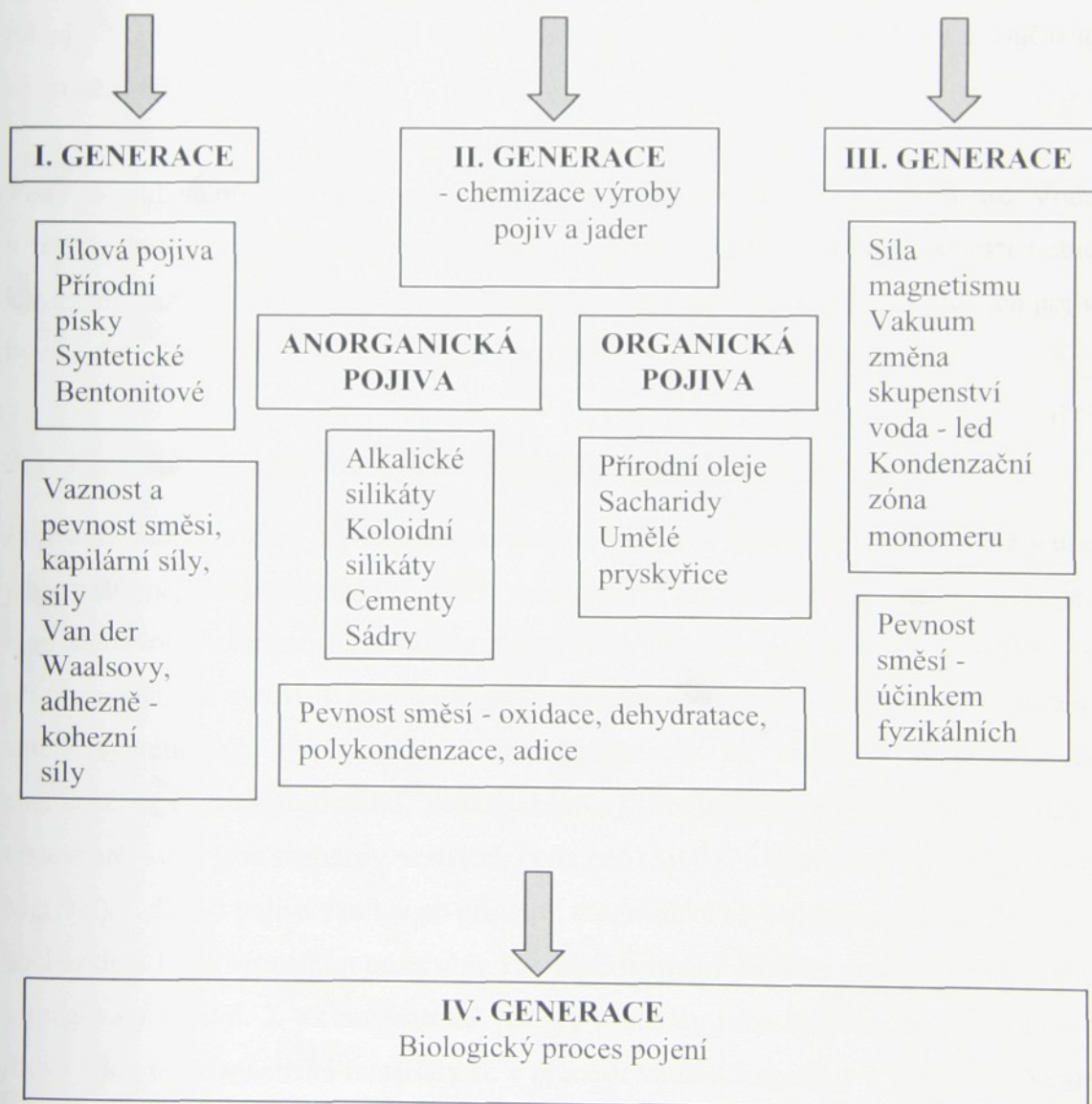
Pojivo je složka formovací nebo jádrové směsi, která vytváří na částici ostřiva souvislou vrstvu (spojenou adhézními silami), jejímž prostřednictvím se částice ostřiva s pojivem dotýkají a vytváří mezi nimi vazby. Pro tento účel pojení musí být pojivo v kašovitém nebo kapalném stavu. Buď je pojivo ve stavu kapalném nebo se do kapalného stavu dostává při jeho zpracování - formováním. V současné době ve slévárenské praxi je používána celá řada pojiv a pojivových systémů, které lze dělit podle různých kritérií, avšak nejčastější se dělí dle chemické podstaty na anorganická (jíly, sádra, cement, vodní sklo, atd.), jejichž pojící schopnost se uplatňuje v syrovém stavu nebo po chemickém, resp. fyzikálním zpevnění. Další skupinou jsou pojiva organická (umělé pryskyřice, oleje, sacharidy, bitumeny a jiné odpadní organické produkty), jejichž pojící schopnost se uplatňuje následkem chemického nebo tepelného zpevnění (ztužení). Z hlediska fyzikální chemie, samotná pojiva tvoří složité soustavy (např. vysokodisperzní nebo koloidní roztoky tzv. soly - jako např. jílová pojiva, vodní sklo, atd.). Vlastnosti pojiv ve slévárenské formě nebo v jádře jsou ovlivňovány jejich chemickou postatou, především v součinnosti s roztaveným kovem, což se projevuje jejich významným podílem na fyzikálně chemických dějích a významným způsobem přispívají k plynatvornosti směsi.

Pojící schopnosti soustavy pojivo - ostřivo, jak je výše uvedeno, jsou závislé na velikosti adhezních sil na rozhraní mezi zrnem ostřiva a vrstvou pojiva a velikostí kohezních sil, které jsou závislé na vazebných silách uvnitř daného pojiva. Adhezní síly mezi částicí ostřiva a kapalným pojivem jsou dány mezimolekulárními van der Waalovými silami, silami vzniklými na základě absorpce molekul pojiva na povrchu tuhé částice, chemickými vazbami v důsledku chemické reakce mezi ostřivem a pojivem a elektrostatickými silami v důsledku vzniku elektrické dvojvrstvy na mezifázovém rozhraní ostřivo - pojivo. Kohezní síly jsou dány silami působícími mezi základními strukturními částicemi (atomy, molekulami, ionty) uvnitř částic pojiva.

Pojením se vytváří stav formovací nebo jádrové směsi, čímž je směs schopna odolávat působení vnějších sil.

Vzájemný vztah mezi adhézními a kohézními silami se mění v jednotlivých fázích přípravy a použití směsi.

Nejnovějším způsobem dělíme pojiva do 4 generací, dle mechanismu pojení. 1.generace (kapilární, adhezně-kohezní síly); 2.generace (chemický způsob pojení), 3. generace (pojení působením fyzikálních účinků) a 4. generace (biologický způsob pojení). vždy podle podstaty pojení. Principy pojení u těchto generací jsou vyznačeny na obr. 2-5. U typů pojiv, které se týkají experimentální části této práce, bude princip detailněji popsán. Typy pojiv, které nejsou v této práci měřeny, jsou pro ucelenost práce spolu se svým stručným popisem ovšem doplněny též.



Obr. 2-5 Přehled vývoje pojiv formovacích směsí podle JELÍNKY [9]

Pro správnou funkci každého pojiva je potřebné zabezpečit tyto vlastnosti: na počátku působení mají být tekutá, aby se mohla rozmístit na površích a v pórech zrnitého systému; musí smáčet povrch pojeného materiálu (výplně), což vede k vytvoření dobrého adhezního spoje. Po vhodné době se musí pojivo samovolně zpevnit (např. vypařením rozpouštědla, vysušením nebo chemickou reakcí), adhezní spoje musí zůstat pevné i po ztuhnutí pojiva.

Přísady jsou látky ve formovací směsi, které zlepšují vlastnosti slévárenské formy. Např. zvyšují prodyšnost, rozpadavost nebo zvyšují odolnost proti nejružnějším povrchovým vadám odlitků (např. zapečeninám). Typickou přísadou je např. kamenouhelná moučka (ledek), dále se používají např. dřevěné piliny. Dřevěné piliny po odlití vyhoří a ve formě vytvoří kanálky, čímž se zvýší prodyšnost a současně se umožní dilatace formy.

Voda se přidává především do směsí jílových nebo sádrových, cementových, atd. Voda v těchto směsích působí jako plastifikátor, tj. dává formovací směsi vlastnosti nutné k udržení tvaru po formování. Množství vody ve formovací směsi na bázi jílových pojiv bývá kolem 3 až 4 hmot. %, je základem pro formy syrové (nevysušené).

2.1 Charakteristika vybraných slévárenských pojiv

Pojiva 1. generace jsou pojiva anorganická, na bázi jílu. Jílová pojiva jsou stále jedna z nejrozšířenějších slévárenských pojiv. Anorganická pojiva jsou látky nebo směsi, jež mají samovolně schopnost zpevňovat zrnité systémy v kompaktní celek. Používají se při formování na syrovo i na sušení, jsou nositelem vaznosti i pevnosti po vysušení směsí syntetických i přirozených. Jílové minerály se rozdělují podle složení chemického, krystalografického, geologického aj. Podle struktury patří mezi silikáty vrstevnaté, které jsou složeny z vrstviček čtyřstěnnů (SiO_4^{4-}) a osmistěnnů $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ nebo $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$. Jílová pojiva vznikla po primární magnetické krystalizaci zemské kůry, kdy docházelo k hydrotermálním procesům, kdy hydrotermální roztoky pronikaly horninami a reagovaly s nimi. Z těchto roztoků vznikly minerály jako kaolinit, montmorillonit, jílové slídy aj. Magnetické materiály se v procesu větrání rozpadaly a jejich sloučením s těmito roztoky vznikly nové stabilní jílové minerály. Jako např. kaolinitické jíl

vznikly rozkladem živců v kyselém prostředí, montmorillonit větráním tufů a sopečného popela v zásaditém prostředí.

Vlivem postupných přeměn a druhotného přemísťování obsahuje jílovina vedle čistých jílových nerostů také zbytky po zvětření (jemně rozptýlený křemen, živce a slídu), biogenní příměsi (uhličitán vápenatý ze skořápek mikroorganismů a organické součásti z rostlin), nekřemičitany (limonit, hydrargylit) a novotvary vzniklé po usazení jíloviny (pyrit, dolomit aj.). Důležitou složkou jílových pojiv je voda, která se vyskytuje ve více formách (voda vázaná ve formě molekul; voda vázaná ve formě OH skupin; voda volná, je vázána fyzikálně třemi rozdílnými způsoby, voda vázaná na povrch částic, voda vázaná v mezivrstevovém prostoru mimo hydratační obaly vyměnitelných kationtů, voda vázaná v koordinačních sférách vyměnitelných kationtů). Ve slévárenské praxi používáme jíly tohoto typu:

a) **Kaolinitický** - má poměrně vysokou žáruvzdornost, ale malou bobtnavost. Jeho použití je při výrobě ocelových odlitků. **Kaolinit** - ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), je to hlavní součást horniny kaolinu a žáruvzdorných jíků. Plavením surového kaolinu se získává plavený kaolin, který obsahuje až 90 % kaolinitu a zbytek jsou příměsi křemene, živce, slídy aj. kaolinitu příbuzné jsou minerály nacrit, dickit a halloysit. Kaolin v surovém stavu je vhodný pro formovací materiály, má vysokou teplotu spékání a je vhodný pro přípravu syntetických směsí na sušení pro odlévání hmotných odlitků z litiny s lupínkovým grafitem a oceli na odlitky. K tomuto účelu je používán žáruvzdorný směsný jíl, který je obchodně nazýván Tumerit K, vyznačuje se vyšší pevností po sušení (cca 1 MPa). Ve slévárnách se však používá ve značné míře kaolinitických jíků jako pojiva při přípravě dusacích hmot pro opravu kuploven nebo licích pánví. K přednostem směsí patří nízké nebezpečí exogenních bublin, naopak, k nedostatkům patří dlouhý a náročný cyklus sušení, nízká rozměrová pevnost, drahá a náročná povrchová ochrana proti penetraci a špatná rozpadavost.

b) **Illitický** - má středně velkou žáruvzdornost a bobtnavost. Je hlavním pojivem přírodních směsí. Má nazelenalou barvu. Jsou to slídové jíly, které jsou obsaženy ve většině přirozených formovacích písků. Hlavní z této skupiny jíků je glaukonit, který je tvořen drobnými zrnky zelené barvy. Podle barvy i složení je to železnato-železitý jíl s 20-25 % oxidů železa. Po dokonalém rozetření je velmi plastický a formovací směsí s ním dosahují vysokých vazností. Spékavost má kolem 1300 °C,

takže vytváří na líci formy tenkou spečenou vrstvičku formovacího materiálu, která se nerozplavuje a snadno se odlupuje z odlitků. Glaukonit je hlavní součástí jílové zeminy slévárenského přirozeného písku Rájec, který jej obsahuje v množství 12-15 %. Někdy obsahuje minerál limonit, který jej zabarvuje do hněda.

- c) **Montmorillonitický** - má nižší žáruvzdornost, ale velkou bobtnavost. Tento typ jílu má obchodní název Bentonit nebo Sabenil a používá se pro výrobu forem určených k odlévání litinových odlitků. Montmorillonit - $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ - (hlavní naleziště montmorillonitu je ve Francii) je hlavním minerálem horniny zvané bentonit. Jeho název je podle jednoho jeho naleziště Fort Benton v USA. **Bentonit** vznikl zvětřáním sopečných hornin jako čediče, diabasu a hlavně jejich popela, tj. tufů. Přitom proces bentonitizace probíhal především v zásaditých prostředích na rozdíl od kaolinu, jehož přeměna předpokládá kyselé prostředí. Bentonit se od kaolinu liší tím, že je různobarevný (žlutý, šedý, červený) a na omak mastný. Pro svou dobrou plastičnost a adsorpční schopnosti je hojně využíván např. v chemickém průmyslu, při těžbě ropy, v zemědělství a především tedy i ve slévárenství. Vysoká vaznost bentonitových jíků ve formovacích směsích umožňuje snížit jejich obsah až 3 násobně oproti jiným typům jíků. Díky malému obsahu jílu ve formovací směsi a tedy zároveň nízkému obsahu vody, je možné odlévat formy na syrovo. Přísadami sacharidů do bentonitových směsí docílíme snížení spěchovatelnosti a tím zvýšení odolnosti proti zálupům, zvýšení prodýšnosti, snížení drobivosti a osýchání (hydroskopičnost sacharidů) a např. zvýšení houževnatosti. Dříve používané přísady **dextroner** (matečný louh z výroby glukózy) a **melasa** (matečný louh z výroby sacharózy z cukrové řepy), jsou nahrazeny polysacharidy jako jsou škrob nebo celuloza, spolu se svými deriváty. Z ekologického hlediska jsou jílová pojiva velmi příznivá a ve slévárenství ještě velmi používaná.

Pojiva 2. generace jsou založena na chemické podstatě pojení, buď za tepla nebo za studena:

- a) **Pryskyřičná** - jsou určena pro výrobu jader a forem. Jsou to organické látky, vyznačují se poměrně velkou plynatvostí, avšak podporují dobrou rozpadavost směsi. Význam organických pryskyřic ve slévárenství v posledních letech značně roste a jejich rychlý vývoj ukazuje stále nové možnosti uplatnění. Názvem

pryskyřice se označují látky, jejichž podstatou jsou makromolekulární částice, které lze zpracovávat teplem, tlakem nebo obojím současně.

Dle jejich chování při zahřívání se dělí na pryskyřice:

- *termoplastické* - jejichž vlastnosti se při zahřívání mění vratně. Působením tepla tyto pryskyřice měknou a při ochlazení opět tvrdnou.
- *termoreaktivní* - které při zahřívání přecházejí nevratně do netavitelného a nerozpustného stavu.

Základní chemické pochody, při kterých vznikají tyto vysokomolekulární sloučeniny, jsou polymerace a polykondenzace.

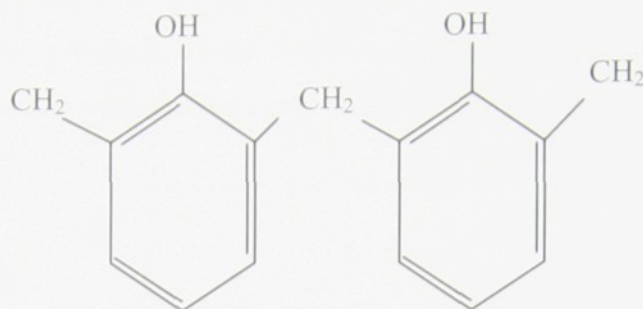
Polymerace je chemická reakce, při které vzniká látka s velkou molekulovou hmotností - polymer, sloučením stejných nebo různých molekul nenasycených nebo cyklických sloučenin (monomerů), bez vylučování vedlejších produktů. Polykondenzace je reakce dvou nebo několika sloučenin, které mají v molekule nejméně dvě reaktivní skupiny nebo atomy. Polykondenzací vznikají vysokomolekulární látky a vylučují se vedlejší nízkomolekulární produkty. Pryskyřice používané ve slévárenství jako pojiva formovacích a jádrových směsí jsou termoreaktivní, přecházejí tedy nevratně do netavitelného a nerozpustného stavu polykondenzací.

Dnes se ve slévárenství uplatňuje celá řada pryskyřic, především ty, které nemají karcinogenní účinky. Z tohoto důvodu se již nepoužívají pryskyřice fenolformaldehydové, ale jsou používané pryskyřice *furanové*, *polyuretanové*, *alkydové*, *novolakové*, *rezolové*.

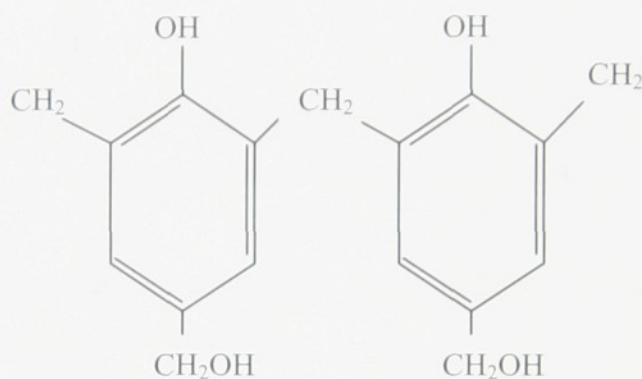
V další části je uvedena charakteristika vybraných pojiv II. generace.

- 1) *Fenolformaldehydové pryskyřice* - fenoplasty se vyrábějí polykondenzací fenolu s formaldehydem. V kyselém prostředí s přebytkem fenolu se vytvářejí lineární řetězce makromolekul teplem nevytvrditelných pryskyřic (novolaků). Fenolová jádra jsou mezi sebou spojena metylenovými skupinami CH_2 . Na obr. 2-6 jsou uvedena dvě fenolová jádra, která v tomto spojení dávají základ novolakovým pryskyřicím. Reakcí fenolu v alkalickém prostředí za přebytku formaldehydu získáme rozvětvené makromolekuly, jejichž fenolová jádra obsahují volné metylenové skupiny, které jsou podmínkou tvrditelnosti pryskyřice zvané rezol (viz obr. 2-7). Dle užití ve slévárenských směsích

se dělí na fenolformaldehydové nebo kresolformaldehydové roztoky a práškové fenolformaldehydové tmely - novolaky.

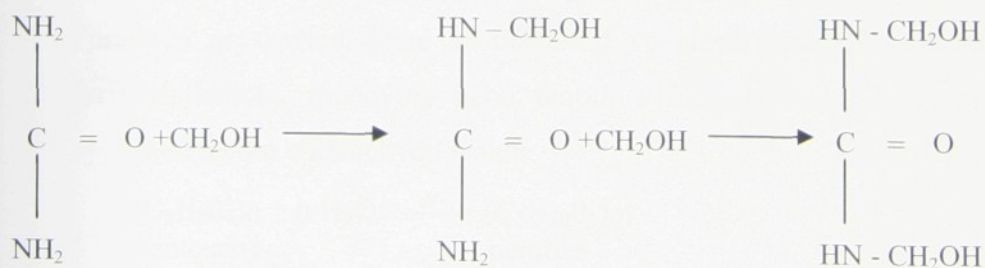


Obr. 2-6 Schéma strukturních vzorců novolakových pryskyřic



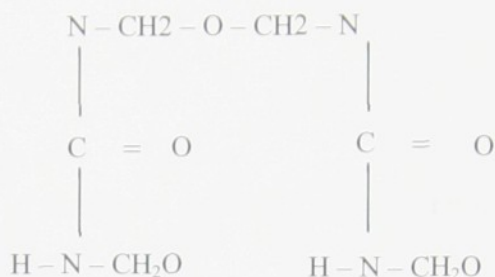
Obr. 2-7 Schéma strukturního vzorce pryskyřic rezolu

- 2) *Močovinoformaldehydové pryskyřice* - vznikají polykondenzací jedné molekuly formaldehydu ve slabě kyselém prostředí. V první fázi reakce vzniká přechodně nejprve mono a dimetylmočovina nebo směs těchto látek. Na obr. 2-8 je naznačena první fáze vzniku močovinoformaldehydových pryskyřic.



Obr. 2-8 První fáze vzniku močovinoformaldehydových pryskyřic

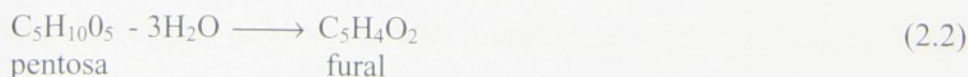
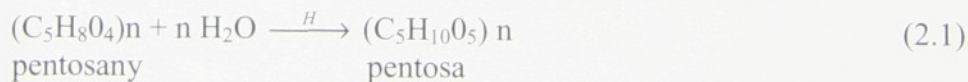
V další fázi reakce vznikají složité deriváty s lineární strukturou, které obsahují metylové skupiny a také sterové a metylenové můstky. Když je dosaženo požadovaného kondenzačního stupně, reakce se přeruší zavedením alkalického prostředí. Tento dosud nevytvrzený meziprodukt, má následující lineární řetězovitou strukturu, viz obr. 2-9.

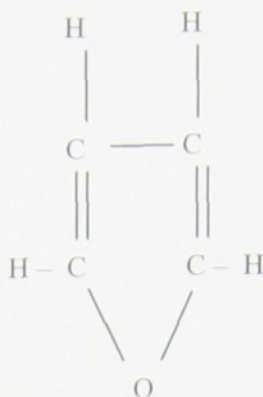


Obr. 2-9 Lineární řetězovitá struktura meziproduktu vzniku
močovinoformaldehydových pryskyřic

Tyto pryskyřice jsou obvykle ve formě vodního roztoku, příp.se zahušťují nebo v zájmu stability i suší.

- 3) *Furanové pryskyřice* – tato pojiva mají pojmenování od jejich základního heterocyklického uhlovodíku, a to furanu $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, viz strukturní vzorec na obr. 2-10. Základní surovinou pro přípravu furanových pojiv je jednoduchý derivát furanu – fural $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Získává se hydrolýzou pentosanů, které jsou obsaženy ve většině rostlinných látek. Hlavní surovinou pro výrobu furalu jsou dřeviny a rostlinné látky, obsahující pentosany obvykle v rozsahu 20 až 40% a vyskytující se v ekonomickém dosahu a množství u výrobního místa. Přeměna pentosanů v surovině na fural probíhá ve dvou reakcích. Hydrolýza pentosanů na pentosy a dehydratace pentos na konečný fural. Furanové pryskyřice, které se používají ve slévárenství, jsou kopolymery furfurylalkoholu, močoviny nebo fenolu a formaldehydu. Stechiometrické vyjádření těchto chemických reakcí:



Obr. 2-10 Strukturní chemický vzorec furanu (C_4H_4O)

- b) **Olejová** jsou určena pro výrobu jader, pojivový systém je založen na vysušení pojiva při teplotě cca $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- c) **Sacharidy** (melasa, škrob, dextrin) jsou určeny pro výrobu jader, zajišťují dobrou pevnost po vysušení.
- d) **Vodní sklo** – je anorganického charakteru, používá se především pro výrobu forem. Pro výrobu jader se téměř nedoporučuje z důvodu velké zbytkové pevnosti. Směsi s vodním sklem se dříve nazývaly chemicky tvrzené. Vodní sklo je ve slévárenství používáno již více než 50 let, zvláště v českých slévárnách se hraje vodní sklo po celou dobu významnou roli jako pojivo pro výrobu forem. Některé nevýhody směsí s vodním sklem vytvrzovaných CO_2 byly hybnou silou vývoje nových, resp. samotvrdnoucích směsí s vodním sklem. Jak je obecně známo, vodní sklo má některé nevýhody (velmi malá vaznost = pevnost za syrova; omezená skladovatelnost jader; vysoká spotřeba CO_2 ; nižší pevnost po vytvrzení ve srovnání s organickými pojivy; zhoršená rozpadavost). V současné době se používají formovací směsi s vodním sklem, které lze rozdělit do dvou skupin (směsi s ovládaným ztužováním, tj. profukováním CO_2 , označujeme CT směsi, vytvrzování vzduchem, vytvrzování mikrovlnné a infračerveným zářením; směsi bez ovládaného ztužování, což jsou tzv. ST směsi a samotvrdnoucí směsi).

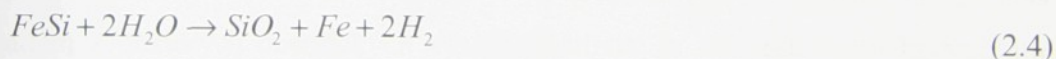
Pojivový systém vodní sklo – CO_2 ; výroba CT směsí - křemičité ostřívo s vodním sklem se upěchuje v rámu nebo v jaderníku a profoukne oxidem uhličitým. Tento způsob se používá jak pro výrobu forem, tak jader. Celý velice složitý proces se může zapsat chemickou rovnicí:



(vodní sklo + oxid uhličitý → gel kyseliny křemičité + soda)

Oxid uhličitý je suchý, kyselý plyn, který vodní sklo vysuší a současně převede do kyselé rosolovité podoby, tím vzniká gel kyseliny křemičité. Gel kyseliny křemičité postupně přechází v kompaktní hmotu, která získává pevnost v tlaku cca 1 MPa. Dalším produktem je uhličitan sodný, tzv. soda. Ta se může při vyšších teplotách rozkládat na plyn Na_2O , který je škodlivý pro možnost naplynění taveniny. Celé používání směsí na bázi vodního skla souvisí s jeho horší rozpadavostí. Proto se v současné době zkouší do vodního skla přidávat různé přísady, které podporují rozpadavost směsí po jejich vytvrzení - tj. snižují zbytkovou pevnost směsí po odlití. Tím byla za uplynulých cca 40 let vyvinuta celá řada dalších variant směsí na bázi vodního skla, jako samotvrdnoucí s práškovými nebo kapalnými tvrdidly - estery.

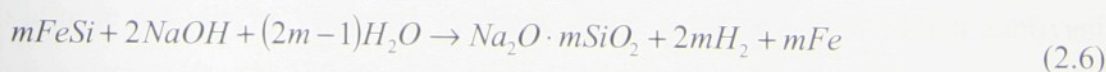
Pojivový systém samotvrdnoucích směsí s vodním sklem (ST - směsi) - jsou to směsi s vodním sklem, kdy je proces vytvrzování založen na jiném principu než je profukování plynem CO_2 a je doprovázen buď exotermickou reakcí nebo bez exotermické reakce. K těmto metodám patří ST směsi vytvrzované práškovými čistými kovy (Al, Zn, atd.) nebo práškovým FeSi nebo CaSi, což je N-metoda (Nishyama - proces). Obě skupiny ST směsí využívají principu rozkladu vody kovem (reakce alkalických roztoků s kovy) za vzniku vodíku a velkého tepelného efektu, který podporuje dehydrataci alkalického křemičitanu. N-proces vychází z velké slučivosti (afinity) kyslíku s křemíkem:



Průběh exotermické reakce je říditelný variací obsahů vodního skla a FeSi ve směsi:



FeSi reaguje s NaOH:



Proces je silně exotermickou reakcí a probíhá tak dlouho, dokud nejsou FeSi a voda spotřebovány:



Celý proces lze zapsat zjednodušeně:



Z hlediska sledování plynovtornosti nevýhodou N - procesu je vznik vodíku, který však se vzduchem tvoří třaskavou směs. Rovněž vysoká teplota směsi působí nepříznivě na laky modelů a jaderníků. Uplatnění našly ST směsi vytvrzované práškovými nebo kapalnými tvrdidly. Nesnadná rozpadavost forem s vodním sklem dala základ pro další způsoby vytvrzování vodního skla.

Vodní sklo může být vytvrzováno esterolem, který obsahuje dvě složky esterů. Jedna složka má nízkou rychlost vytvrzování, druhá vysokou rychlost vytvrzování. Esterol je hnědá až žlutá kapalina, bez zápachu a nemá agresivní účinky. Je netoxická a nehořlavá, v uzavřených nádobách je dlouho skladovatelná. Vytvrzovací proces je založen na dvoustupňové reakci. V prvním stupni dochází v alkoholickém prostředí vodního skla k rozkladu esteru, kdy se uvolňuje kyselina. V druhém stupni dochází vlivem uvolněné kyseliny k želatinaci vodního skla a ke vzniku pojivových gelů kyseliny křemičité. Mechanismus je podobný jako při reakci vodního skla s CO₂. Za výhodu vodního skla s esterolem lze pokládat velmi dobrou rozpadavost vytvrzené směsi.

- e) **Sádrová pojiva** – patří do skupiny hydratačních materiálů, to značí, že základem pojivového systému je reakce sádry a vody. Sádra vzniká částečnou nebo úplnou dehydratací sádrovce CaSO₄ · 2H₂O. Sádrovec se nachází v přírodě, ale je také odpadem z některých chemických výrob. Sádrovec je minerál, který krystalizuje v jednoklonné soustavě, nejčastěji v tabulkách, sloupcích, čočkovitého, zaobleného tvaru. Do teploty 42 °C je stálý, při zvýšení teploty postupně ztrácí vodu. Zahřátím na teplotu 110 °C ztrácí sádrovec krystalicky vázanou vodu a postupně přechází na nižší formy až na bezvodý síran vápenatý. Při teplotě 1400 °C se sádrovec rozkládá na oxid vápenatý a sírový. Teplota rozkladu se snižuje přítomností oxidu křemičitého až na teplotu 700 °C. Množství krystalické vody, která zbývá po zahřátí sádrovce má vliv na vlastnosti vyrobené sádry. Když se uvolní během zahřívání při teplotě 110 až 130 °C 3/2 krystalické vody, zůstane polohydrát síranu

vápenatého, který tvoří hlavní složku každé sádry. Při ztrátě vody při teplotě vyšší než 200 °C začíná postupně vznikat anhydrit, nad 400°C bezvodý anhydrit. V příloze č. 5 jsou uvedeny fáze soustavy $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Ve slévárenské praxi rozlišujeme sádro podle mnoha hledisek, např. podle stupně pálení sádrovce, podle doby tuhnutí, podle jemnosti mletí, bělosti, druhu pálení atd. nejčastěji sádro rozdělujeme do 4 skupin (rychlutuhnoucí, pomalutuhnoucí, vysokopevnostní, anhydritové pojivo). Důležitá je závislost hodnot pevnosti v tlaku na vodním poměru v/s (množství rozdělovací vody a sádry).

Hlavní děje, které probíhají při tuhnutí a tvrdnutí sádry jsou: rozpouštění polohydrátu, nukleace dihydrátu a růst krystalů dihydrátu. Tyto děje limitují rychlost hydratace a tím i zpevňování, jež postupuje souběžně s hydratací. Na rozdíl od většiny maltovin se tedy tuhnutí sádry zpomaluje s rostoucí teplotou. Tuto anomálii způsobuje to, že se stoupající teplotou silně klesá rozpustnost polohydrátu, zatímco rozpustnost dihydrátu je téměř stejná. Tím se snižuje rozdíl rozpustnosti mezi oběma látkami a snižuje se možnost přesycení.

Při zpracování sádry rozeznáváme pojmy: rychlost míchání, začátek míchání, doba míchání, začátek tuhnutí, konec tuhnutí, doba tuhnutí, doba tvrdnutí a doba odlévání sádrové břečky. Čím je sádra jemnější, tím tuhne rychleji protože se snadněji rozpouští. Čím více sádrovou kaši mícháme, tím rychleji tuhne.

Sádrové směsi mají dnes významné uplatnění ve slévárenství při výrobě forem určených pro přesné lití odlitků ze slitin hliníku, zinku a dalších vhodných kovů.

Pojiva 2. generace, především pryskyřice, se řadí mezi velmi plynotvorná pojiva. Také z ekologického a zdravotního hlediska jsou často méně příznivá. Naopak pojiva na bázi vodního skla bývají převážně méně plynotvorná.

Pojiva 3. generace – je to spíše pojivový systém než samostatné pojivo. Využíváme zde fyzikálních účinků pojení. To je např. formování v magnetickém poli, zmrazování, formování ve vakuu. Tyto metody nejsou v běžné praxi tak rozšířeny, proto nejsou v této práci hlouběji sledovány. Na pojiva této generace totiž nejde z hlediska jejich rozdílných principů pojení použít běžné zařízení pro sledování jejich slévárenských vlastností.

Pojiva 4. generace – jsou to nejmodernější systémy na principu mikrobiologického pojení. Jejich vývoj stále probíhá, ale ve slévárenské praxi se zatím moc nepoužívají. Vznikající tendence zpřísňování hygienických podmínek bezpečnosti práce a norem sledujících životní prostředí vede ke zvyšování pozornosti na výzkum těchto pojiv. Jde o materiály vyráběné novými technologiemi za použití materiálů ekologicky nezávadných, přírodních nebo jejich modifikací. U těchto látek se snižuje riziko vzniku toxických látek během jejich tepelného namáhání, jako je tomu u většiny pryskyřičných pojiv. V posledních letech se testují materiály hlavně na bázi sacharidů a bílkovin. Hlavními chemickými prvky těchto pojiv jsou např. pouze uhlík, vodík, kyslík a dusík.

V příloze č. 5 je uveden přehled základních metod výroby forem a jader.

3. DŮSLEDKY TEPELNÝCH PROCESŮ VE SLÉVÁRENSKÝCH FORMÁCH [1], [2], [4], [12]

Vlivem tepla, které slévárenská forma přebírá z tuhacího odlitku, dochází u netrvalých forem a jader především k tepelnému vývinu plynů v důsledku rozkladu látek, chemických sloučenin a vzniku vodní páry. Současně dochází k vlivu tepelného namáhání formy a dále k dilatačním změnám lineárních rozměrů formy a popř. jádra. Všechny tyto nepříjemné vlivy je nutné sledovat. Nejčastěji se tak děje na laboratorních vzorcích specifických rozměrů nebo hmotnosti. Z důvodů nepříjemných vlivů tepelných procesů je tedy sledována např. plynotvornost slévárenských směsí nebo jejich tepelná dilatace a pracuje se na vývoji zařízení pro tato měření. Současně se připravují lepší technologické postupy přípravy vzorků a následně postupy jejich vyhodnocení. Dilatační změny je možno sledovat pouze tehdy, je-li z formovací nebo jádrové směsi připraven kompaktní vzorek. Kompaktnost vzorku však není nutnou podmínkou pro sledování plynotvornosti u těchto směsí.

3.1 Tepelné dilatace slévárenských forem a jader

Formovací a jádrové směsi v kompaktním stavu představují pevnou látku, u které lze sledovat tepelnou, resp. teplotní roztažnost. Tyto, svou podstatou pevné látky, jsou složeny z částic s téměř pravidelným uspořádáním. Rozměrové změny různých látek jsou, mimo jiné, závislé na jejich vnitřní struktuře a na povaze sil mezi jejich vnitřními částicemi. Mezi vnitřními částicemi látek působí přitažlivé a odpuzivé síly. Těmito silami je dána soudržnost pevných a kapalných látek. Střední vzdálenost mezi částicemi pevných látek je kolem 0,25 nm. Vzájemné působení přitažlivých sil mezi částicemi způsobuje, že pevná látka vytváří těleso určitého tvaru a objemu. Nepůsobí-li na těleso vnější síly a nemění-li se teplota tělesa, zůstává tvar i objem pevného tělesa stejný.

Objemové změny tělesa způsobené zvýšením teploty při konstantním tlaku se vyjadřují označením pravá objemová roztažnost, kterou lze vypočítat podle vztahu:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P, \quad (3.1)$$

kde značí: β - objemovou roztažnost;
 V - objem látky;
 dV - diferenciál objemu;

dP - diferenciál tlaku;

P - konstantní tlak.

Další možností je použití pravé délkové roztažnosti, jejíž hodnoty se experimentálně získávají snadněji. Součinitel pravé teplotní roztažnosti (α) lze vypočítat:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_P, \quad (3.2)$$

kde značí: l - délku tělesa;

dl/dT - změnu délky tělesa v závislosti na teplotě;

P - konstantní tlak.

Objemová roztažnost izotropního materiálu je trojnásobkem délkové roztažnosti:

$$\beta = 3 \cdot \alpha. \quad (3.3)$$

Pokud formovací směsi po ochlazení opět získávají svůj původní objem, pak toto teplotní roztažení se nazývá vratné. Liší se od dodatečného trvalého roztažení, které spočívá ve změně fázového složení a struktury směsi.

Na teplotní roztažnosti směsi závisí i napětí, které vzniká ve formách nebo v jádrech rychlým zahříváním nebo ochlazováním. Tím teplotní roztažnost má značný vliv na odolnost směsi proti náhlým změnám teploty. Teplotní roztažnost těchto směsí závisí pouze na jejich chemicko-mineralogickém složení. Teplotní roztažnost kompaktních formovacích a jádrových směsí bývá obvykle charakterizována, RUSÍN [4] středním součinitelem teplotní roztažnosti nebo procentem teplotní roztažnosti. Teplotní roztažnost se sleduje na různých tělískách vytvořením zhuštěním formovací nebo jádrové směsi, nejčastěji jejich rozměr bývá $\varnothing 8 \times 50$ mm.

Střední součinitel teplotní roztažnosti se stanovuje dle vztahu:

$$\alpha_{STR} = \frac{l_T - l_{T_0}}{l_{T_0} \cdot (T - T_0)}, \quad (3.4)$$

kde značí: l_T - délku zkušebního tělesa při teplotě měření;

l_{T_0} - délku zkušebního tělesa při teplotě 20 °C;

T - teplotu měření;

T_0 - teplotu vzorku na počátku měření (20 °C).

Procento, resp. procentuální teplotní roztažnost lze stanovit:

$$\frac{l_T - l_{T0}}{l_{T0}} \cdot 100 [\%] \quad (3.5)$$

Pro určení vlastností formovacích a jádrových směsí není důležitý jen střední součinitel teplotní roztažnosti nebo procentuální teplotní roztažnost, ale je také důležitá rovnoměrnost roztažnosti směsi v celém intervalu teplot při jejím ohřevu. K vyjádření rovnoměrnosti roztažení se používá tzv. pravý součinitel teplotní roztažnosti (3.2).

V tabulce 3-1 jsou uvedeny teplotní roztažnosti různých chemických prvků a některých chemických sloučenin, dle ČERNOCHA [79] a RAŽNJEVIČE [80].

Tabulka 3-1 Přehled lineárních teplotních součinitelů vybraných druhů látek [79], [80]

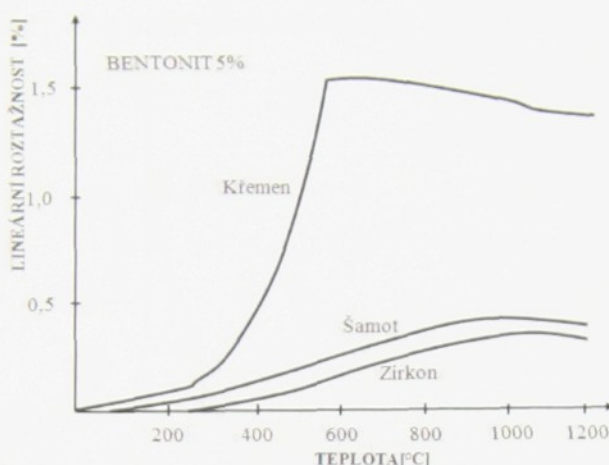
Prvek nebo sloučenina	Hodnota součinitele lineární teplotní roztažnosti [K ⁻¹]	Platnost pro teplotu [°C]
Křemík	2,4.10 ⁻⁶	20
Hliník	23,7.10 ⁻⁶	20
Železo	12,3.10 ⁻⁶	20
Zinek	29.10 ⁻⁶	20
Křemen k ose kryst.	8.10 ⁻⁶	0 - 100
Křemen k ose kryst. ⊥	14,4.10 ⁻⁶	0 - 100

U disperzních soustav, resp. kapilárně pórovitých látek (což jsou např. formovací směsi), jsou dilatační změny ovlivněny:

- teplotní roztažností ostřiva;
- teplotní roztažností, popř. smrštivostí, pojiva;
- fázovými přeměnami složek jádrové nebo formovací směsi;
- rozkladem, spalováním a destilací složek směsi.

Měřením roztažnosti pevných látek během tepelného namáhání se zabývá dilatometrie a zařízení, které se používá pro měření těchto délkových změn, se nazývá dilatometr. Pro sledování teplotní dilatace formovacích a jádrových směsí slouží speciálně zkonstruované slévárenské dilatometry, které mohou být opatřeny ochrannou atmosférou.

Na obr. 3-1 je znázorněn průběh teplotní roztažnosti v závislosti na teplotě pro různé typy ostrůvků s 5 % bentonitu.



Obr. 3-1 Závislost teplotní roztažnosti na teplotě vybraných ostrůvků s 5 % bentonitu, [4]

3.2 Mechanismus vzniku a vývinu plynů a par v pískových formách

Po odlití, kdy dojde ke styku taveniny kovu s lícem slévarenské formy, nastává sdílení tepla z taveniny do formy. V důsledku toho dochází k postupnému prohřívání jednotlivých vrstev formy. Rychlost prohřívání, resp. hloubka prohřívání formy na určitou teplotu T , závisí na teplotních podmínkách rozhraní tavenina – forma a na tepelně-fyzikálních vlastnostech formy (tepelná vodivost, měrná tepelná kapacita, součinitel přestupu tepla, hustota, atd.). Na základě zjednodušujících předpokladů, lze hloubku prohřátí formy H_F v určitém časovém okamžiku t a při určité teplotě T vypočítat dle vztahu:

$$H_F = K_F \cdot \sqrt{t}, \quad (3.6)$$

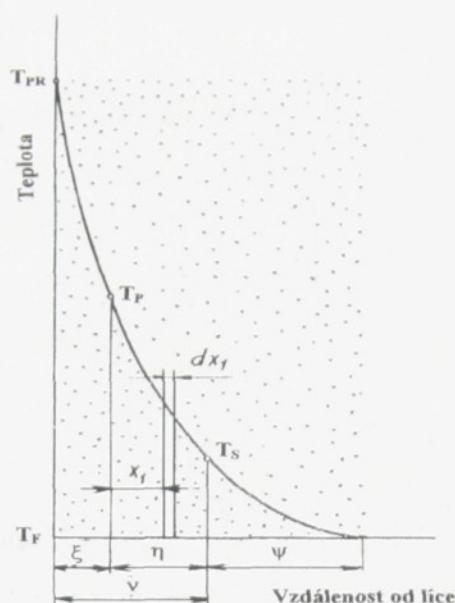
kde značí: K_F – koeficient prohřátí formy [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$];

H_F – hloubku prohřátí formy [m];

t – dobu ohřevu formy [s].

V důsledku prohřátí, resp. vlivem tepelných a fyzikálních účinků ve formě, některé složky formovacích a jádrových směsí prodělávají významné fyzikálně-chemické přeměny, které doprovází uvolňování plynů (vypařování vody, vývin plynů při hoření přísad, rozklad vznikajících plynů, destilace pevných a kapalných látek, uvolňování vázané vody a ostatních kapalných látek i rozpínavost ohřátých plynů

formy). Schopnost formovacích materiálů uvolňovat při ohřevu plyny a páry se nazývá plynotvornost. Teoretickým řešením tohoto problému se zabýval RYŽIKOV a SPASSKIJ [17]. Na obr. 3-2 je naznačeno rozložení teploty ve stěně pískové formy, současně jsou označeny vrstvy dle příslušné teploty, podle [17].



Obr. 3-2 Rozložení teplot v pískové slévárenské formě s označením vrstev, [17]

1. vrstva ξ – je definována teplotním intervalem T_{PR} a T_P (T_{PR} – teplota na lici formy, T_P – teplota při které končí vylučování plynné fáze). Vývin plynů v této vrstvě je již ukončen.
2. vrstva η – je v teplotním rozmezí T_P až T_S (T_S – teplota, kdy dochází k vylučování plynů ve formě).
3. vrstva ψ – je popsána teplotním intervalem T_S až T_F (T_F – počáteční teplota formy). V této vrstvě nejsou potřebné teplotní podmínky a proto zde nedošlo k vylučování plynů.

Při řešení nás zajímá především množství uvolněných plynů k danému časovému okamžiku. To znamená uvolněné plyny z vrstev 1. a 2. Plyny z vrstvy 1. se již uvolnily a plyny z vrstvy 2. se vylučují. Oblast formy, která zahrnuje uvolnění plynů, je $\xi + \eta$. Ve vrstvě ξ se plyny již uvolnily a ve vrstvě η se právě uvolňují. K řešení lze využít Gaussova integrálu chyb. Množství uvolněných plynů z obou vrstev lze vypočítat:

$$Q = s \cdot \rho_F \cdot q_{TP} \cdot \sqrt{a} \cdot \left\{ \operatorname{erf}^{-1} \cdot \left[\frac{(T_{PR} - T_P)}{(T_{PR} - T_F)} \right] + \operatorname{erf}^{-1} \cdot \left[\frac{(T_{PR} - T_S)}{(T_{PR} - T_F)} \right] \right\} \cdot \sqrt{t} = A \cdot \sqrt{t}, (3.7)$$

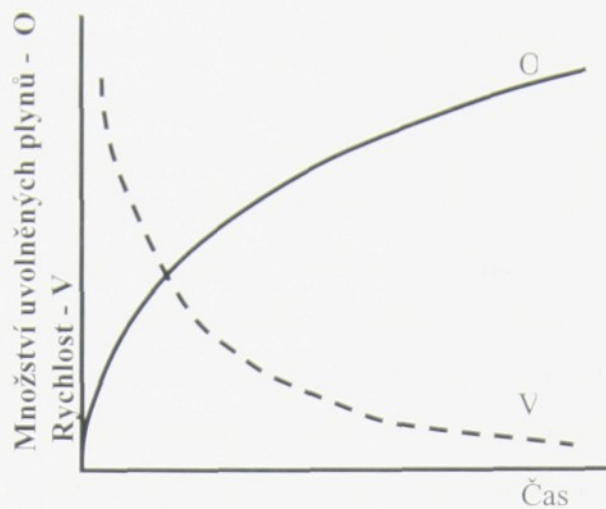
kde značí: s - procento pojiva ve formovací směsi;
 ρ_F - hustotu formy;
 q_{TP} - měrné množství vyloučených plynů při teplotě T_P (vztaž. k 1 % pojiva);
 a - střední teplotní vodivost formy;
 A - součinitel plynotvornosti směsi;
 t_p - čas vývinu plynů.

Rychlost uvolněných plynů lze vypočítat:

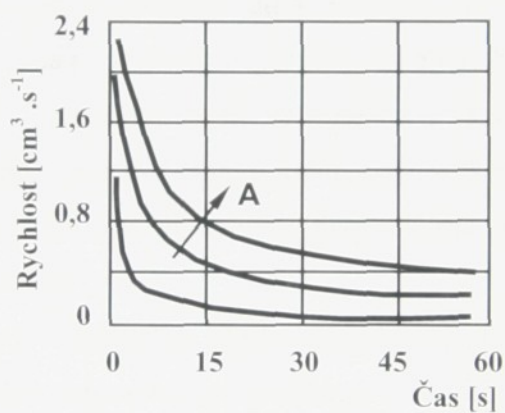
$$v = \frac{dQ}{dt} = \frac{A}{2\sqrt{t}}, (3.8)$$

kde značí: v - rychlost uvolňování
 Q - objem uvolněných plynů
 t_p - čas vývinu plynů
 A - součinitel plynotvornosti směsi.

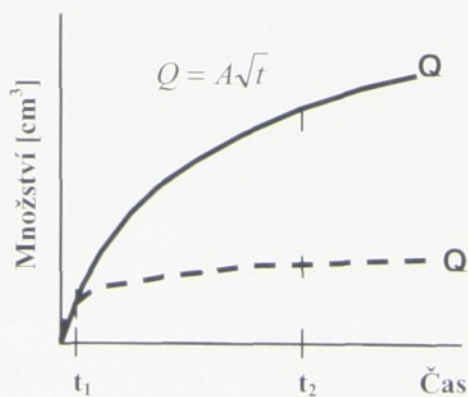
Na obr. 3-3 je uvedeno množství uvolněných plynů formy v závislosti na čase. Na obr. 3-4 je znázorněn vliv součinitele plynotvornosti směsi na rychlost uvolňování plynů. Vliv tloušťky stěny odlitku na množství vývinu plynů z formy je na obr. 3-5. Současně je zřejmé, že množství plynů uvolněných z formy je úměrné teplu, které forma přijala z tuhnoucího odlitku.



Obr. 3-3 Závislost množství uvolněných plynů na čase, [12]



Obr. 3-4 Vliv součinitele plynotvornosti na rychlost vývinu plynů formy, [12]



Obr. 3-5 Vliv tloušťky stěny odlitku na množství vývinu plynů formy, [12]

3.2.1 Plynotvornost formovacích a jádrových směsí

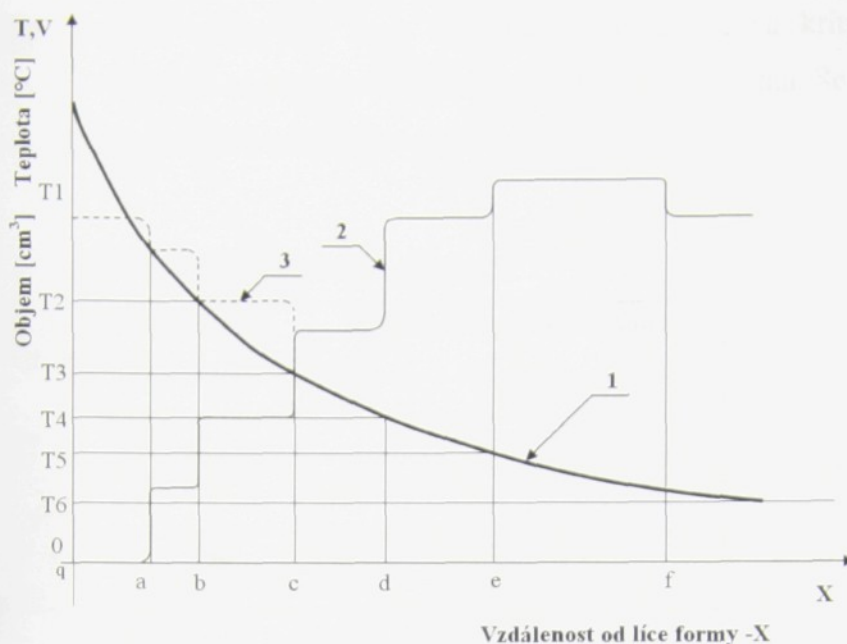
Plynotvornost je schopnost formovacích (jádrových) materiálů uvolňovat při ohřevu plyny a páry. Jsou to nežádoucí děje popisující dílčí chování těchto disperzních materiálů při vysokých teplotách krátce po zalití slévárenské formy a tudíž by měla hodnota plynotvornosti vykazovat co nejnížší hodnoty. V průběhu tuhnutí taveniny ve slévárenské formě se začínají prohřívat povrchové vrstvy. V pískové formě, která představuje porézní těleso, se vrstvy formy začnou postupně prohřívat od líce. Pokud tyto vrstvy dosáhnou kritické teploty (např. teplota vypařování vody, teplota rozkladu příslušné složky, atd.), dochází v těchto vrstvách k uvolňování plynů a par.

Plynotvornost vyjadřujeme v cm^3 na 1 g směsi, případně na cm^3 směsi. Množství uvolňujících se plynů v pískové formě je dáno druhem pojiva a jeho podílu ve směsi, sklonem k navlhavosti směsi (způsobem sušení), zrnitostí ostřiva (prodyšností jader) a obsahem různých přísad určených k vyvolání vytvrzovacích reakcí, či k cíleným technologickým požadavkům na samotná jádra. Škodlivý vliv těchto plynných produktů závisí na jejich množství, na prudkosti jejich vývinu a na jejich složení.

Kromě množství uvolněných plynů je důležitá i kinetika jejich vývoje, ale i časový okamžik uvolnění v procesu tuhnutí kovu. Ze složek formovací směsi vykazuje značnou plynotvornost voda a další kapalná rozpouštědla, některé minerály, pojiva, organické přísady a další látky.

Vznikající plyny tvoří směs, kde převládají redukční složky (CO , H_2). Jejich únik z místa vzniku do volné atmosféry se projevuje určitým tlakem. Ten je závislý na množství, rychlosti vývinu plynů a odporu kladeným formou. Při vysokých hodnotách tohoto tlaku v blízkosti líce formy může dojít k proniknutí plynů do taveniny v dutině formy a tím ke vzniku plynových bublin v odlitku.

Uvolňování plynů a par ve formách či v jádrech začíná na rozhraní formy a taveniny (na líci formy) a tato oblast vývinu plynů se posouvá hlouběji do formy, dle teploty ohřevu formy a dle teplot rozkladu jednotlivých složek směsi. Podrobnější popis průběhu uvolňování plynů v jednotlivých vrstvách formy (odpovídají určité teplotě T) v čase t je uveden na obr. 3-6.



- x – vzdálenost od líce formy, 1 – průběh teploty ve formě v daném časovém okamžiku,
 2 – zbytková plynost směsi, 3 – objem plynů uvolňujících se v jednotlivých vrstvách formy,
 0-q- přírůstek vlhkosti v kondenzační zóně

Obr. 3-6 Grafická závislost objemu plynů a teploty formy na vzdálenosti od jejího líce [1]

Z obrázku 3-6 je patrné, že po odlití se ve stěně formy vytváří několik vrstev s různým stupněm vývinu plynu. Tloušťka každé vrstvy v daném okamžiku je určena rozdělením teplot ve formě a hodnotami teplot rozkladu jednotlivých složek směsi. Nejprve se rozkládají komponenty s nejnižší teplotou rozkladu, postupně s vyšší teplotou rozkladu.

V zóně bezprostředně u odlitku, během krátkého času po odlití kovu, probíhá uvolnění veškerých plynů a par v důsledku prohřívání směsi. Za touto vrstvou se nachází zóny rozkladu určitých látek. Tyto zóny začínají uvolněním chemicky vázané vody z bentonitu (u syrových forem) a minerálních příměsí, rozložením některých látek a končí vypařením mechanicky přimíšené vody (zóny 0-d). Poté následují zóny kondenzace plynů a par (e-f) a nakonec vrstva směsi, kde žádné změny nenastávají.

Hranice mezi vrstvami nejsou ostré (přechodné zóny), zejména v těch případech, kdy se složky rozkládají v intervalu teplot (chemicky nestejnorodé látky). Důsledkem vzniku těchto vrstev je ztráta počátečních stejnorodých vlastností slévarenské formy (jádra). Především mechanických a tepelně – fyzikálních vlastností.

Rychlost posunu zplyňování látek do nitra formy závisí na kritické teplotě rozkladu, tepelné vodivosti směsi a na teplotě rozhraní tavenina – forma. Se zvyšující se teplotou rozkladu látek se snižuje rychlost posunu zón.

Tabulka 3-2 Rozkladné teploty některých látek [5]

Plynotvorný podíl ve směsi [hmot. %]	Kritické teploty rozkladu [°C]
Voda	100
Jílové pojivo	200 až 400
Vápenec (CaCO_3)	860 až 910
Sulfítové pojivo	220 až 260
MF pryskyřice	280 až 320
FF pryskyřice	650 až 750

Tabulka 3-3 Orientační hodnocení různých procesů tvorby plynů procentuálně z celkového množství plynů při lití [5]

Procentuální podíly z celkového obsahu uvolněných plynů [%]			
Procesy tvorby plynů	Syrové formy	Vysušené formy	Skořepinové formy
Vypaření vody obsažené ve směsi	50 až 60	8 až 12	3 až 5
Spálení organických látek	2 až 3	5 až 8	2 až 10
Destilace organických látek	30 až 40	45 až 65	80 až 90
Uvolnění H_2O z minerálů	0,5 až 8	15 až 25	0,5 až 2
Rozklad minerálních příměsí	1 až 5	1 až 5	1 až 2
Expanze vzduchu	do 0,5	do 1	do 0,5
Disociace plynů	6 až 9	8 až 12	10 až 15

Plynotvornost, jako vlastnost formovacích a jádrových směsí, se sleduje téměř od počátků rozvoje a uplatnění různých druhů směsí. Během vývoje byly navrženy různé metody měření (viz kapitola 3.3 - Metody sledování plynotvornosti a dilatačních vlastností forem a jader).

Mezi hlavní příčiny vzniku plynů ve formách se řadí procesy:

- tepelná roztažnost vzduchu v dutině formy a v pórech formovací a jádrové směsi;
- vypařování volné vody a jiných kapalných látek (např. rozpouštědel) z formovací směsi;
- dehydratace jílových pojiv ve formovací směsi;
- tepelná disociace vodní páry, vznikající vypařováním volné vody z formovací směsi, nebo dehydratací jílových pojiv ve formovací směsi;

- e) tepelná disociace uvolňujících se plynů;
- f) suchá destilace a spalování organických látek, zejména pojiv;
- g) karbonizace a spalování uhlíkatých přísad (např. kamenouhelného prášku);
- h) spalování organických látek;
- i) destilace různých tuhých a kapalných organických látek;
- j) tepelný rozklad minerálů;
- k) rozklad uhličitánů (např. uhličitanu vápenatého).

3.2.2 Způsoby vzniku plynů u formovacích a jádrových směsí [1]

Vypařování vody a jiných rozpouštědel

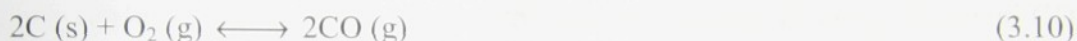
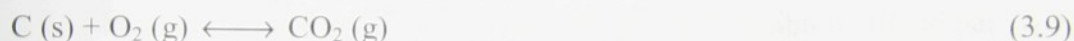
Vypařování vody se nejvíce projevuje u směsí obsahujících vodu jako rozpouštědlo pojiv (např. jílu v syrových pískových formách, kde je voda hlavním vypařujícím se elementem). Kromě vody může směs obsahovat i jiné vypařující se kapaliny. Voda obsažená ve formovacích směsích se nechová jako prostá mechanická přímíšenina. Navlhání směsí, ale i opačný proces, jako vysoušení, je provázen složitým komplexem fyzikálně – chemických jevů. Voda obsažená ve formovacích i jádrových směsích je s minerálními i organickými složkami směsi vázána:

- a) *chemicky* – voda je součástí krystalové mřížky minerálních složek směsi a vzniká při chemických reakcích a při vzniku krystalohydrátů. Lze ji uvolnit při poměrně vysokých teplotách, charakteristických pro daný materiál (minerál).
- b) *fyzikálně chemicky* – voda tvoří disperzní prostředí koloidních soustav pojiv (např. jílu, kde nastává vzájemné rozpouštění vody a látky). Dále tato vazba vzniká při adsorpčních procesech. K jejímu uvolnění je třeba přivést také značné množství tepelné energie.
- c) *mechanicky* – voda je ve směsích držena v důsledku smáčivosti v kapilárách mezi jednotlivými částicemi směsi. Vazba je dána kapilárními silami a silami smáčení. Prvé záleží na povrchovém pnutí kapaliny a kapilárního tlaku a druhé jsou určeny charakterem a stavem povrchu kontaktujících se materiálů. Také odpařování takto vázané vody se odlišuje od procesu vypařování vody volně, mechanicky přímíšené, která se ve směsích také vyskytuje, ale která má např. od kapilární vody jiné vlastnosti.

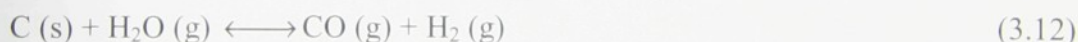
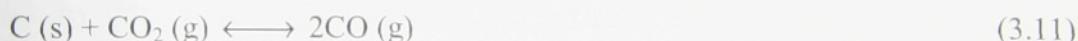
Spalování (hoření, oxidace) organických látek

Spalování ve směsích probíhá za přítomnosti oxidovadel (vzdušný O_2 obsažený v pórech jádra nebo přicházející kapilárami formy či jádra, dále vodní pára a CO_2). Vzdušný O_2 v pásmu hoření může prostupovat prostřednictvím difuze přes póry směsi a kromě toho vzduch je obsažen na začátku procesu v pórech. Ve skutečnosti jsou zdroje kyslíku omezené a nemohou zajišťovat intenzivní průběh oxidace organických látek. Průchod vzduchu přes póry formy po jejím naplnění tekutým kovem se prakticky zastavuje, protože vzniká velký vstříčný proud plynů, který směřuje od odlitků do atmosféry. Množství kyslíku v pórech, ve srovnání s množstvím vznikajících plynů, je malé.

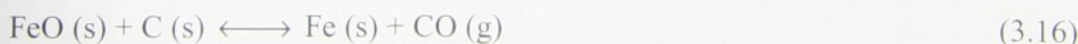
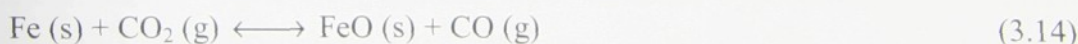
Významné jsou reakce oxidace tuhého uhlíku :



Větší praktický význam mají však reakce okysličování tuhého uhlíku vodními parami a CO_2 . Oxidační reakce uhlíku oxidem uhličitým probíhá intenzivně při teplotách více než $800^\circ C$. Uhlík intenzivně reaguje i s parami vody při vysoké teplotě, přičemž do $810^\circ C$ (v hloubce formy) se přeměňuje v CO_2 a při vyšší teplotě (u povrchu formy) se přeměňuje v CO :



Ve formách mohou probíhat i jiné reakce:



Celkově je možno říci, že v pískových formách (jádrech) se vytváří a neustále obnovuje atmosféra složená z různých plynů a probíhá neúplné okysličení C na CO, jehož přítomnost ve velkých množstvích v atmosféře licí formy je experimentálně

potvrzena. V případě volného přístupu vzduchu z formovacího materiálu ohřátého na vysokou teplotu, organické látky úplně shoří s přednostním vznikem CO_2 .

Tepelný rozklad organických látek (destilace)

Pomalý tepelný rozpad organických látek probíhá bez přístupu nebo s omezeným přístupem vzduchu (či jiného oxidovadla). Dochází k poruše struktury a k destilaci nejprve lehčích a po zvýšení teploty i těžších frakcí (nejprve se uvolňují těkavější frakce). Konečným produktem destilace je koks.

V licí formě se reakce liší od popsaného schématu tím, že se organické látky nacházejí v disperzním stavu, což vede při rychlém ohřevu licí formy k narušování pořadí uvolňování jednotlivých frakcí. V tomto případě vzniká jediná směs par a plynů, jejíž jednotlivé komponenty mají rozdílnou teplotu kondenzace. Chemické složení plynů při termickém rozpadu je charakteristické přítomností většího množství par H_2O , olejů, nasycených a nenasycených uhlovodíků, dále je přítomen H , určité množství CO a CO_2 a jiné plynné či kapalné produkty.

Za nepřítomnosti O_2 v pórech směsi nedochází ke shoření produktů reakce. Během procesu filtrace kondenzuje část těchto produktů a zůstává ve směsi. Ta část, která nekondenzuje, uniká do atmosféry.

Destilace se významně uplatňuje při ohřevu směsí obsahujících větší množství organických pojiv (syntetické pryskyřice, uhelná moučka). Tento zdroj je aktuální pro všechny jádrové a formovací směsi.

Tepelný rozklad minerálů

Probíhá při ohřevu některých minerálů obsažených ve směsi, přičemž se uvolňuje plynná složka (některé minerály mají vysokou plynovost, např. 1 kg CaCO_3 uvolňuje $0,224 \text{ dm}^3$ plynu CO_2 , viz. tab. 4-1 - Výsledky výpočtů uvolněných plynů z uvedených rovnic v kapitole 4.1. - Výpočty uvolněných plynů pro sledované chemické reakce viz rovnice).

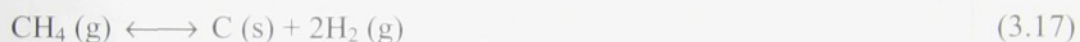
Součástí minerálů je i voda, která se v minerálech váže ve třech podobách:

- *konstituční voda* – má nejpevnější vazbu s krystalickou mřížkou. Uvolňuje se při určité teplotě, obvykle při vypalování nebo při chemické reakci. Tento proces není vratný a minerál zbavený konstituční vody se rozpadá.

- *krystalizační voda* – má mnohem slabší vazbu než předchozí a uvolňuje se při žhání někdy ve dvou i třech tepelných intervalech. V mnohých případech se při namočení krystalizační voda opět naváže na minerál.
- *volně vázaná voda* – proniká do krystalické mřížky, ale není chemicky vázaná. Její vazba je daná délkou kontaktu vody s minerálem, teplotou, tlakem a jinými faktory.

Disociace plynů

Může nastat u plynů uvolňujících se v důsledku některého z popsanych dějů. Nejčastěji se takto rozkládají při vysokých teplotách uhlovodíky a dochází přitom ke zvětšování objemu plynné fáze a k usazování uhlíku ve formě sazí v pórech směsi, jako např.:



Plyny mohou vstupovat do reakce jak mezi sebou, tak s látkami slitiny a formy (probíhají při současném zvětšování objemu, což se projevuje zvyšováním rychlosti úniku plynů z formy).

Rozpínání vzduchu

Objem vzduchu a dalších plynů uzavřených v pórech mezi částicemi disperzní směsi, činí asi 26 až 38 % objemu směsi (v závislosti na stupni zhuštění). Při ohřevu formy či jádra se objem tohoto plynu bude zvětšovat. Ve většině případů se však toto zvětšení objemu, při ohřevu na teploty 500 až 700 °C, bude podílet pouze malou částí na celkovém objemu uvolňujících se plynů a to jen velmi krátkou dobu (pouze několik sekund po zaplnění formy taveninou). Vzduch uzavřený v dutině formy odchází převážně přes výfuky a v omezeném množství přes póry forem a jader.

3.2.3 Popis vzniku a pronikání plynu z formy nebo jádra do taveniny

Ve slévárenské praxi je nutné, aby se plyny z formy neuvolňovaly do dutiny formy, resp. do taveniny. Při nevhodných energetických a tlakových podmínkách na rozhraní kov – forma, mohou plyny často pronikat do taveniny a naopak. Plyny z formy do taveniny mohou vniknout dle této rovnice:

$$p_F = p_m + p_p + p_{pf} \quad (3.18)$$

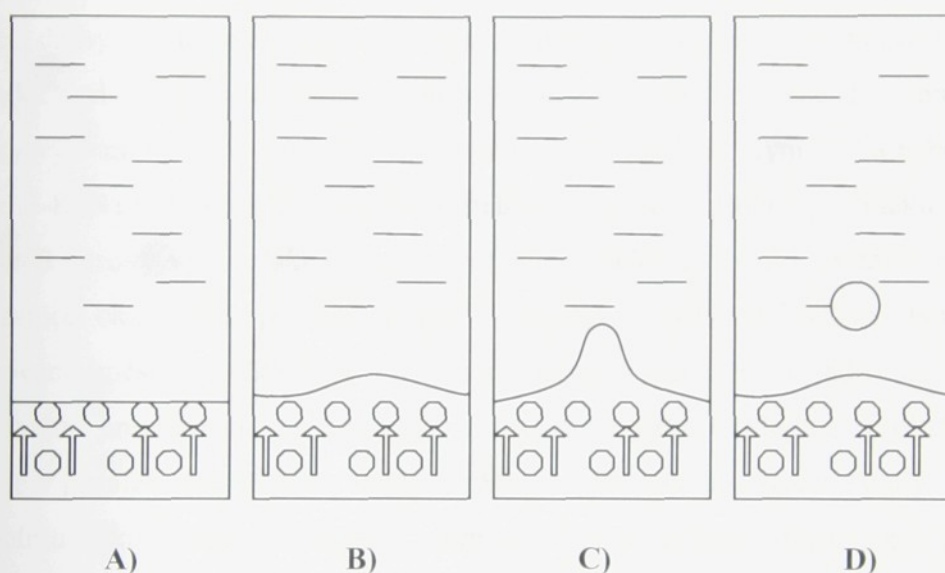
kde značí: p_F - tlak plynů ve formě;

p_m - metalostatický tlak;

p_p - odpor kovu proti vniknutí plynové bubliny do taveniny;

p_{pf} - přetlak plynů nad hladinou roztaveného kovu.

Největší rychlost vývinu plynů nastává v okamžiku styku roztaveného kovu s formou, popř. s jádrem, při počátku lití, kdy je malá tloušťka ztuhlého kovu a malý metalostatický tlak. Na obr. 3-7 je uveden časový vývoj plynové bubliny uvolňované z formovací směsi do tekutého kovu.

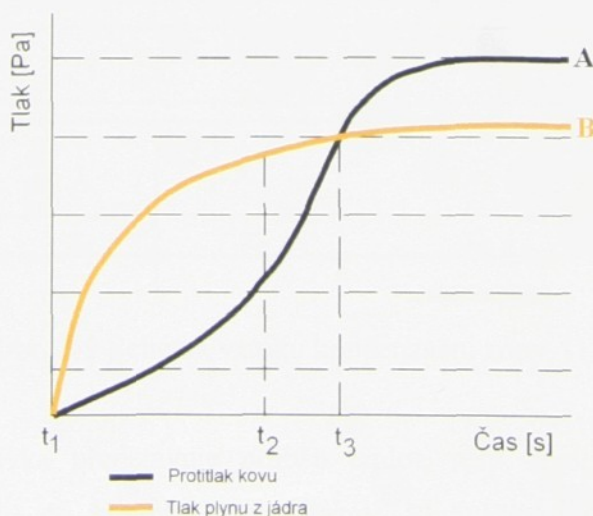


Obr. 3-7 Schématické naznačení vniknutí plynu do taveniny($p_F \geq p_m + p_p + p_{pf}$), [7]

V prvním okamžiku po odlití se začnou uvolněné plyny shromažďovat na hranici formy a taveniny, ale zatím nepronikají do taveniny (viz obr. 3-7A). V důsledku toho, že tlak plynů ve formě neustále vzrůstá, expanze plynů do taveniny je velmi výrazná, čímž tlak plynů formy začne překonávat odpor kovu proti vniknutí plynové bubliny do taveniny (viz na obr.3-7B a 3-7C). Dalším zvýšením tlaku se bublina, která se dosud stále držela při hranici formy a taveniny, vlivem povrchových napětí, zaškrtní a uvolní se do taveniny (viz obr.3-7D). Uvolnění nastane při překonání metalostatického tlaku. Tento mechanismus se opakuje do doby, než skončí chemické změny ve formě a tím se již nezvyšuje tlak na taveninu.

Plynotvornost směsi není jen jedna dílčí vlastnost směsi, ale je nutné ji posoudit s ostatními podmínkami, např. prodyšností směsi, styčnou plochou jádra s kovem, průřezem známek, metalostatickým tlakem atd. Přetlak plynů je funkční závislostí těchto veličin (obsah a druh spalitelných látek, styčná plocha kovu s jádrem, objem jádra, průřez známek, odvzdušnění, prodyšnost směsi).

Aby plyny pronikaly kovem, musí být jejich tlak v daném okamžiku větší, než je tlak kovu. Vývoj plynů v jádře je nejintenzivnější v prvních okamžicích po odlití formy, a proto je vznik vad způsobených plynem v prvních sekundách nejpravděpodobnější. Tlak plynů v jádře závisí i na geometrických charakteristikách jádra, např. na velikosti plochy styku mezi jádrem a kovem, dále na délce dráhy filtrace plynu v jádru (zkrátíme-li délku dráhy plynů, silně poklesne tlak plynů). Pokud sledujeme tlakové poměry při vzniku vad odlitků v důsledku vývinu plynů v závislosti na čase, lze konstatovat, že velký význam sehrává tlak taveniny působící proti přetlaku plynů jádra nebo formy, viz obr. 3-8. Na tomto obrázku křivka A znázorňuje časový průběh protitlaku taveniny a křivka B časový vývin tlaku plynů formy včetně jádra. Z tohoto obrázku je zřejmé, že v prvních okamžicích po odlití (např. v čase t_2) vzniká velký vývin plynů, nejen z formovací směsi, ale také např. při použití pravého jádra. Pravé jádro se obzvláště velmi rychle prohřívá vlivem tepla z taveniny, která jádro obklopuje. Protože dutina formy je v prvních okamžicích pomalu zaplňována taveninou, vykazuje malý tlak proti působícímu tlaku plynů uvolňovaných formou. Teprve po určité době (např. t_3), dojde k vyrovnání tlaků a pak začne ustávat uvolňování plynů z formy a tlak kovu, resp. taveniny začne převládat. V tomto okamžiku již není nebezpečí vzniku plynových bublin v odlitku.



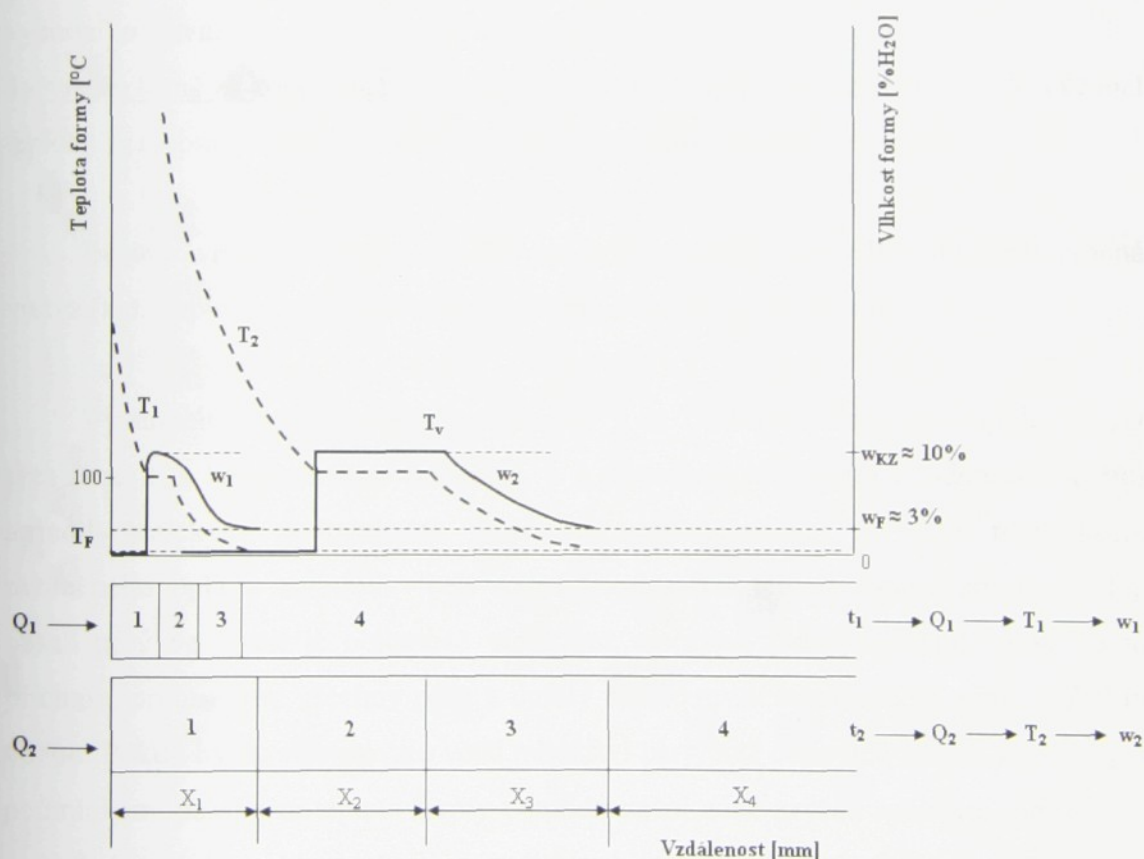
Obr. 3-8 Tlakové poměry při vzniku plynových vad, [16]

3.2.4 Kondenzační zóna při tepelném ovlivnění směsí s vodou

Následkem prostupu tepla pískovou formou vzniká kondenzační zóna. Po odlití tekutého kovu do dutiny pískové formy, dochází důsledkem prostupu tepla z tuhnoucí taveniny k prudkému prohřívání vrstev při lici formy.

Během dosažení teploty varu se začne vypařovat vlhkost v pískové formě a kapilárně proniká do nitra formy. Tím se vytvoří fronta vypařování, která se postupně posouvá do vzdálenějších míst. Oproti tomu povrchové části formy se tímto vysušují a teplota rychle vzrůstá. V oblastech slévárenské formy, kde je teplota nižší než $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, tedy teplota vypařování, vzniká kondenzační zóna. Pára zde kondenzuje a tím v této vrstvě narůstá obsah vody. Zároveň vlivem uvolňování výparného tepla roste i teplota této vrstvy. Schéma vzniku kondenzační zóny je na obr. 3-9.

Proces vypařování a zahřívání výparným teplem se stále opakuje a kondenzační zóna postupuje neustále do hlubších vrstev formy.



Obr. 3-9 Schéma vzniku kondenzační zóny, [12]

Čárkovaná křivka představuje průběh teplot, resp. teplotní gradient od líce (nahříváného povrch) do hloubky stěny formy. Plná křivka udává obsah vlhkosti (koncentrační gradient) ve formě. Počáteční teplota formy je T_F a výchozí vlhkost

formy w_F . Začne-li z tuhnoucí taveniny přecházet teplo do formy, pak např. v časovém okamžiku t_1 přejde do formy teplo Q_1 , které vytvoří při lici formy teplotní gradient T_1 a v těchto partiích formy se ustaví vlhkost w_1 . Analogicky je tomu v okamžiku t_2 , kdy již přejde do formy větší množství tepla Q_2 , ustaví se vyšší teplotní gradient T_2 a jemu odpovídající vlhkost w_2 . Na základě těchto skutečností lze takto ovlivněnou část formy (tepelně i vlhkostně) rozdělit na tři oblasti:

- 1 - vysušenou vrstvu (x_1) - kdy proběhl již proces vypařování vody a obsah vody je zde téměř nulový. Sdílení tepla zde probíhá podle zákonů suchého disperzního prostředí.
- 2 - kondenzační zónu (x_2) - v této vrstvě kondenzují páry, které uvolňují teplo a proto vzniká prodleva s konstantní teplotou vypařování T_V (100 °C). Kondenzací par se zvyšuje v této vrstvě obsah vody na w_{KZ} (obsah vody v kondenzační zóně), která se podle experimentálních výsledků pohybuje cca kolem 10 %, tj. asi trojnásobek výchozího stavu.
- 3 - vrstvu těsně za kondenzační zónou (x_3) - v této vrstvě klesá teplota z T_V do výchozí teploty T_0 a obsah vlhkosti se snižuje z w_{KZ} na výchozí obsah vlhkosti w_F .

Za touto vrstvou se nachází další (v pořadí čtvrtá) tepelně a vlhkostně neovlivněná vrstva (x_4). Teplota a vlhkost této vrstvy odpovídají výchozímu stavu.

Vypařování vody probíhá na hranici 1 a 2 oblasti. Páry prostupují filtraci přes zónu 2. a kondenzují na hranici 2. a 3. Proces vypařování a kondenzace se řídí termodynamickými podmínkami, proto může zkondenzovat jen tolik páry, kolik uvolněného tepla je zapotřebí v celé vrstvě 2 k dosažení teploty vypařování T_V , i když obsah pórů ve směsi je objemově větší, než množství zkondenzované vody. To je příčinou, proč nejsou všechny póry a dutiny mezi zrny v kondenzační zóně vyplněny vodou. Pokud by zkondenzovalo větší množství páry, než odpovídá termodynamickým podmínkám, pak by se teplota formy v kondenzační zóně zvýšila značným množstvím uvolněného tepla nad hodnotu T_V a opět by došlo k vypařování přebytečné vody. Též nemůže dojít i na hranici 1. a 2. vrstvy ke vzniku většího množství páry než je nutné, čímž by se spotřebovalo větší množství tepla a teplota na hranici oblasti 1. a 2. by klesla pod T_V a přebytečná pára by opět zkapalněla a uvolněným výparným teplem by se opět teplota formy zvýšila na T_V .

Proces vypařování je spojen se spotřebou tepla a přeměnou kapalné fáze v plynnou a proces kondenzace, který je doprovázen uvolňováním tepla a přeměnou plynné fáze v kapalnou postupuje ve vlhké formě plynule od líce do vzdálenějších partií stěny formy. Tím stoupá celková tepelná vodivost formy a značně se zvyšuje ve formě přenos tepla *kondukcí*.

Z důvodu, že v kondenzační zóně (pro danou směs a stupeň zhuštění) je obsah vody konstantní, musí se vlivem stoupajícího objemu vody z rostoucí tloušťky x_1 (vysušená vrstva - 1) směrem do vzdálenějších partií rozšiřovat kondenzační zóna x_2 . Oblast s nižší teplotou než je T_V odpovídá velikosti x_3 a v této oblasti postupně se snižuje obsah vlhkosti až na původní hodnotu w_F .

Z obr. 3-9 je také patrný koncentrační gradient vody (vlhkosti) ve stěně formy, který má mezi 1. a 2. oblastí hodnotu w_{KZ} a mezi 2. a 3. oblastí vykazuje rozdíl ($w_{KZ} - w_F$), který vyvolává difúzní děj, při kterém vlhkost prostupuje kapilárami z kondenzační zóny částečně zpět do vysušené vrstvy (zde se opět odpařuje) a současně do 3. oblasti. Zde se zvyšuje obsah vody nad původní hodnotu w_F .

Při početním řešení přemísťování vlhkosti a vzniku kondenzační zóny v pískové slévárenské formě je důležité stanovení velikostí oblastí x_1 , x_2 , x_3 a obsah vlhkosti w_{KZ} v kondenzační zóně. Při výpočtu je nutné vyjít z tepelné rovnováhy tj. z tepla, které vydal odlitek (dQ_O) a tepla, které přijala slévárenská forma (dQ_F). Lze psát:

$$dQ_O = S \cdot \rho_M \cdot L_{KR} \cdot d\xi_O, \quad (3.19)$$

$$dQ_F = \left[\lambda_F \cdot S \cdot n \cdot \frac{(T_{pF} - T_V)}{x_1} \right] \cdot dt, \quad (3.20)$$

kde značí: S - plochu styku odlitku a formy;

L_{KR} - latentní krystalizační teplo materiálu odlitku;

T_{pF} - teplotu ohřátého povrchu formy;

T_V - teplotu vypařování (kondenzace); za normálních podmínek tlaku při 100 °C;

λ_F - součinitel tepelné vodivosti formy;

n - stupeň paraboly ($n = 1,75$);

ξ_O - tloušťku ztuhlé vrstvy odlitku v časovém okamžiku t .

Tepelnou rovnováhu lze získat spojením vztahů (3.19) a (3.20):

$$S \cdot \rho_M \cdot L_{KR} \cdot d\xi_O = \left[\lambda_F \cdot S \cdot n \cdot \frac{(T_{pF} - T_V)}{x_1} \right] \cdot dt. \quad (3.21)$$

K určení proměnné tloušťky vysušené oblasti x_1 je nutné určit další tepelnou rovnováhu na slévárenské formě:

$$Q_F = dQ_{AK} + dQ_V \quad (3.22)$$

Člen dQ_{AK} představuje přírůstek tepla, které akumuluje vrstva x_1 zvětšením její tloušťky na $x_1 + dx_1$:

$$dQ_{AK} = \frac{1}{(n+1)} \cdot S \cdot \rho_F \cdot c_F \cdot (T_{pF} - T_V) \cdot dx_1, \quad (3.23)$$

kde značí: ρ_F - hustotu materiálu 1. vrstvy formy;
 c_F - měrnou tepelnou kapacitu 1. vrstvy.

Člen dQ_V vyjadřuje množství tepla (výparného), které je nutné k vypaření vody na hranici 1. a 2. oblasti:

$$dQ_V = \left[\frac{S \cdot L_V \cdot w_{KZ} \cdot \rho_F}{1 - w_{KZ}} \right] \cdot dx_1, \quad (3.24)$$

kde značí: $\rho_{F'}$ - hustotu převlhčené směsi v kondenzační zóně
 (v oblasti 2.) $\rho_{F'} = \rho_F / (1 - w_{KZ})$;
 L_V - výparné teplo vody.

Dosazením vztahů (3.18), (3.21) a (3.22) do rovnice (3.20) lze stanovit tloušťku x_1 vysušené vrstvy při lici formy:

$$x_1 = \sqrt{\frac{n \cdot (n+1) \cdot a_F \cdot t}{\left[(n+1) \cdot w_{KZ} \cdot L_V \right] + c_F \cdot (1 - w_{KZ}) \cdot (T_{pF} - T_V)}}, \quad (3.25)$$

kde značí: a_F - součinitel teplotní vodivosti vysušené vrstvy formy.

Při výpočtu obsahu vody v kondenzační zóně lze vycházet z předpokladu termodynamického rovnováhy - forma se zahřeje na teplotu vypařování T_V teplem, které se uvolnilo kondenzací páry:

$$(w_{KZ} - w_F) \cdot L_V = c_{F \text{ poč}} \cdot (T_V - T_F), \quad (3.26)$$

kde značí: $c_{F\text{ poč}}$ - měrnou tepelnou kapacitu formy při počáteční vlhkosti w_F .

Měrnou tepelnou kapacitu $c_{F\text{ poč}}$ pro teplotní interval od T_F do T_V vypočítáme ze vztahu:

$$c_{F\text{ poč}} = c_F \cdot (1 - w_F) + w_F \cdot c_V, \quad (3.27)$$

kde značí: c_F - střední měrnou tepelnou kapacitu materiálu formy při teplotním intervalu T_F až T_V ;

c_V - měrnou tepelnou kapacitu vody.

Ze vztahů (3.24) a (3.25) lze vyjádřit vlhkost kondenzační zóny:

$$w_{KZ} = \frac{[c_F \cdot (1 - w_F) + w_F \cdot c_V \cdot (T_V - T_F)]}{L_V} + w_F. \quad (3.28)$$

Šířka druhé oblasti - kondenzační zóny x_2 je dána množstvím vypařené vody z vysušené oblasti 1. Vznikající pára na rozhraní oblastí 1. a 2. prostupuje do oblasti 3. V této vrstvě kondenzuje a současně zahřívá tuto oblast až na teplotu vypařování T_V a tím se rozšiřuje 2. oblast (kondenzační zóna). Teplota ve 3. oblasti se mění od teploty kondenzace T_V do teploty T_F . Oblast 2. v podstatě tvoří ohřívací stěnu. Opět rozložení teploty ve 3. vrstvě lze nahradit náhradní křivkou n -tého stupně (nejčastěji parabolou). Z toho plyne, že zvýšení teploty v libovolném místě 3. oblasti je úměrné vlhkosti. Lze psát:

$$w_3 = (w_{KZ} - w_F) \cdot \left(1 - \frac{x}{x_3}\right)^{n_3} + w_F, \quad (3.29)$$

kde značí: w_3 - vlhkost ve 3. oblasti v místě x (tj. rozhraní 2. a 3. oblasti)

n_3 - stupeň náhradní křivky pro 3. oblast ($n_3 = 3$).

Současně lze napsat rovnováhu objemů vlhkosti (vody) v jednotlivých oblastech (vrstvách) formy. Vychází se z toho, že objem vody z 1. oblasti (1. vrstvy) se přemístí kondenzací do oblastí 2. a 3., lze psát:

$$W_1 = W_2 + W_3, \quad (3.30)$$

kde značí: W_1, W_2, W_3 - celkové objemy vody v jednotlivých oblastech.

$$(W_1 = x_1 \cdot w_F; W_2 = x_2 \cdot (w_{KZ} - w_F); W_3 = x_3 \cdot (w_{KZ} - w_F) / (n_3 + 1)) \text{ [m}^3\text{]}.$$

$$x_1 \cdot w_F = x_2 \cdot (w_{KZ} - w_F) + \frac{x_3}{n_3 + 1} \cdot (w_{KZ} - w_F). \quad (3.31)$$

Vyjádřením x_2 z rovnice (3.44) lze získat vztah pro určení oblasti 2. – kondenzační zóny:

$$x_2 = x_1 \cdot \frac{w_F}{w_{KZ} - w_F} - \frac{x_3}{n_3 + 1}. \quad (3.32)$$

Šířka 3. oblasti (x_3) se mění pouze určitou krátkou dobu a pak zůstává konstantní. Je dána průchodem vlhkosti v kapilárně pórovitém tělese při působení koncentračního spádu ($w_{KZ} - w_F$). Čím je vyšší obsah vody ve směsi w_F , tím se oblast x_3 zužuje. Bylo zjištěno, že tloušťka 3. oblasti je cca 20 až 35 mm. Tato hodnota odpovídá podmínkám při odlévání cínu, mědi, hliníku, litiny i oceli při obsahu vody ve směsi v rozmezí 1 až 8 %.

Na vzniku plynových bublin v odlitku se podílí více činitelů, které se uplatňují současně. Je to volba formovacího materiálu (druh pojiva, jeho množství, navlhavost, zrnitost, způsob sušení a prodyšnost), volba druhu jader a v neposlední řadě na výskyt bublin mají také vliv vlastnosti kovu (kinetika vývoje plynu, metalostatický tlak, vazkost kovu a rychlost lití).

Z výčtu činitelů vyplývá, že na odstranění negativního účinku plynů z forem, nebo k jeho snížení, můžeme použít tyto tři hlavní metody: volba vhodného pojiva a jeho optimálního množství, regulace prodyšnosti a vhodný odvod plynů a vhodné řízení sušení jader.

3.3 Metody sledování plynotvornosti a dilatačních vlastností forem a jader [2]

Metody sledování vlastností forem a jader během tepelného namáhání, v našem případě konkrétně měření uvolněných plynů a rozměrových změn během tepelného namáhání, jsou závislé na konkrétních měřených materiálech, dále na potřebné přesnosti měření, dostupném technickém vybavení, správné přípravě vzorků, správném dodržení měřicího postupu a správném zpracování výsledků.

Metody sledování *plynotvornosti* lze rozdělit do dvou hlavních skupin, tj. podle toho, zda-li laboratorně napodobujeme tepelné namáhání na vzorku jádrové nebo

formovací směsi, nebo zdali přímo sledujeme množství uvolněných plynů, které vzniká zalitím jádra definovaného tvaru taveninou o zvolené teplotě. Pak se tyto metody dělí:

- A) nepřímé – laboratorní;
- B) přímé – provozní.

Pro posouzení jakosti formovací nebo jádrové směsi nestačí znát jen velikost objemu uvolněných plynů, ale také čas nutný k jejich vývinu. Teprve posouzením obou veličin plynotvornosti a času je možno posoudit kvalitu směsi. Je obecně známo, že plyny jsou v odlitku nebezpečné pouze do doby, než se vytvoří dostatečně pevná lící kůra odlitku, těsně po odlití, která již brání vniknutí plynů z formy do taveniny a tím ke vzniku vadného odlitku.

Identifikaci množství plynu v závislosti na čase lze provést také dvěma způsoby:

- 1) registrací změny tlaku v závislosti na čase;
- 2) registrací změny objemu v závislosti na čase.

Existuje celá řada metod zjišťování plynotvornosti směsí, doposud nedošlo ke sjednocení podmínek sledování plynotvornosti (liší se např. použitou teplotou ohřevu), takže nelze srovnávat hodnoty plynotvornosti získaných různými zkouškami. Proto je možno porovnávat pouze hodnoty získané stejnou metodou. U některých metod nesledujeme celý průběh vývinu plynů, ale zaměřujeme se pouze na maximální hodnoty (tlaku nebo objemu uvolněných plynů) v příslušném časovém okamžiku. Obecně lze při sledování plynotvornosti aplikovat tyto možnosti:

- a) zahřívání malých vzorků písku na lodičce v laboratorní trubkové peci. Měření vzniklých plynů s vyloučením kondenzátu.
- b) měření plynů vzniklých ze zalitých pokusných jader, a to s vyloučením kondenzátu.
- c) měření tlaku plynů a par, vzniklých v pokusném jádru zalitém nebo ponořeném do roztaveného kovu.
- d) měření proudových rychlostí (a tedy i množství plynů a par) v jádru, zalitém nebo ponořeném do roztaveného kovu.

Podrobnější popis metod a zařízení pro měření plynotvornosti je popsán v kapitole 3.3.1 (Metody měření plynotvornosti přímé - provozní) a v kapitole 3.3.2 (Metody měření plynotvornosti nepřímé - laboratorní).

Dilatometrickým měřením u slévárenských forem a jader se získává průběh závislosti rozměrových změn zkoumaného vzorku v závislosti na teplotě ohřevu (křivka prodloužení - čas). Podle způsobu měření dilatace lze používané metody zařadit do dvou skupin:

- A) absolutní metoda měření dilatace;
- B) relativní metoda měření dilatace.

Absolutní metoda měření dilatace je založena na měření přímého roztažení (popř. smrštění) vzorku v závislosti na teplotě. Tato metoda je velmi přesná, ale časově náročná. Používá se především pro cejchování měřicích zařízení.

Relativní metoda měření dilatace - není založena na přímém měření prodloužení (popř. zkrácení) zkušební tělesa, ale zkušební těleso se porovnává s prodloužením etalonu známé dilatace, která byla zjištěna metodou absolutní.

Pro dilatometrická měření slouží zařízení nazvané dilatometr, který umožňuje obvykle ohřev a ochlazení zkoumaného vzorku určitou rychlostí a bývá vybaven registračním zařízením, na kterém se zaznamenávají sledované závislosti prodloužení na teplotě. Dilatometry jsou různé konstrukce, podle zkoumaného vzorku. Základní částí dilatometru bývá elektrická pícka speciální konstrukce, do které se vkládá speciálně upravené těleso, nejčastěji zhotovené z křemenného skla. Na toto těleso se ukládá zkušební vzorek předem stanovených rozměrů. Těleso z křemenného skla bývá nejčastěji propojeno se snímačem délkové změny (např. indukčním snímačem).

Podrobnější popis metod a zařízení pro měření teplotní dilatace je popsán v kapitole 3.3.3 (Metody sledování dilatačních vlastností).

3.3.1 Metody měření plynotvornosti přímé – provozní

Přímé metody jsou založeny na použití buď formy anebo jádra zkoumaného odlitku, popř. speciálně upraveného vzorku jader nebo forem. Směs je napěchována a její ohřev je proveden přímo - tekutým kovem. Velikost objemu vzniklých plynů je sledována tlakoměry nebo plynoměry různých principů a konstrukcí. S poklesem

teploty taveniny klesá též intenzita prohřívání směsi. Průběh tlaku se blíží skutečnému průběhu vývinu plynů. Množství plynů se tedy obvykle měří v závislosti na tlaku plynů. Objem uvolňujících se plynů nebo rychlost tvorby plynů je závislý na čase. Pro jakostní charakteristiky se používají součinitelé charakterizující mechanismus plynotvornosti ve formě. Sledované směsi se kolísavě ohřívají vlivem nedokonalého kontaktu s tekutým kovem, což nám umožňuje experimentálně získat vlastnosti reálných odlitků a forem. Existuje několik druhů přímých metod sledování plynotvornosti směsí, které se od sebe liší druhem formy, rozměry vzorků, zaformováním vzorku atd. Tato metoda umožňuje získat lepší představu o chování formy nebo jádra při odlévání a tuhnutí kovu, než u metody nepřímé.

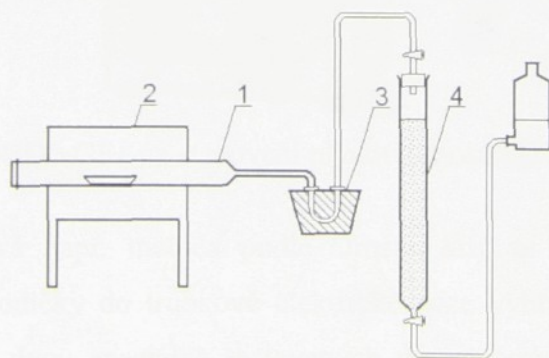
1. Metoda podle Spasského - směs je zaformována v keramickém prstenci. Odvod plynů z jeho středu je pomocí křemenné trubice, která ústí do speciální, hermeticky uzavřené nádoby o vnitřním objemu $19\,300\text{ cm}^3$, která je opatřena speciálním tlakoměrem. Tlakoměr je vlastně membrána z tenkého plechu. Na ni jsou připojeny tenzometry snímající její průhyb. Objem uvolněných plynů se vypočítá ze znalosti tlaku a vnitřního objemu nádoby.
2. Metoda podle Berga - vzorek je kruhového průřezu $\varnothing 150\text{ mm}$ s pracovním povrchem 176 cm^2 . Tloušťka vzorku je cca do 50 mm . Vzorek je vložen do speciálního prstence a zalévá se taveninou až do výše 80 mm . Měří se objem a teplota uvolněných plynů.
3. Metoda podle Jašina - směs je zaformována do speciálního tvaru. Takto připravený vzorek je vložen do kovové formy tak, že roztavený kov přitéká na spodní část vzorku. Po zalití kovem se prstenec uvolní a směs se rozpadá. Podle míry rozpadnutí lze usuzovat míru plynotvornosti. Výsledný objem se stanovuje z empirických vztahů.
4. Metoda podle Piščeva - plyny jsou odváděny ze vzorku umístěného ve středu kovové formy pomocí trubky, která je napojena na měřicí přístroj tlaku a objemu. Hodnoty jsou odečítány v předem stanovených časových intervalech. Vzorek je možno zalévat dvěma způsoby. Jeden způsob je vhodný pro směsi, které budou při výrobě odlitku zalité pouze z jedné strany, proto je také vzorek zalit jen z části. Druhý způsob je vhodný pro jádra s velkým tepelným namáháním. V tomto případě je vzorek zaléván celý.

5. Ponorná zkouška – jde o metodu, při které se měří tlak plynu v jádře v závislosti na čase. Výsledná závislost vykazuje dvě maximální hodnoty. První z těchto hodnot vznikne na počátku, kdy se k vytváření plynů z jádrové směsi přidá ještě objem plynů obsažený v pórech formy a prudkým ohřevem zvětšují svůj objem. Vznikající plyny jsou částečně odváděny trubičkou. Zbytek proniká roztaveným kovem. Pára a kondenzující plyny se srážejí v kondenzační zóně, která se v průběhu prohřívání jádra posouvá směrem k jeho středu. Ke druhé maximální hodnotě dojde, až se kondenzační zóna přemístí do středu vzorku k trubičce, kde se kondenzát vypaří.

Na tuto zkoušku je formovací směs připravena podle předem stanovených postupů a směs je slisována s trubičkou přesným tlakem. Pro samotné provedení zkoušky je zhotoveno zvláštní mechanické zařízení, skládající se ze vzduchového válce, ramene a ukazatele přesné polohy. Přívod tlakového vzduchu je škrcen clonou zaručující konstantní rychlost ponořování do hloubky 200 mm. Vzorek je ponořován do taveniny umístěné v kelímku o obsahu $0,0078 \text{ m}^3$. Ohřev je prováděn indukčně.

3.3.2 Metody měření plynotvornosti nepřímé - laboratorní

Metody nepřímé (laboratorní) jsou založeny na sledování plynotvornosti malého množství formovací nebo jádrové směsi, kterou zahříváme v peci. K tomuto účelu slouží např. Marsova pec, do které prostřednictvím porcelánové lodičky vkládáme navážku malého množství sledované směsi. Zde je směs zahřívána a vzniklé plyny proudí chladičem do různě sestaveného eudiometru (skleněná kalibrovaná trubice pro měření objemu plynů), viz schéma na obr. 3-10.

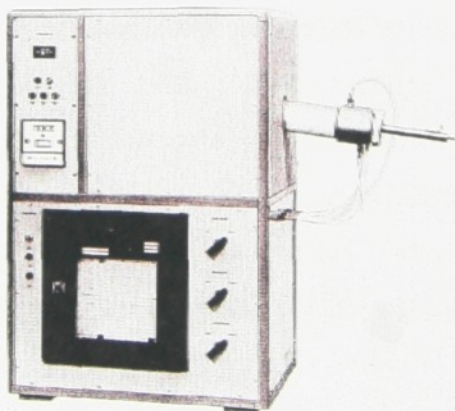


1 - žáruvzdorná trubice se vzorkem směsi; 2 - Marsova pec; 3 - chladič; 4 - eudioměr

Obr. 3-10 Schéma přístroje na stanovení plynotvornosti formovací směsi [2]

Tohoto a podobného pokusného uspořádání použili ve 30. a 40. letech minulého století např. K. GRASSMANN, W. H. DIETERT, A. A. NIZOVCEV a jiní, jak uvádí PETRŽALA [2]. Určitá chyba nastávala tím, že z měření se vyloučily kondenzáty, které v kritickém okamžiku působí v jádru jako plyny. Výsledky těchto metod byly relativní, neboť nebylo jasné, zda vyjadřují skutečné poměry ve formě nebo jádru.

Od této doby došlo ke zpřesnění nepřímých metod zjišťování plynotvornosti. Také byla zkonstruována a jsou profesně vyráběna zařízení k měření plynotvornosti. Postupně byly vyvinuty metody, při kterých zahříváme rozmělněnou navážku zkoumané směsi v peci na zvolenou teplotu (600 až 1300 °C). K měření se používá tzv. vlastní atmosféry (měřicí aparatura je vyplněna plyny, které vznikají při měření), popř. je možné do měřicího zařízení přivést netečný plyn. Různé druhy atmosfér se používají proto, abychom zaručili stálost případných vlivů a vyloučili možnost hoření za přítomnosti vzdušného kyslíku nebo atmosféry CO₂. K tomu přispěla např. firma George Fischer (+GF+) přístrojem PGD (viz. obr. 3-11), který je v současné době používán ve velkých slévárnách. Je konstruován pro teplotu ohřevu vzorku 800 až 1000 °C, v atmosféře N₂. Skládá se z pecního prostoru a vstřelovacího zařízení. Navážka má hmotnost 1 gramu a přístroj má vodní manometr, který sleduje tlak plynů a se vstřelením vzorku do pece i čas.



Obr. 3-11 Přístroj PGD +GF+ na stanovení plynotvornosti slévarenských směsí, [81]

Dále se používá např. metoda podle Ornsta, kdy se vzorek vkládá pomocí speciálně upravené lodičky do trubkové elektrické pece vyhřáté na 1000 °C. Přitom se měří tlak pomocí dvou speciálně sestavených manometrů. Po každém měření je zařízení profukováno CO₂.

Dále je to metoda Ströhlein, kdy se vzorek vkládá do Marsovy pece vyhřáté na teplotu 1250 °C. Měří se čas a množství vyvinutého plynu. Množství plynu

se odečítá na kalibrované byretě, z níž je kapalina plyny vytlačována do vyrovnávací nádržky. Odečítaný objem nesouhlasí se skutečně uvolněným objemem, protože tlak není konstantní, ale lineárně narůstá s poklesem hladiny. Maximální hodnota plynovornosti je odečítána při maximální komprimaci. Navážka směsi činí cca 2 g, je tedy nutné pro vyhodnocení přepočítat na 1 g směsi.

Metoda podle SVÚM Brno vychází ze stejného uspořádání měřicího zařízení jako metoda podle Ornsta. Rozdíl spočívá v odečítání maximální hodnoty ne z manometru, ale z reometru, kterým je v zapojení manometr nahrazen. Navážkou je směs o hmotnosti 1 g.

Obecně lze konstatovat, že nepřímé metody používají navážky 1 až 5 gramů směsi, která se umístí do porcelánové lodičky nebo lodičky z molybdenového plechu, směs se nepěchuje, naopak, povrch je nakypřený. Pouze ve zvláštních případech se používají speciální vzorky z pěchované směsi. Ohřev se provádí v elektrické peci při teplotě 800 až 1300 °C pomocí tepelného záření. Výkon tepelného zdroje je stálý během celého pokusu. Metody měření množství uvolněného plynu jsou závislé na tlaku nebo na objemu. U této metody lze plynovornost určit buď měřením tlaku vznikajících plynů v závislosti na čase nebo měřením objemu vznikajících plynů též v závislosti na čase. Objem uvolněných plynů není časově závislý. Pro jakostní charakteristiky se používá fyzikálně definovaných podmínek prohřívání směsi v lici formě a kinetiky plynovornosti. Tak, jako metody přímé, také nepřímé metody se vyznačují následujícími nedostatky. Měření nepostihuje vliv relativní tloušťky stěny odlitku ani vliv tloušťky stěny jádra obtečeného kovem. Vzorek je prohříván při konstantní teplotě, přičemž v praktických podmínkách je teplota prohřátí jádra různá. Žádné z těchto měření nemůže ukázat celkový akční tlak plynů z jádra v přímé souvislosti se stavem tuhnutí, neboli nepostihuje skutečné tepelné poměry v jádře.

3.3.3 Metody sledování dilatačních vlastností

Na katedře strojírenské technologie TU v Liberci byla vyvinuta dvě zařízení pro měření dilatace - speciální dilatometry. Bloková schémata těchto zařízení jsou na obrázcích v příloze č. 2. Tato zařízení se lišila především svou konstrukcí. Měření různých velikostí a tvarů vzorků způsobilo odlišnost typů ohřívacích pecí u vyvinutých zařízení. Ohřev vzorku byl realizován nepřímým sálavým teplem z pece. Pro různé typy vzorků se tedy používaly různé typy pecí, jednou z nich byla dělená komorová pec

speciální konstrukce, která je zobrazena na obrázcích, viz příloha č. 2. Druhou pecí byla trubková pec křemenného dilatometru, jak je zobrazeno na obrázcích též v příloze č. 2. V obou případech se jedná o elektrické odporové pece s maximální provozní teplotou 1100 °C. Součástí pecí byl regulátor, který řídil rychlost a teplotu ohřevu. Toto zajišťoval regulační transformátor. Teplota v peci a v okolí vzorku byla snímána termočlánky NiCr – Ni. Získané hodnoty byly zaznamenávány mechanickým zapisovačem.

Snímání hodnot teplotních dilatací bylo zajišťováno v obou případech indukčním snímačem ZPA, typ. č. 99427, který ve spojení s převodníkem umožňoval registraci výsledků dilatace na mechanický zapisovač. Na základě registrované hodnoty dilatace byla získána křivka poměrné dilatace v závislosti na teplotě.

Důležitou součástí vyvinutých dilatometrů je konstrukční díl, který slouží nejen pro ustavení vzorku při jeho ohřevu v peci, ale především pro správné snímání teplotní roztažnosti (popř. smrštivosti) ohřívaného vzorku. K tomuto účelu byla použita speciálně tvarově upravená trubička z křemenného skla. Rozměrové změny ohřívaného vzorku byly přenášeny dotykem tenké křemenné trubičky. Použitím indukčního vysílače bylo dosaženo vysoké citlivosti a přesnosti snímaných údajů.

U první konstrukce dilatometru (s dělenou odporovou pecí) byly použity dva indukční snímače zapojené tak, aby se jejich signály sčítaly. Jejich výsledný signál byl registrován opět mechanickým zapisovačem, viz příloha č. 2.

Zařízení, které se používá k měření dilatačních změn u slévárenských směsí na KSP TU v Liberci dnes, je inovované a prošlo mnoha úpravami a změnami. Detailní popis tohoto zařízení je v kapitole 6 této disertační práce.

4. VÝPOČTOVÉ METODY PŘI SLEDOVÁNÍ TEPELNÉHO ZATÍŽENÍ SLÉVÁRENSKÝCH FOREM A JADER

4.1 Výpočty uvolněných plynů pro sledované chemické reakce

V této kapitole jsem provedl dva typy výpočtů. Výpočty uvolněných plynů, které nejvíce přispívají k plynotvornosti, byly provedeny za účelem získání představ, která reakce nejvíce vykazuje množství plynné látky a v podstatě přispívá k plynotvornosti formovacích a jadrových směsí. Tyto reakce jsou patrné z tabulky 4-1. Zde jsou uvedeny typy chemických reakcí a k nim odpovídající výsledky množství uvolněných plynů z 1 g hlavní složky uvedené reakce. Výpočet byl proveden na základě rovnosti látkového množství na počátku a na konci chemické reakce.

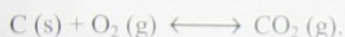
Druhý typ výpočtů, které se týkají stanovení hodnot Gibbsovy energie, mají přispět především k teoretickým poznatkům o plynotvornosti formovacích a jadrových směsí. Tyto výpočty byly provedeny na základě prostudování fyzikálně-chemických výpočtů o stanovení hodnot termodynamických stavových funkcí. Výpočty byly aplikovány pro stejné reakce, viz tabulka 4-1, které přicházejí v úvahu následkem vzniku podmínek tepelného zatížení slévárenských forem a jader.

Tabulka 4-1 Výsledky výpočtů uvolněných plynů z uvedených reakcí

Typ reakce	Množství uvolněných plynů z 1 gramu složky
$\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$	z 1g C(s) vznikne 1,866 dm ³ CO ₂ (g)
$2\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow 2\text{CO (g)}$	z 1g C(s) vznikne 1,866 dm ³ CO (g)
$\text{C (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow 2\text{CO (g)}$	z 1g C(s) vznikne 3,73 dm ³ CO (g)
$\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \longleftrightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	z 1g C(s) vznikne 3,73 dm ³ směsi plynů CO(g) a H ₂ (g).
$\text{C (s)} + 2\text{H}_2\text{O (g)} \longleftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)}$	z 1g C(s) vznikne 5,598 dm ³ směsi plynů CO ₂ (g) a H ₂ (g).
$\text{Fe (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow \text{FeO (s)} + \text{CO (g)}$	z 1g Fe(s) vznikne 0,4 dm ³ CO(g)
$3\text{Fe (s)} + 4\text{H}_2\text{O (g)} \longleftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4\text{H}_2\text{(g)}$	z 1g Fe(s) vznikne 0,534 dm ³ H ₂ (g)
$\text{FeO (s)} + \text{C (s)} \longleftrightarrow \text{Fe (s)} + \text{CO (g)}$	z 1g C(s) vznikne 1,866 dm ³ CO(g)
$\text{CH}_4 \text{ (g)} \longleftrightarrow \text{C (s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)}$	z 1dm ³ CH ₄ (g) vznikne 2 dm ³ H ₂ (g)
$\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \longleftrightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$	z 1g CaCO ₃ (s) vznikne 0,224 dm ³ CO ₂ (g)

Poznámka: U výpočtů vzniku plynů z těchto chemických rovnic je výpočet proveden s tím, že reakce proběhnou kvantitativně beze zbytku, tzn., že vše proběhne na 100 %, pro přesnější výpočet je ještě možné počítat s ustálením tzv. dynamické rovnováhy, což pro naše potřeby není nutné.

Kompletní detailní postupy výpočtů pro jednotlivé reakce jsou uvedeny v příloze č. 7. V této kapitole je uveden pouze ukázkový výpočet pro rovnici:



Pro výpočet látkového množství lze použít vztah:

$$n = \frac{m}{M}; \quad n = \frac{V}{V_m}; \quad (4.1)$$

kde značí: n - látkové množství [mol];

m - hmotnost [g];

V - objem [dm³];

V_m - univerzální měrná plynová konstanta = 22,41 [dm³ · mol⁻¹];

M - relativní molekulová hmotnost [g.mol⁻¹].

Relativní molekulová hmotnost:

$$M(\text{C}) = 12,01 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]}; \quad M(\text{O}_2) = 31,999 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]}; \quad M(\text{CO}_2) = 44,010 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]}.$$

$$n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2}; \quad (4.2)$$

$$\frac{m_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_m}; \quad (4.3)$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{V_m \cdot m_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} = \frac{22,41}{12} = 1,87 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2 \text{ (g)}; \quad (4.4)$$

Z 1 g C(s) tedy v chemickou reakci $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$ vznikne 1,87 [dm³] plynného CO₂.

4.2 Výpočty změn Gibbsovy energie pro sledované chemické reakce

V této kapitole jsou uvedeny postupy a výsledky výpočtů změn Gibbsových energií aplikované pro chemické rovnice z kapitoly 4.1. „Výpočty uvolněných plynů pro sledované chemické reakce“. Tedy pro chemické změny a reakce nejčastěji probíhající ve formách a jádrech po zalití tekutým kovem. Pro rovnice číslo 1 je v této kapitole proveden kompletní vzorový výpočet. Výpočty pro ostatní rovnice jsou uvedeny v příloze č. 9.

Pro výpočet Gibbsovy energie jsou hodnoty potřebných veličin tabelovány a lze je nalézt ve fyzikálně chemických tabulkách metalurgických pochodů, nebo v podobných tabulkách. Hodnoty těchto veličin potřebných pro výpočty prováděné v této kapitole jsou uvedeny v příloze č. 8. Mezi potřebné veličiny hodnot Gibbsovy energie chemické reakce se řadí molární tepelná kapacita, entalpie, entropie, změna molární tepelné kapacity a také vnitřní energie.

Molární tepelnou kapacitu lze stanovit ze vztahu:

$$C = M \cdot c, \quad (4.5)$$

kde značí: M - relativní molová hmotnost látky [Kg.kmol^{-1}]

c - měrná tepelná kapacita [$\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

Hodnoty molárních tepelných kapacit jsou závislé na teplotě. Hodnoty molárních tepelných kapacit v závislosti na teplotě se stanovují na základě experimentů. K výpočtům používáme teplotní závislosti molárních tepelných kapacit ve tvaru mocninné řady:

$$c_p = a + b.T + c.T^2 + c'.T^2, \quad (4.6)$$

kde značí: a, b, c, c' - experimentálně stanovené konstanty.

Tyto konstanty nalezneme ve fyzikálně-chemických tabulkách. Hodnoty jsou ovšem použitelné vždy jen pro konkrétní teplotní intervaly, které jsou tabelované (viz příloha č. 8). Výsledky výpočtů pro všechny, v této kapitole uvedené rovnice, jsou souhrnně uvedeny v tabulce 4-2. Podrobné výpočty pro rovnice 1 až 10 jsou uvedeny v příloze č. 9.

Změna molární tepelné kapacity pro rovnici:



je určena rozdílem součtu molárních tepelných kapacit produktů reakce a součtu molárních tepelných kapacit látek, které vstupují do reakce

$$\Delta C_p = \sum n(C_p)_{\text{produktů}} - \sum n(C_p)_{\text{vstupující}}. \quad (4.7)$$

Potřebné hodnoty pro výpočet jsou:

C : $c_p = 17,16 + 4,27 \cdot 10^{-3}T - 8,79 \cdot 10^{-5}T^2$ pro interval teplot [298-2300] [K]

O_2 : $c_p = 29,97 + 4,19 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^{-5}T^2$ pro interval teplot [298-3000] [K]

CO_2 : $c_p = 44,16 + 10,5 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^{-5}T^2$ pro interval teplot [298-2500] [K]

Výpočtem stanovíme změnu jednotlivých konstant Δa , Δb , Δc :

$$\Delta a = 44,16 - (17,16 + 29,97) = -2,97$$

$$\Delta b = 10,5 - (4,27 + 4,19) = 2,04$$

$$\Delta c = -8,53 - (-8,79 - 1,67) = 1,93$$

Lze tedy zapsat změnu molární tepelné kapacity pro výše uvedenou chemickou rovnici

$$\Delta c_p = -2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3}T + 1,93 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ pro teplotní interval } [298 - 2300] \text{ [K]}.$$

Termodynamické stavové funkce (Gibbsova energie, Helmholtzova energie, entalpie a entropie), jsou závislé pouze na počátečních a konečných podmínkách stavů systémů. Změnu entalpie, resp. reakčního tepla, pro výše uvedenou chemickou reakci lze stanovit na základě tzv. Hessova zákona, lze psát:

$$\Delta H_{298}^0 = \left[\sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}} \right]_{\text{kon}} - \left[\sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}} \right]_{\text{poč}} \quad (4.8)$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, \quad (4.9)$$

kde značí: ΔH - přírůstek reakčního tepla během reakce;

T - teplotu reakce;

ΔC_p - změnu molové tepelné kapacity během reakce.

Provádí se na základě potřebných hodnot standardní slučovací entalpie a entropie stanovených při standardních podmínkách, tj. 298 K a tlaku 103525 Pa. Analogickým způsobem, jako je rovnice (4.8), vypočítáme změnu entropie při standardních podmínkách.

$$\text{C: } \Delta H_{298} = 0 \text{ [J.mol}^{-1}] \quad \Delta S_{298} = 5,73 \text{ [J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$\text{O}_2(\text{g}): \Delta H_{298} = 0 \text{ [J.mol}^{-1}] \quad \Delta S_{298} = 205,2 \text{ [J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$\text{CO}_2(\text{g}): \Delta H_{298} = -393690 \text{ [J.mol}^{-1}] \quad \Delta S_{298} = 213,74 \text{ [J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Vypočítané hodnoty pro výše uvedenou rovnici jsou:

$$\Delta H_{298} = -393690 \text{ [J.mol}^{-1}]$$

$$\Delta S_{298} = 2,81 \text{ [J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Hodnota změny entropie pro konkrétní teplotu při standardním tlaku se vypočítá dle rovnice:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad (4.10)$$

Pro výše uvedenou chemickou reakci a teploty 800 °C, 1000 °C a 1200 °C lze provést výpočty s využitím rovnice 4.10:

$$800^\circ\text{C}: \Delta H_{1073,16} = -393690 + \int_{298}^{1073,16} (-2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = -394440 \text{ [J]}$$

$$1000^\circ\text{C}: \Delta H_{1273,16} = -393690 + \int_{298}^{1273,16} (-2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = -394527 \text{ [J]}$$

$$1200^\circ\text{C}: \Delta H_{1473,16} = -393690 + \int_{298}^{1473,16} (-2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = -394541 \text{ [J]}$$

Stanovení změny entropie - podobně jako na předchozím případě lze vypočítat změnu entropie pro výše uvedenou chemickou reakci.

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}. \quad (4.11)$$

Pro teplotu 800 °C, 1000 °C a 1200 °C.

$$800^\circ\text{C}: \Delta S_{1073,16} = 2,81 + \int_{298}^{1073,16} \left(\frac{-2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} \right) dT = 1,58883 \text{ [J.K}^{-1}\text{]}$$

$$1000^\circ\text{C}: \Delta S_{1273,16} = 2,81 + \int_{298}^{1273,16} \left(\frac{-2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} \right) dT = 1,51353 \text{ [J.K}^{-1}\text{]}$$

$$1200^\circ\text{C}: \Delta S_{1473,16} = 2,81 + \int_{298}^{1473,16} \left(\frac{-2,97 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} \right) dT = 1,50325 \text{ [J.K}^{-1}\text{]}$$

Stanovení změny Gibbsovy energie pro výše uvedenou chemickou reakci: v této souvislosti je nutno podotknout, že Gibbsova energie je ta část energie, kterou lze uvolnit ze soustavy a může konat práci při konst. tlaku a teplotě. Současně je velmi důležitá při charakteristikách průběhu dějů. Jak je obecně známo, děje probíhají tehdy, pokud Gibbsova energie klesá nebo je změna Gibbsovy energie záporná. V této souvislosti je nutno konstatovat, že výpočty této termodynamické stavové funkce byly provedeny za účelem stanovení změny v průběhu sledování reakce. Pro změnu Gibbsovy energie lze psát:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (4.12)$$

Dosazením do rovnice (4.12) dílčí, výše uvedené výsledky, lze stanovit hodnoty změny Gibbsovy energie pro výše uvedenou chemickou reakci pro teploty 800 °C, 1000 °C a 1200 °C.

$$\Delta G_{800^\circ\text{C}}^0 = -396145 \text{ [J]}$$

$$\Delta G_{1000^\circ\text{C}}^0 = -396454 \text{ [J]}$$

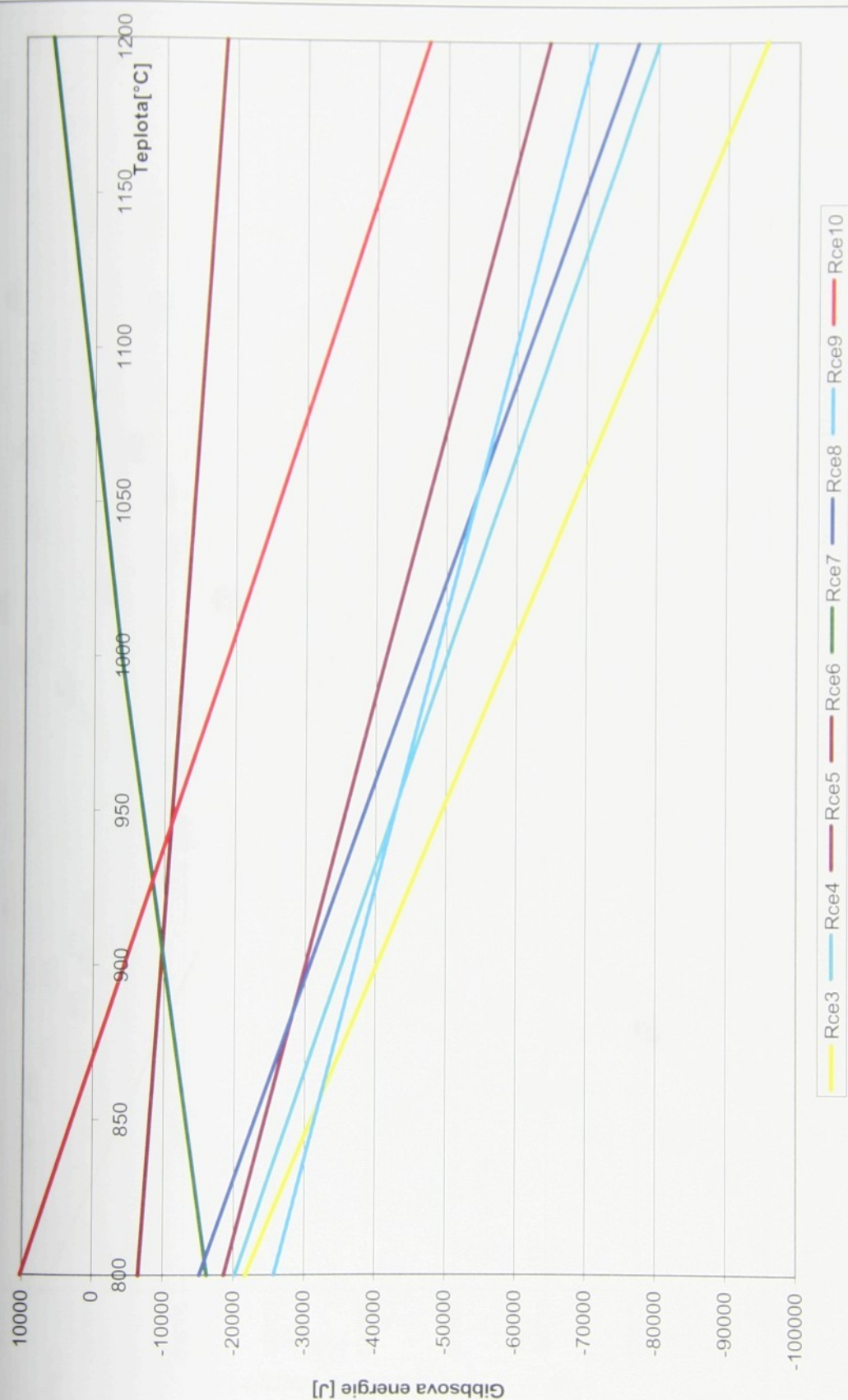
$$\Delta G_{1200^\circ\text{C}}^0 = -396756 \text{ [J]}$$

Analogickým způsobem lze určit všechny hodnoty potřebných veličin pro výpočet změny Gibbsovy energie u všech chemických reakcí uvedených v tabulce 4-1. Provedené výpočty jsou uvedeny v příloze č. 9.

V tabulce 4-2 jsou hodnoty změn Gibbsovy energie pro teploty 800 °C, 1000 °C, 1200 °C všech chemických rovnic uvedených v tabulce 4-1. Na obr. 4-1, 4-2 a 4-3 je grafická závislost Gibbsovy energie na teplotě pro chemické reakce přispívající k tvorbě plynů během tepelného namáhání pískových slévárenských forem a jader.

Tabulka 4-2 Výsledky výpočtů změn Gibbsovy energie

Číslo Rovnice	Typ reakce	Množství uvolněných plynů z 1 gramu složky	Změna Gibbsovy energie [J] při teplotách			Mezní teplota [°C] pro průběh děje	Rovnice přímky teplot
			800° C	1000 °C	1200 °C		
1	$C(s) + O_2(g) \longleftrightarrow CO_2(g)$	z 1g C(s) vznikne 1,866 dm ³ CO ₂ (g)	-396 145	-396 454	-396 756	-258542,72 nereálné v našich podmínkách	$y = -1,5275x - 394924$
2	$2C(s) + O_2(g) \longleftrightarrow 2CO(g)$	z 1g C(s) vznikne 1,866 dm ³ CO(g)	-417 886	-455 143	-492 305	-1445,76 nereálné v našich podmínkách	$y = -186,05x - 269064$
3	$C(s) + CO_2(g) \longleftrightarrow 2CO(g)$	z 1g C(s) vznikne 3,73 dm ³ CO(g)	-21 696,8	-58 636,2	-95 491,8	682,307	$y = -184,49x + 125879$
4	$C(s) + H_2O(g) \longleftrightarrow CO(g) + H_2(g)$	z 1g C(s) vznikne 3,73 dm ³ směsi plynů CO(g) a H ₂ (g).	-20 192	-50 038,3	-80 009,1	665,12638	$y = -149,54x + 99463$
5	$C(s) + 2H_2O(g) \longleftrightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$	z 1g C(s) vznikne 5,598 dm ³ směsi plynů CO ₂ (g) a H ₂ (g).	-18 644,4	-41 383,1	-64 466,1	637,765	$y = -114,55x + 73056$
6	$Fe(s) + CO_2(g) \longleftrightarrow FeO(s) + CO(g)$	z 1g Fe(s) vznikne 0,4 dm ³ CO(g)	-6 559,21	-12 581	-18 471,6	579,0268	$y = -29,781x + 17244$
7	$3Fe(s) + 4H_2O(g) \longleftrightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$	z 1g Fe(s) vznikne 0,534 dm ³ H ₂ (g)	-16 245,7	-3 821,01	6136,68	1082,9759	$y = 55,956x - 60599$
8	$FeO(s) + C(s) \longleftrightarrow Fe(s) + CO(g)$	z 1g C(s) vznikne 1,866 dm ³ CO(g)	-15 180,4	-46 106,9	-77 078,6	701,932	$y = -154,75x + 108624$
9	$CH_4(g) \longleftrightarrow C(s) + 2H_2(g)$	z 1dm ³ CH ₄ (g) vznikne 2 dm ³ H ₂ (g)	-25 716,9	-48 380,1	-71 078,6	573,298	$y = -113,4x + 65012$
10	$CaCO_3(s) \longleftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	z 1g CaCO ₃ (s) vznikne 0,224 dm ³ CO ₂ (g)	10 175	-18 886,7	-47 351,1	870	$y = -143,82x + 125128$



Obr. 4-1 Grafické závislosti změny Gibbsovy energie na teplotě (pro rovnice uvedené v tabulce 4-2)



Obr. 4-2 Grafické závislosti změny Gibbsovy energie na teplotě pro rovnici č. 1 z tab. 4-2



Obr. 4-3 Grafické závislosti změny Gibbsovy energie na teplotě pro rovnici č. 2 z tab. 4-2

5. EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ PLYNOTVORNOSTI

Tato část disertační práce je zaměřena na zjišťování objemu uvolněných plynů z navážky vzorku (nejčastěji 1 [g] během ohřevu) formovací nebo jádrové směsi.

Měření plynotvornosti bylo provedeno na měřicím zařízení, které bylo navrženo a sestrojeno na našem pracovišti - Katedře strojírenské technologie - FS, TU v Liberci.

Protože v průběhu mých experimentů došlo k závadě funkce snímače tlaku uvolněných plynů, bylo nutno tento snímač vyměnit a opět celé zařízení zkalibrovat a správně nastavit ovládací program zařízení, který umožňuje tlak uvolněných plynů převést na objem uvolněných plynů a zobrazit grafické závislosti objem uvolněných plynů na čase; objem uvolněných plynů na teplotě a závislost teploty v peci na čase.

Díky znalostem z elektrotechniky, programování a mikroelektroniky jsem mohl tuto renovaci měřicího zařízení provést samostatně.

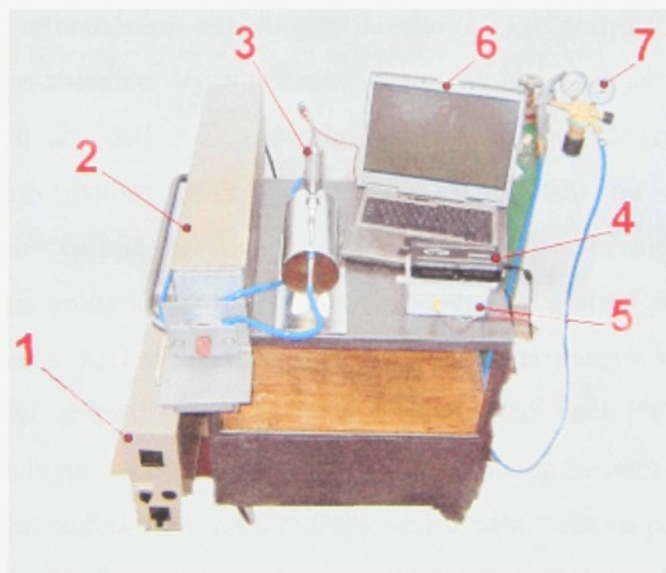
5.1 Charakteristika současného zařízení pro měření plynotvornosti

Měřicí zařízení pro měření plynotvornosti používané na našem pracovišti prošlo již dvacetiletým vývojem. Za tu dobu na zařízení bylo provedeno několik konstrukčních a metodických změn. Funkce navrženého a neustále zdokonalovaného měřicího zařízení byla již ověřena a některé výsledky byly již zpracovány v diplomových pracích BAUEROVÁ [11], NOVÁK [15] a JENČOVSKÝ [16].

Principem je snímání tlaku uvolňujících se plynů spalováním vzorku směsi v elektrické peci. Tato metoda vychází z metodiky měření plynotvornosti na přístroji PGD (švýcarská firma +GF+). Vzorek navážky zkoušené směsi je ohříván sálavým teplem v uzavřeném prostoru pece, který je spojen pouze s měřicí soustavou. Na měřicím zařízení sledujeme tlak uvolňujících se plynů v daném časovém okamžiku. Toto měřicí zařízení pro měření plynotvornosti slévárenských formovacích a jádrových směsí pracuje na principu snímání tlaku uvolňujících se plynů při zahřívání směsi. Skupinové schéma zařízení je uvedeno v příloze č. 9.

Měřicí zařízení pracuje s tímto postupem: Vzorek směsi o hmotnosti $1,00 \pm 0,01$ g se ohřívá v otevřené lodičce z molybdenového plechu, což umožňuje jeho velmi rychlý ohřev již od prvních okamžiků po vložení vzorku do prostoru zatavené křemenné trubice, která je umístěná v elektrické odporové trubkové peci.

Zařízení se skládá z odporové trubkové pece Marsova typu s vyhřívacím prostorem, tvořeným v ose tělesa pece uloženou podélně půlenou keramickou trubicí s odporovými vyhřívacími elementy a do ní zasunutou křemennou trubicí pro vkládání vzorku. Pec je spojena s regulátorem teploty v peci a je opatřena teplotním čidlem zasahujícím do prostoru keramické trubice. Pec je dále opatřena chlazením a odvodem plynu. Dále je pec tvořena pohyblivou částí, jejíž součástí je křemenná trubice z části překrytá ochrannou keramickou trubicí. Křemenná trubice je na konci, který je určen pro zasunutí do keramické trubice, zatavena a na druhém konci je opatřena uzavírací hlavicí, která je tvořena objímkou s přívodem a odvodem chladicí vody. Na chladicí objímku navazuje objímka s odvodem plynů. V ose křemenné trubice je umístěna křemenná tyčinka opatřená na konci zasahujícím do křemenné trubice lodičkou, která je z molybdenového plechu a na druhém konci je osazená kónickým uzávěrem pro vzduchotěsné uzavření prostoru ochranné keramické trubice. Do stabilizační nádoby je těsně zaústěno tlakové čidlo, jehož výstup je přes sběrnici s paralelním A/D převodníkem vybaven řídicím programem a je propojen s počítačem opatřeným monitorem. Počítač je vybaven jednotkou pro grafickou interpretaci zjištěných závislostí a to objemu uvolněných plynů v závislosti na čase, objemu uvolněných plynů v závislosti na teplotě a teploty v peci v závislosti na čase. Pohled na stávající měřicí zařízení plynatosti je na obr. 5-1.



1- regulátor pece; 2 – Marsova pec; 3 – tlakové čidlo; 4 – sběrnice dat; 5 – zdroj napětí pro sběrnici; 6 – PC; 7- tlaková nádoba s plynem (N_2)

Obr. 5-1 Pohled na stávající měřicí zařízení plynatosti formovacích a jadrových směsí, včetně označení základních prvků

Výhodou tohoto zařízení je možnost nastavení teplotního režimu (např. $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) ohřevu prostoru pro vyhřívání prostřednictvím regulátoru ohřevu pece až do teploty $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ s možností vyhodnocení měřené plynotvornosti vzorků jádrových a formovacích směsí v digitální podobě interpretované počítačem. Více o regulátoru teploty Omron E5CN je v příloze č. 10.

Dalším prvkem zařízení je sběrnice naměřených dat, která je elektrickým vodičem propojena s tlakovým čidlem. Tato sběrnice současně plní i funkci A/D převodníku a umožňuje převádět naměřený analogový signál na digitální. Digitální signál je možno po nekonečně dlouhou dobu registrovat počítačem.

Naměřený tlak plynů je na vstupu do sběrnice s paralelním A/D převodníkem registrován jako elektrická veličina, například jako určitá hodnota elektrického napětí [mV], která je zpracována prvním blokem řídicího programu této datové sběrnice. Řídicí program je součástí komerčně dodávané sběrnice s převodníkem. Paralelní A/D převodník spolu s řídicím programem převádí napětí na jeho vstupech na hodnoty tlaku uvolněných plynů a teplot. Během zpracování signálu je provedeno jeho vzorkování ve vzorkovacím bloku sběrnice, tj. výběr hodnot naměřené veličiny v určitých pravidelných časových intervalech. Tento paralelní A/D převodník provádí převod v jednom časovém okamžiku. Blok A/D převodníku tedy přijímá analogové signály změny tlaku a teploty. V druhém bloku se tyto vstupní signály porovnávají s odstupňovaným referenčním napětím z dalšího bloku pomocí komparátorů, dle modifikace výrobce sběrnice. Výstupní stav komparátorů je zaznamenán do klopných obvodů, které jsou součástí A/D převodníku. Tím se provede zakódování signálu v kódovacím bloku. Potom následuje dekodování signálu na dekodéru, což je kombinační obvod výrobně nastavený v A/D převodníku sběrnice. Jeho funkcí je převod informací na určitý kód, který zpracovává řídicí program v prvním bloku, který je součástí sběrnice s A/D převodníkem a převádí ho na datový výstup převodníku. Datový výstup, resp. získaná data (jako je teplota prostředí pece [$^{\circ}\text{C}$] a hodnota napětí odpovídající výsledným tlakům [V]) jsou již ve výše zmíněném řídicím programu uložena do datového souboru pro naše potřeby ve formátu *.dat na pevný disk počítače. Výstupní formát dat je dále možno nastavit i na širokou škálu jiných formátů. V PC se tyto datové soubory importují do tabulkového procesoru, například do Microsoft Excel[®] do předem připraveného programu počítače, který data vyhodnotí a zároveň převede do grafické podoby, kterou je možno zobrazit na display počítače. To je

provedeno na základě zpracování výše uvedených dat s použitím kalibračního koeficientu. Tím se získá změna tlaku Δp , která byla vyvozena uvolněnými plyny zahříváné navážky, například jádrové směsi v měřicí soustavě zařízení. Tyto výpočty jsou provedeny na základě platnosti izotermického zákona pro plyny ($\Delta V \cdot p_A = \Delta p \cdot V_0$). Tímto způsobem na základě naměřených hodnot změn tlaku Δp v měřicí soustavě, známé hodnoty objemu měřicí soustavy V_0 a známé hodnoty atmosférického tlaku se vypočítávají hodnoty ΔV , vždy v daném čase. Výsledné hodnoty jsou pak zobrazeny monitorem počítače vybaveným bloky pro grafickou interpretaci zjištěných závislostí, objemu uvolněných plynů v závislosti na čase, objemu uvolněných plynů na teplotě a teploty v peci v závislosti na čase.

Program počítače nejprve vezme první hodnotu napětí a určí ji jako nulovou – počáteční a proto je výsledkem přímo hodnota objemu uvolněných plynů měřeného vzorku. Dále tento program vytvoří řadu hodnot, které odpovídají přírůstkům napětí vztaženým k této první počáteční hodnotě. Tato řada se podělí kalibračním koeficientem, který se získává pomocí předem provedené kalibrace měřicího zařízení.

Před měřením plynotvornosti směsi je tedy nutno u zařízení provést kalibraci a ověřit jeho funkci, nejčastěji se provádí zátěžovou pumpou. Po kalibraci je možno použít zařízení pro měření. Dále se zkontroluje propojení všech prvků tvořících měřicí zařízení, včetně připojení k elektrické síti, kontrola těsnosti a spojení propojovacích hadic. Kontrola činnosti a nastavení teplotního a tlakového čidla. Dále je nutno před každým měřením plynotvornosti křemennou trubicí profouknout inertním plynem. Těsně před měřením plynotvornosti je nutné spuštění cirkulace chladicího okruhu do uzavírací hlavy pece.

Měřicí zařízení pracuje s tímto postupem:

Vzorek směsi, například o hmotnosti $1,00 \pm 0,001$ g se vloží na lodičku z molybdenového plechu, která je z důvodu manipulace opatřena křemennou tyčinkou. Lodička s navážkou se vloží do zahřívací komory pece, tedy do křemenné trubice překryté ochrannou keramickou trubicí. Po vložení se otvor utěsňuje pryžovým kónickým uzávěrem. Pak se tato část zařízení zasune prostřednictvím ližin do dutiny pece tvořené vyhřívanou keramickou trubicí. Dále se na regulátoru ohřevu pece nastaví potřebná maximální teplota ohřevu vzorku a současně se k regulátoru ohřevu připojí výstup teplotního čidla v peci, kterým je například termoelektrický článek NiCr – Ni.

Prostřednictvím programu počítače na zpracování výsledků v programu Microsoft Excel[®] se nastaví tlak v měřicí soustavě, tvořené uzavírací hlavicí, křemennou trubicí, kónickým uzávěrem, stabilizační nádobou a tlakovým čidlem, na nulovou hodnotu. Po určité době, v důsledku uvolňování plynů ze zahřívaného vzorku se v měřicí soustavě postupně vytvářejí různé hodnoty změny tlaku, které jsou registrovány a snímány tlakovým čidlem pro určitý časový okamžik. Tlakové čidlo registruje změnu tlaku vytvořených plynů prostřednictvím změny napětí, které je přivedeno na sběrnici s A/D převodníkem a je digitalizováno s využitím příslušného programu, například DaqVIEW, a na základě programu pro vyhodnocení výsledku plynotvornosti v programu Microsoft Excel[®], kde je pomocí izotermického zákona ($\Delta p \cdot V_0 = V \cdot p_A$) pro každý časový okamžik měření vypočítána hodnota změny objemu ΔV a prostřednictvím tohoto programu zobrazena na display počítače. Současně teplotní čidlo registruje teplotu ve vyhřívací části pece jako změnu napětí. Tato změna napětí přichází na vstup datové sběrnice, prostřednictvím A/D převodníku a programu DaqVIEW, je digitálně převedena na hodnotu ve [°C] a dále je programem DaqVIEW zobrazena na display počítače v závislosti na probíhajícím čase měření ohřívání pece, resp. měření plynotvornosti vzorku. Po ukončení měření je nutné po vypnutí všech elektrických zařízeních, také ještě ponechat spuštěný chladicí okruh uzavírací hlavice měřicího zařízení. Ten je možný vypnout až po vychladnutí pece, z hlediska bezpečnosti a zároveň i menšímu namáhání a delší životnosti uzavírací hlavice a zatavené křemenné trubice.

Zařízení umožňuje měření plynotvornosti při teplotách do 1300 °C. Výše teploty má vliv i na vyšší rychlost ohřevu vzorku v lodičce. Měřicí zařízení současné konstrukce je koncipováno na základě uplatnění moderních snímačů tlaků a teploty, pomocí sběrnice dat a následného vyhodnocení digitálního signálu a jeho zobrazení pomocí PC.

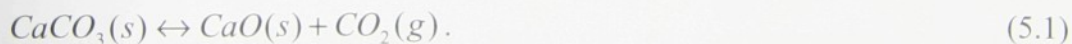
Kalibrace zařízení pro měření plynotvornosti:

Před každou sérií prováděných experimentů je vhodné provést kalibraci měřicího zařízení. Tu lze provést různým způsobem, např. pomocí zátěžové pumpy AMETEK, pomocí tepelného rozkladu vápence CaCO_3 , popř. tepelného rozkladu anorganické soli KHCO_3 .

a) *Kalibrace pomocí zátěžové pumpy*, například typu AMETEK, je založena na změně vstupního tlaku, což se provádí pomocí kalibračních závaží působících na danou plochu v rozsahu 1 až 10 kPa. Výstupní kalibrační křivka je závislost tohoto tlaku na změřeném napětí sledované soustavy měřicího zařízení plynovornosti. Výstupní hodnoty napětí jsou zobrazeny softwarem DaqVIEW. Pro kontrolu správnosti výstupní hodnoty napětí je nutno do soustavy zapojit i multimetr. Na základě záznamu kalibrace čidla pomocí kalibrační zátěžové pumpy je sestrojena kalibrační křivka výstupního napětí při změně tlaku. Ze získaných hodnot naměřených na zátěžové pumpě jsou poté stanoveny kalibrační konstanty pro rozmezí tlaků 0 až 10 000 Pa. Tedy pro rozsah tlaků do 1000 Pa odpovídá konstanta, kdy $1\text{ Pa} = 0,00030300\text{ V}$. S hodnotou této konstanty byly provedeny výpočty plynovornosti v této disertační práci.

V příloze č. 10 je zobrazena zátěžová pumpa AMETEK použitá při kalibraci našeho měřicího zařízení, současně zde jsou uvedeny záznamy změn výstupního napětí při provádění kalibraci a výstupní kalibrační křivka, která znázorňuje závislost tohoto tlaku na změřeném napětí sledované soustavy (měřicí zařízení plynovornost). Vzhledem k tomu, že měřením plynovornosti našich vzorků jádrových směsí je vyvolána malá změna tlaku a proto se pohybujeme v malém rozsahu kalibrační křivky stanovené pomocí zátěžové pumpy (AMETEK), bylo vhodné ještě pro kontrolu provést kalibraci pomocí metody rozkladu CaCO_3 (tato metoda je používána pro kalibraci profesně používaných měřicích zařízení plynovornosti). Pro nás tato metoda lépe vystihuje místní podmínky, tedy malé změny tlaku měřené plynatosti, a k tomu odpovídající změny objemu.

Kalibrace pomocí metody rozkladu CaCO_3 - se provádí na základě tepelného rozkladu čistého, předem vysušeného (při 105°C), uhličitanu vápenatého (CaCO_3), který se rozkládá při teplotách 850 až 894°C podle rovnice:



CaCO_3 patří mezi tuhé alkalické zeminy a nachází se v přírodě ve dvou modifikacích, jako vápenec a jako aragonit (liší se teplotou a podmínkami vzniku). Pro uplatnění kalibrační látky (CaCO_3) bylo nutno určit objem uvolněných plynů z rozkládajícího se zkušební vzorku čistého CaCO_3 . Objem uvolněných plynů

ze zkušební vzorku byl teoreticky stanoven z rozkladné rovnice CaCO_3 podle vzorce:

$$V = \frac{(V_m \cdot m)}{(M_{\text{CaCO}_3})}, \quad (5.2)$$

kde značí: V_m - molový objem plynu;

m - hmotnost CaCO_3 ;

M_{CaCO_3} - molární hmot. CaCO_3 , pro 0,1 g navážky CaCO_3 : $V = 22,4 \text{ cm}^3$.

Zjištěné hodnoty tepelného rozkladu CaCO_3 jsou uvedeny v tabulce, viz příloha č. 10. V této příloze je také uvedena kalibrační křivka daného měřicího zařízení zjištěná pomocí tepelného rozkladu vápence (CaCO_3).

Porovnáním hodnot průměrných výsledných konstant z obou těchto kalibrací bylo zjištěno, že hodnoty kalibrace na zátěžové pumpě AMETEK (průměrná hodnota konstanty je 0,0003125) jsou téměř shodné s kalibrací pomocí rozkladu CaCO_3 (průměrná hodnota konstanty je 0,000310928). Tím byla potvrzena správnost obou kalibrací. Vyskytují se však drobné odchylky při porovnání jednotlivých tlaků a k nim odpovídajících konstant. To může být způsobeno jednak tím, že vzhledem k odlišným typům kalibrace nemůžeme porovnávat vždy přesně shodné tlaky, ale také tím, že u kalibrace pomocí rozkladu CaCO_3 využíváme modelu teoretického výpočtu objemu, který se může od reálného objemu nepatrně lišit.

Po kalibraci měřicího zařízení je možno již provést vlastní měření plynotvornosti směsí.

5.2 Návrh a popis metodiky přípravy vzorků pro sledování plynotvornosti

Ke sledování plynotvornosti byly použity směsi o různé konzistenci (od sypké přes kašovitou, až po tuhé kompaktní vzorky, dle její charakteristiky pro následné zpracování). Sledování plynotvornosti vzorků směsí bylo prováděno na základě experimentů, které lze rozdělit do tří skupin:

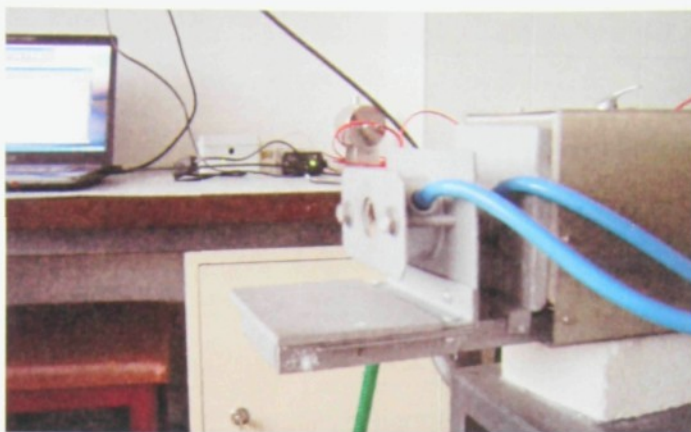
- A) Sledování plynotvornosti komplexní směsi „v kašovitém stavu“ před jejím vytvrzením;
- B) Sledování plynotvornosti komplexní směsi po jejím vytvrzení (vzorky již hotových jader před použitím);

Sledování plynotvornosti sypkých komplexních směsí před jejím vytvrzením. Směs pro zkoušku plynotvornosti byla připravena netradičním způsobem, nejprve se se sypkou směsí pracovalo jako s ostřivem, provedl se síťový rozbor a stanovila se součtová křivka (pro celý rozsah zjištěné zrnitosti). Dále byla měřena plynotvornost na jednotlivých frakcích, zachycených na příslušných sítích, podle dále uvedeného postupu. Současně bylo provedeno měření plynotvornosti na této sypké komplexní směsi.

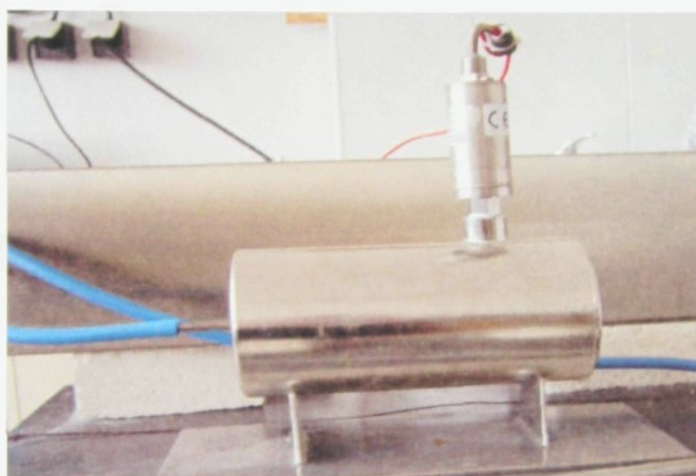
Záměr experimentů, výše uvedeného bodu C), byl prováděn na základě úvahy, resp. znalosti, související s povrchovostí částic (menší částice mají při stejné hmotnosti větší povrch než částice větší). Z toho plyne, že menší částice ostřiva budou ve stejném objemu pokryty větším množstvím pojiva, tudíž by měly i uvolňovat při zahřívání více plynů.

Postup při měření plynotvornosti byl proveden podle uvedených zásad - atmosféra pece byla předem zahřátá na teplotu, při které jsme chtěli sledovat uvolňování plynů. Vzorek sledované směsi byl navážen na přesné váze LECO EB 25, viz příloha č. 10, nejčastěji používáme hmotnost $1,00 \pm 0,001$ g. Tento vzorek byl vložen na lodičku z molybdenového plechu. Postup výroby lodičky je uveden v příloze č. 11. Lodička s navážkou byla vložena do zahřívací komory zařízení. Po vložení se vstupní otvor utěsnil pryžovým kónickým uzávěrem. Pak se tato část zařízení zasunula do dutiny pece tvořené vyhřívanou keramickou trubicí. Dále se na regulátoru ohřevu pece nastavila potřebná maximální teplota ohřevu vzorku a současně se k regulátoru ohřevu pece připojil výstup teplotního čidla v peci. Prostřednictvím programu počítače se pro zpracování výsledků v programu Microsoft Excel[®] nastavil tlak v měřicí soustavě na nulovou hodnotu. Po určité době, v důsledku uvolňování plynů ze zahřívajícího vzorku, se v měřicí soustavě postupně vytvářejí různé hodnoty změny tlaku, které jsou registrovány a snímány tlakovým čidlem pro určitý časový okamžik.

Na obr. 5-2 je pohled na přední část měřicího zařízení plynotvornosti, tj. na místo, kam se vkládá vzorek do pícky. Na obr. 5-3 je pohled na vyrovnávací nádobu se zabudovaným tlakovým čidlem



Obr. 5-2 Pohled na přední část měřicího zařízení plynotvornosti



Obr. 5-3 Pohled na vyrovnávací nádobu se zabudovaným tlakovým čidlem

Při sledování plynotvornosti sypkých komplexních směsí byl nejdříve proveden síťový rozbor ostřiva, aby byla směs rozdělena nejen do jednotlivých velikostních frakcí, ale také aby byla získána součtová křivka zrnitosti směsi, viz příloha č. 4. Díky malému množství vzorku směsi zachyceného na nejmenších frakcích, bylo nutné provést u každé směsi síťový rozbor vícekrát, abychom na každé frakci získali minimálně 8 g směsi. Toto množství bylo potřebné, protože každé měření u všech vzorků jsem prováděl osmkrát a byl předpoklad, že k analýze plynotvornosti bude vždy použit 1 g navážky vzorku na jedno měření plynotvornosti. Současně bylo nutné i opakování měření z důvodů zprůměrování výsledných hodnot a získání minimálních chyb a odchylek měření. Síťový rozbor byl proveden na přístroji popsáném v příloze č. 4. V příloze č. 17 jsou uvedeny výsledky provedených síťových rozborů směsí. V této

příloze jsou uvedeny také obrázky sypkých komplexních měřených směsí a jejich jednotlivých frakcí.

Pokud byla sledována plynotvornost přímo z vytvrzeného jádra, byl z jádra odříznut vzorek ve tvaru malého hranolku, cca 50 x 5 x 5 mm odpovídající velikosti lodičky a následně byla zkontrolována jeho hmotnost a upravena na potřebnou hmotnost 1 g, stále ještě kompaktního celku. Tento vzorek byl opět položen na lodičku z molybdenového plechu a zasunut do předehřáté pece zkušebního zařízení. Na obr. 5-4 jsou znázorněny odřezané části již hotového jádra ze směsi, které byly dále upraveny na odpovídající hranolek použitý pro experiment.



Obr. 5-4 Oddělené části jádra ve tvaru hranolků pro přípravu vzorků

Hranolek, respektive vzorek, musí svými profilovými rozměry odpovídat profilu molybdenové lodičky a zároveň musí odpovídat svojí hmotností 1 gramu.

5.3 Sledování plynotvornosti vybraných slévarenských směsí

V předchozí kapitole je stručně popsána příprava vzorků až do okamžiku jeho vložení do předehřáté pece měřicího zařízení. Tato kapitola je zaměřena na popis konkrétních experimentů sledování plynotvornosti vzorků vybraných formovacích a jádrových směsí v závislosti na čase. Charakteristika vybraných směsí je uvedena v příloze č. 24. Pro rozmanitost použitých směsí byly experimenty rozděleny do čtyř etap.

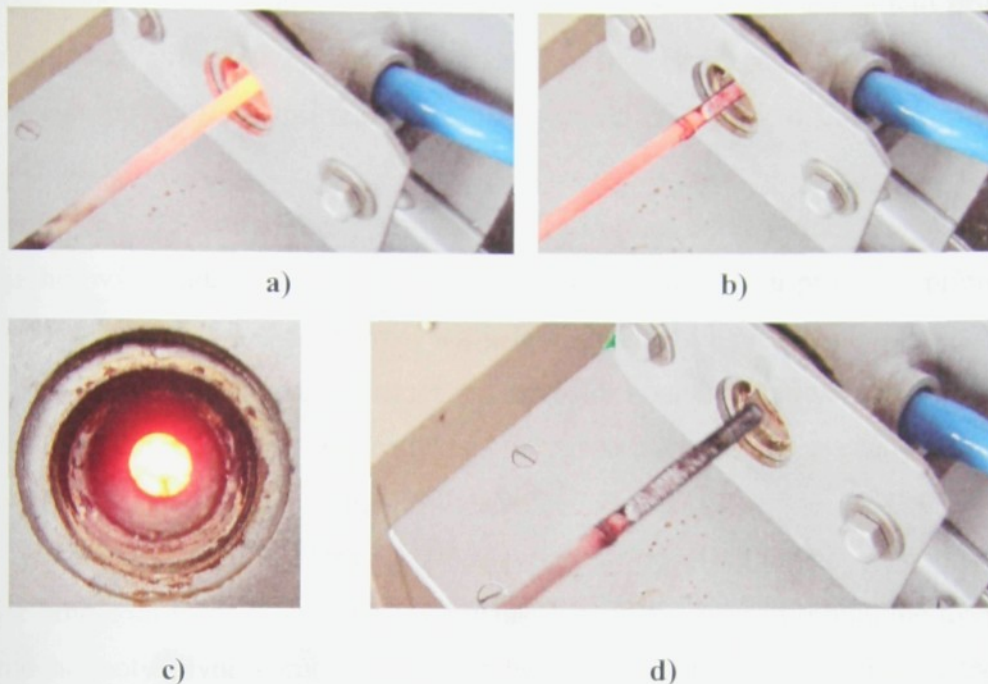
I. etapa prováděných experimentů - byla zaměřena na sledování plynotvornosti těchto směsí - směsí CT, HB, CB používaná ve Slévárně Ostašov, a.s. Liberec, obalované směsí označené obchodními čísly (15731, 15947, 20020, 15920, 15994) dodávané

firmou Hüttenes Albertus, směs TPR 210 F, dodávaná firmou Sand Team, směs pojená Novanolem a směs na bázi pojiva Dorsilu V. Přehled vzorků použitých v této etapě experimentů sledování plynatosti je uveden v tabulce 5-1.

Tabulka 5-1 Přehled vzorků pro měření plynotvornosti (I. etapa experimentů)

Číslo skupiny vzorků	Označení směsi	Původce směsi (příprava směsi)	Charakter pojiva	Střední velikost zrna d_{50} [mm]	Poznámka
1.	15731	Hüttenes Albertus	výrobce neudává	0,28	sypká komplexní směs
2.	15947	Hüttenes Albertus	výrobce neudává	0,24	sypká komplexní směs
3.	20020	Hüttenes Albertus	výrobce neudává	0,21	sypká komplexní směs
4.	15970	Hüttenes Albertus	výrobce neudává	0,27	sypká komplexní směs
5.	15994	Hüttenes Albertus	výrobce neudává	0,30	sypká komplexní směs
6.	TPR 210 F	SAND TEAM	výrobce neudává	0,25	sypká jádrová komplexní směs
7.	CT - Ostašov	Slévárna Ostašov, a.s. Liberec	vodní sklo	0,19	jádrová komplexní směs
8.	Směs na bázi Novanolu	Slévárna Ostašov, a.s. Liberec	pryskyřice	0,19	pouze vytvrzená jádra
9.	Cold Box	Slévárna Ostašov, a.s. Liberec	pryskyřice	0,19	pouze vytvrzená jádra
10.	Hot Box	Slévárna Ostašov, a.s. Liberec	pryskyřice	0,19	pouze vytvrzená jádra
11.	Směs na bázi Dorsil V	Slévárna Ostašov, a.s. Liberec	vodní sklo	0,19	pouze vytvrzená jádra

Na skupině obrázků - obr. 5-5a) až 5-5d) je zobrazeno vyjímání tuhých podílů zbytků sledované směsi z měřicího zařízení po měření plynotvornosti.



Obr. 5-5 Pohled na vstupní otvor měřicího zařízení plynotvornosti

V příloze č. 18 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynotvornosti frakcí sypkých komplexních směsí (č. 1, 2, 3, 4, 5, a 6) o velikosti částic 0,1 mm při teplotě 1000 °C. Současně v této příloze jsou též informativně uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti frakcí sypkých komplexních směsí o velikosti částic 0,1 mm při teplotě 1000 °C, (směs č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6) pro vybrané časové okamžiky.

V příloze č. 18 jsou též uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynotvornosti frakcí sypkých směsí o velikosti částic 0,15 mm při teplotě 1000 °C, opět informativně jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti frakcí sypkých komplexních směsí o velikosti částic 0,15 mm při teplotě 1000 °C, (směs č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6) pro určité časové okamžiky.

V příloze č. 18 jsou uvedeny i časové závislosti průměrných hodnot plynotvornosti frakcí sypkých směsí č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6 o velikosti částic 0,30 mm při teplotě 1000 °C, též jsou zde v tabelární podobě informativně uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti frakcí sypkých komplexních směsí o velikosti částic 0,30 mm při teplotě 1000 °C, (směs č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6) pro určité časové okamžiky.

Současně v příloze č. 18 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti frakcí syvkých směsí č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6 o velikosti částic 0,40 mm při teplotě 1000 °C, charakteristika směsí je uvedena v příslušné tabulce této přílohy, kde jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti frakcí syvkých komplexních směsí o velikosti částic 0,40 mm při teplotě 1000 °C, (směs č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6) pro určité časové okamžiky.

V příloze č. 18 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti směsí již hotových jader č. 7 až č. 11. V tabulce této přílohy jsou příslušné průměrné hodnoty plynovornosti směsí již hotových jader č. 7 až č. 11 při teplotě 800 °C. V této příloze jsou uvedeny i časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti směsí již hotových jader č. 7 až č. 11. V tabulce této přílohy jsou informativně uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti směsí již hotových jader č. 7 až č. 11 při teplotě 1000 °C.

V příloze č. 18 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti směsí již hotových jader č. 7 až č. 11, v příslušné hodnoty jsou informativně uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti směsí již hotových jader č. 7 až č. 11 při teplotě 1200 °C.

V této příloze (č. 18) jsou také uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti již hotových jader směsí č. 7 (CT - Slévárna Ostašov, a.s.) při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C. Příslušné hodnoty jsou uvedeny v tabelární podobě této přílohy. V příslušné tabulce přílohy č. 18 jsou informativně uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 7 (CT- Slévárna Ostašov, a.s.) při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C.

Dále v příloze č. 18 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti již hotových jader směsí č. 8 Novanol při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C. Hodnoty jsou uvedeny v příslušné tabulce této přílohy. Dále jsou v příloze č. 18 uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti již hotových jader směsí č. 9 Cold Box při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C a hodnoty jsou uvedeny v příslušné tabulce. V této příloze jsou uvedeny i časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti již hotových jader směsí č. 10 Hot Box při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C a hodnoty jsou v příslušné tabulce. Též tato příloha obsahuje časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti již hotových jader směsí č. 11

Dorsil-V při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C a hodnoty plynatvornosti jsou v příslušné tabulce.

Na obr. 5-6, v kapitole 5.4 „Vyhodnocení záznamů měření plynatvornosti“, jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynatvornosti všech měřených směsí (směs č.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 a 11) dle tabulky 5-1 při teplotě 1000°C.

II. etapa prováděných experimentů - byla zaměřena na sledování plynatvornosti směsí na bázi 3% pojiva Novanol a směsí na bázi 2% pojiva Ecolotec, směsí byly připraveny na našem pracovišti (laboratoř KSP, TU v Liberci), bylo použito křemenné ostřívo. Přehled vzorků je uveden v tabulce 5-2.

Tabulka 5-2 Přehled vzorků pro měření plynatosti (II. etapa experimentů)

Číslo skupiny vzorků	Označení směsi	Původce směsi (příprava směsi)	Charakter pojiva	Střední velikost zrna d_{50} [mm]	Poznámka
12.	ST 52 PAP	laboratoř KSP, TU v Liberci	3% Novanol 165	0,32	Vytvrzená jádra
13.	ST 53 PAP	laboratoř KSP, TU v Liberci	3% Novanol 165	0,27	Vytvrzená jádra
14.	ST 54 PAP	laboratoř KSP, TU v Liberci	3 % Novanol 165	0,22	vytvrzená jádra
15.	ST 55 PAP	laboratoř KSP, TU v Liberci	3% Novanol 165	0,17	vytvrzená jádra
16.	ST 56 PAP	laboratoř KSP, TU v Liberci	3% Novanol 165	0,15	vytvrzená jádra
17.	směs na bázi Ecolotec	laboratoř KSP, TU v Liberci	2 % Ecolotec	0,27	vytvrzená jádra

V příloze č. 19 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynatvornosti masivů komplexních směsí (č. 12, 13, 14, 15, 16, 17) při teplotě 800 °C, 1000 °C a 1200 °C. Hodnoty příslušných měření spolu s odpovídajícími časovými okamžiky jsou zpracovány tabelárně a jsou uvedeny u příslušné grafické závislosti.

Na obr. 5-7, v kapitole 5.4 „Vyhodnocení záznamů měření plynovornosti“, jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti všech měřených směsí (směs č. 12, 13, 14, 15, 16, 17) při teplotě 800 °C, na obr. 5-8 jsou plynovornosti těchto směsí při teplotě 1000 °C a na obr. 5-9 jsou plynovornosti sledovaných směsí při teplotě 1200 °C.

III. etapa prováděných experimentů - byla zaměřena na sledování plynovornosti směsí používaných ve slévárnách odlitků ze slitin mědi. Tyto směsi jsou určeny pro metody Cold Box, CT směsi vytvrzované profouknutím CO₂ a směsi na bázi organických pojiv. Tyto směsi jsou používány pro výrobu forem určených k lití uměleckých předmětů. Dále byly použity i směsi pro výrobu litinových odlitků. Přehled vzorků je uveden v tabulce 5-3.

V příloze č. 20 jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti masivů komplexních směsí (směs č. 18, 19 a 30.) při teplotě 800 °C, 1000 °C a 1200 °C. V příloze č. 20 jsou dále uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti masivů komplexních směsí (směs č. 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 a 29.) při teplotě 1000 °C. Hodnoty příslušných měření spolu s odpovídajícími časovými okamžiky jsou zpracovány tabelárně a jsou uvedeny u příslušné grafické závislosti.

Na obr. 5-10, v kapitole 5.4 „Vyhodnocení záznamů měření plynovornosti“, jsou uvedeny časové závislosti průměrných hodnot plynovornosti směsi č. 18 při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C. Na obr. 5-11 jsou průměrné hodnoty plynovornosti směsi č. 19 opět při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C. Na obr. 5-12 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti všech měřených směsí (směs č. 20, 21, 22, 23, 24, 25 a 26) v závislosti na čase při teplotě 1000 °C. Na obr. 5-13 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti všech měřených směsí (směs č. 27, 28, 29) v závislosti na čase při teplotě 1200 °C. Na obr. 5-14 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti směsi č. 30 při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C.

Tabulka 5-3 Přehled vzorků pro měření plynotvornosti (III. etapa experimentů)

Číslo skupiny vzorků	Označení směsi	Původce směsi (příprava směsi)	Charakter pojiva	Střední velikost zrna d_{50} [mm]	Poznámka
18.	KR – 1	Slévárna Dvůr Králové n.L.		0,20	kompaktní jádrová směs
19.	KR – 2	Slévárna Dvůr Králové n.L.		0,20	kompaktní jádrová směs s nátěrem
20.	P-1-CB	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	CB - amin II	0,19	vstřelovaná směs
21.	P-2-CO	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	směs – CO ₂	0,19	směs pro ruční formování
22.	P-CB-CO	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.		0,19	vstřelovaná směs (CB-CO ₂)
23.	Pc – L1	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	pryskyřice	-	jádrová směs PCL I
24.	Pc – L2	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	pryskyřice	-	jádrová směs PCL II
25.	Pc – L3	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	pryskyřice	-	jádrová směs PCL III
26.	P-2-CB	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	CB – amin I	-	vstřelovaná směs
27.	P-1-C-V	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	bentonit	-	formovací směs výplňová, černé zbarvení
28.	P-2-C	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	bentonit	-	modelová směs – rafinovaná, červené zbarvení
29.	P-II-M	Slévárna uměleckého lití Jablonec n. N.	bentonit	-	formovací směs modelová surová, červené zbarvení
30.	BZK	Buzuluk Komárov	pryskyřice	0,15	jádrová směs

IV. etapa prováděných experimentů - byla zaměřena na sledování plynotvornosti sáder jako pojiva pro výrobu sádrových formovacích směsí určených pro výrobu odlitků s velmi dobrou hladkostí povrchu. Přehled vzorků je uveden v tabulce 5-4.

Tabulka 5-4 Přehled vzorků pro měření plynotvornosti (IV. etapa experimentů)

Číslo skupiny vzorků	Označení směsi	Původce směsi (příprava směsi)	Charakter pojiva	Poznámka
31.	S - B - K	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	prášková sádra Kittfort – bílá
32.	S - B - H	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	prášková sádra Het – bílá
33.	S - Š - H	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	prášková sádra Het – šedá
34.	S - B - K	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek 50 % sádry Kittfort bílé + 50 % vody
35.	S - B - H	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek 50 % sádry Het bílé + 50 % vody
36.	S - Š - H	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek 50 % sádry Het šedá + 50 % vody
37.	S - B - K	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek 75 % sádry Kittfort bílé + 25 % vody
38.	S - B - H	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek 75 % sádry Het bílá + 25 % vody hmota
39.	S - Š - H	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek 75 % sádry Het šedá + 25 % vody hmota
40.	MBK-4	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek, monoblok sádry Kittfort – stárí 4 hod.
41.	MBK-18	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek, monoblok sádry Kittfort – stárí 18 hod.
42.	MBK-24	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek, monoblok – stárí 24 hod.
43.	MBK-200	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek, monoblok sádry Kittfort – sušení 200°C
44.	MBK-400	laboratoř KSP, TU v Liberci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	kompaktní vzorek, monoblok sádry Kittfort – sušení 400°C

V příloze č. 21 jsou uvedeny tabelované výsledky měření plynotvornosti vzorků směsí č. 31 až č. 44 při teplotách do 1000 °C. U příslušných grafických závislostí jsou současně tabulky s výslednými naměřenými hodnotami plynotvornosti.

Na obr. 5-15 až 5-21 jsou uvedeny závislosti výsledků plynotvornosti na čase pro vzorky č. 31 až č. 44 při teplotách 800 °C a 1000 °C.

Jak je z výše uvedených tabulek zřejmé, pro sledování plynovornosti bylo použito 48 skupin vzorků z různých materiálů. Sledování plynovornosti sypkých komplexních směsí bylo prováděno při teplotě 1000 °C. Sledování plynovornosti jádrových směsí jiné konzistence bylo vzhledem k menší časové náročnosti přípravy vzorků prováděno při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C a to jak ve stavu před vytvrzením, tak po vytvrzení. Celkově bylo provedeno cca 1010 úspěšných experimentů měření plynovornosti uvedených směsí.

5.4 Vyhodnocení záznamů měření plynovornosti

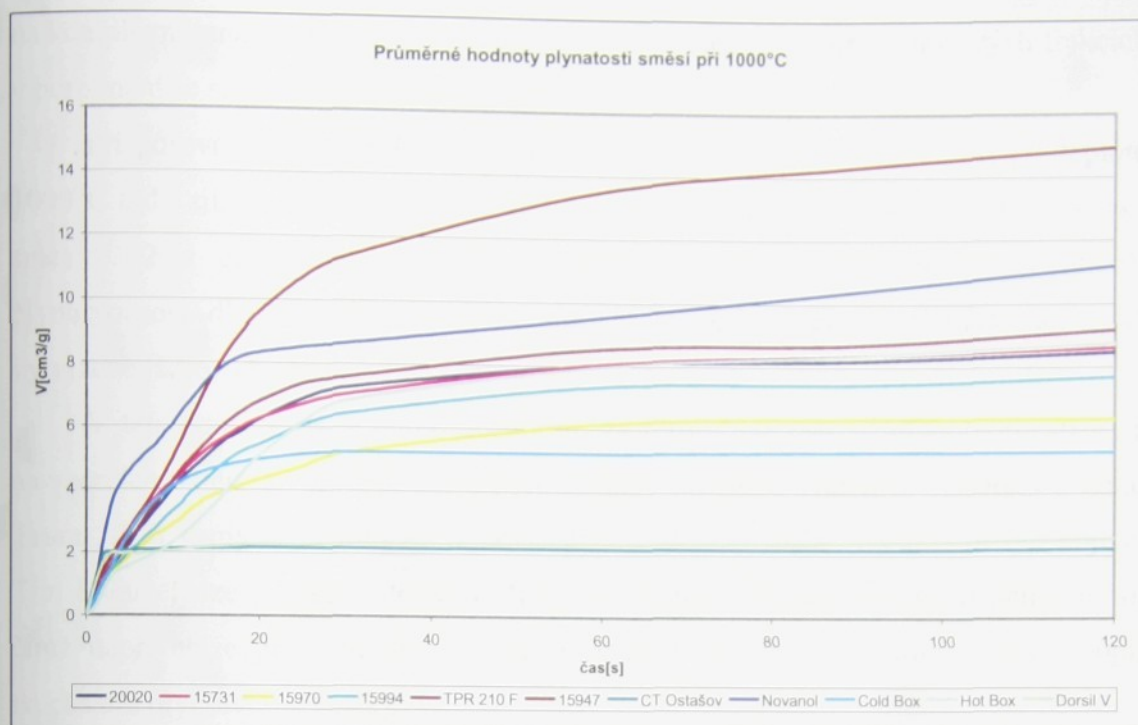
I. etapa experimentů

Z úspěšně naměřených hodnot plynovornosti (360 provedených experimentů), které byly změřeny v této etapě prováděných experimentů, dle výše uvedeného rozdělení vzorků, bylo provedeno vyhodnocení a posouzení jejich plynovornosti.

Na obr. 5-6 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti všech měřených směsí v závislosti na čase při teplotě 1000 °C, (směs č.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10 a 11).

Na základě experimentálních zkušeností se ukázalo, že je plně postačující volit maximální dobu uvolňování plynů 120 [s]. Pro tento časový úsek byly sledovány všechny závislosti plynovornosti směsí i v dalších etapách.

Informace o číselných hodnotách plynovornosti jednotlivých směsí jsou uvedeny v příloze č. 19. Výsledky plynovornosti potvrzují nižší hodnoty u směsí s vodním sklem, které je anorganického původu. Směsi s vodním sklem by byly z tohoto pohledu pro výrobu jader příznivější, avšak k jejich menší použitelnosti přispívá velká zbytková pevnost po odlití. Vodní sklo, používané v této práci, je označováno obchodním názvem Dorsil V. Zjištěné hodnoty plynovornosti vytvrzených jader s pojivem Dorsil V činily ve 120 [s] po zahřívání při teplotě 800 °C 3,06 [cm³.g⁻¹], při 1000 °C 2,55 [cm³.g⁻¹] a při 1200 °C 2,48 [cm³.g⁻¹]. Hodnoty plynovornosti vytvrzeného jádra označeného CT (Slévárna Ostašov a.s.) jsou ještě nižší a vykazují v časovém okamžiku 120 [s] po zahřátí plynovornost při teplotě 800 °C 2,13[cm³.g⁻¹], při 1000 °C 2,23 [cm³.g⁻¹] a při 1200 °C 1,73 [cm³.g⁻¹].



Obr. 5-6 Průměrné hodnoty plynatvornosti všech měřených směsí v závislosti na čase při teplotě 1000 °C, (směs č.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10 a 11)

Vyšší hodnoty plynatvornosti vykazují pryskyřice, které jsou látky organického původu. Nejvyšší hodnoty plynatvornosti již vytvrzených jader vykazovala směs č. 8 Novanol na bázi pryskyřic. Hodnoty plynatvornosti činily ve 120 [s] po zahřívání při teplotě 800 °C 6,76 [cm³.g⁻¹], při 1000 °C 11,2 [cm³.g⁻¹] a při 1200 °C 17 [cm³.g⁻¹].

Při posuzování plynatvornosti komplexních směsí v porovnání s jejich velikostními frakcemi vyšel najevo předpoklad, že menší frakce, které ve stejném objemu mají větší celkový povrch, vykazují větší plynatvornost. To je způsobeno pravděpodobně tím, že ostřívo je díky většímu povrchu obaleno větším množstvím pojiva, které se hlavním dílem podílí na plynatvornosti směsi.

U směsi č.2 s označením 15 947, která při teplotě 1000 °C vykazovala nejvyšší plynatvornosti, činily hodnoty plynatvornosti na jednotlivých měřených frakcích velké rozdíly, což potvrzuje náš předpoklad. Hodnota komplexní směsi při 1000 °C je 14,9 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,1 mm je to až 19,07 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,15 mm 13,8 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,3 mm 10,8 [cm³.g⁻¹] a na velikostní frakci 0,4 mm 9,06 [cm³.g⁻¹]. Při porovnání jednotlivých frakcí u sledovaných směsí se dá konstatovat, až na drobné odchylky, že směs vykazující velkou plynatvornost

na komplexní směsi, vykazuje též velkou plynotvornost na svých jednotlivých frakcích v porovnání se stejnými frakcemi ostatních směsí.

Při porovnání všech měřených směsí č. 1 až č. 11, dle tabulky 5-1, při teplotě 1000 °C bylo zjištěno, že nejvyšší hodnoty plynotvornosti jednoznačně vykazuje sypká směs č. 2 s označením 15 947 s hodnotou 14,9 [cm³.g⁻¹]. Naopak nejmenší plynotvornost dle měření vykazovala směs č.7 - CT (Slévárna Ostašov a.s.), již vytvrzené jádro, s hodnotou 2,23 [cm³.g⁻¹].

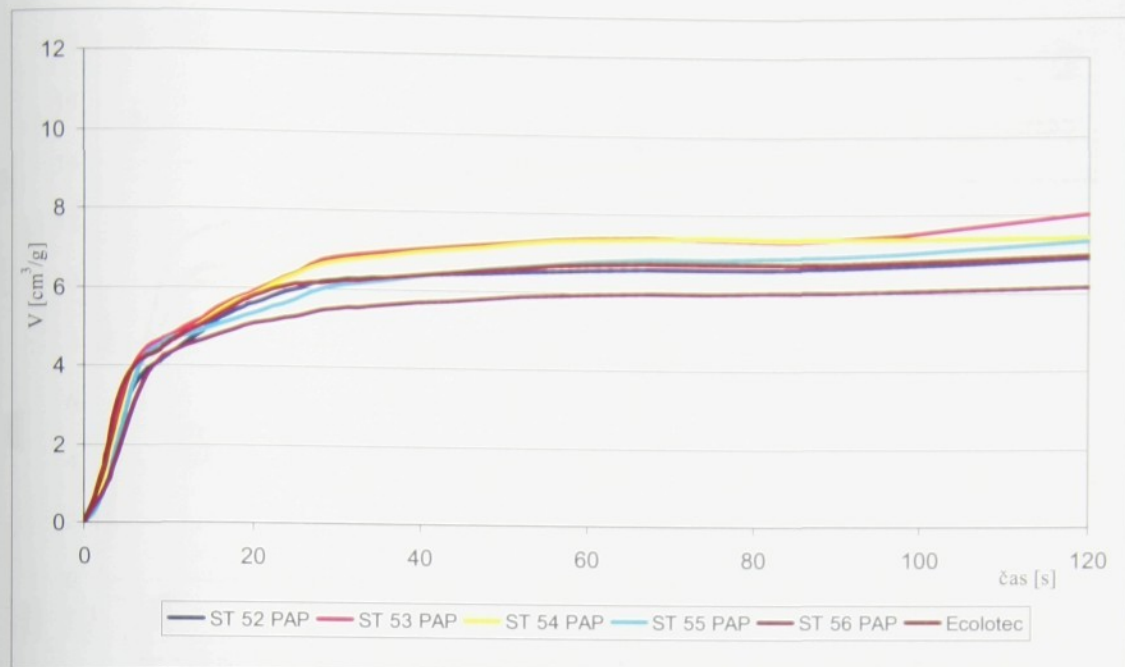
V této souvislosti je nutno upozornit, že provedená měření plynotvornosti byla na vzorcích směsí č.1 až č.6, které byly získány od firem Hüttenes–Albertus a Sand Team. Tyto firmy si nepřejí zveřejňovat přesná složení směsí, především typ pojiva. Tím bohužel, lze jen konstatovat větší, či menší hodnotu plynotvornosti dané směsi, čímž např. nelze posoudit plynotvornosti směsí v závislosti na druhu pojiva, popř. na obsahu plynotvorné složky.

V příloze č. 15 jsou uvedeny obrázky sypkých směsí. Tyto obrázky jsou seřazeny tak, že první obrázek každé nové směsi charakterizuje komplexní směs se všemi příslušnými složkami. Další obrázky charakterizují jednotlivé velikostní frakce příslušné směsi.

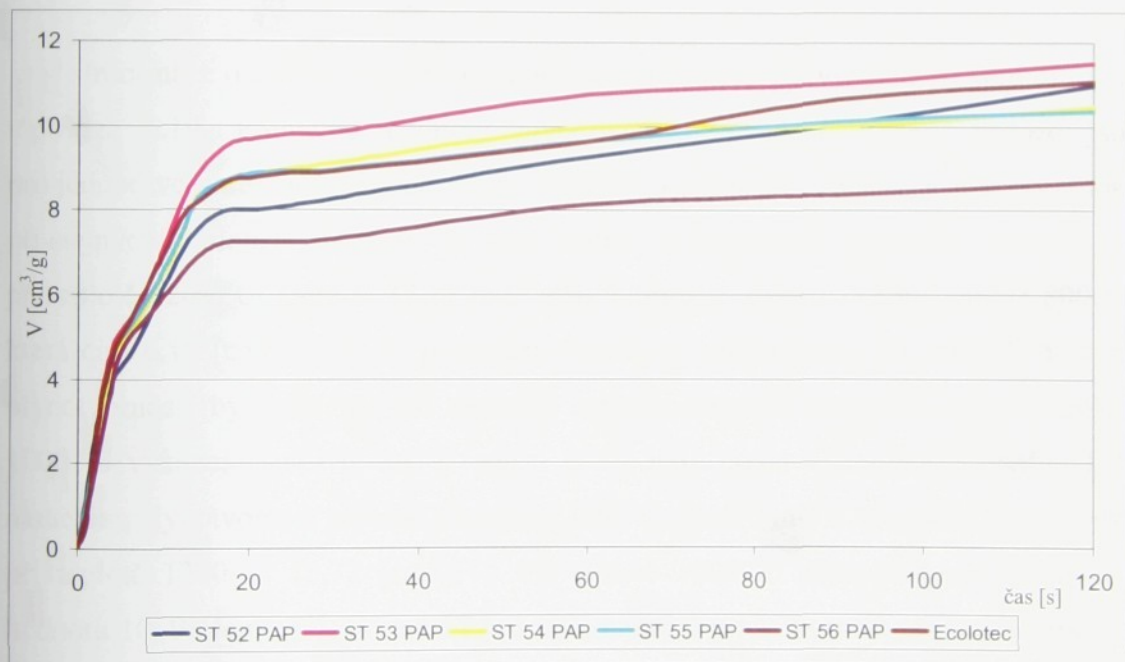
II. etapa experimentů

Z úspěšně naměřených hodnot plynotvornosti (156 provedených experimentů), které byly změřeny v této etapě prováděných experimentů, dle výše uvedeného rozdělení vzorků, bylo provedeno vyhodnocení a posouzení jejich plynotvornosti.

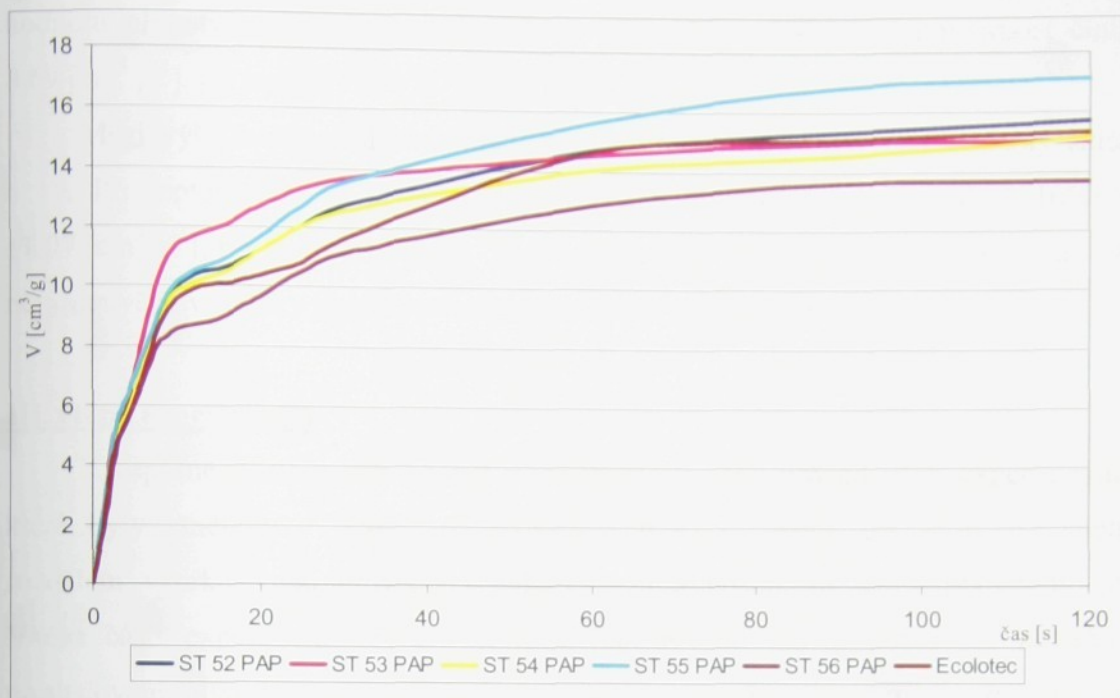
Na obr. 5-7 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti všech měřených směsí (směs č.12, 13, 14, 15, 16, 17) v závislosti na čase při teplotě 800 °C a na obr. 5-8 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti všech měřených směsí (směs č.12, 13, 14, 15, 16, 17) v závislosti na čase při teplotě 1000 °C. Průměrné hodnoty plynotvornosti všech sledovaných směsí (směs č.12, 13, 14, 15, 16, 17) v závislosti na čase při teplotě 1200 °C jsou uvedeny na obr. 5-9.



Obr. 5-7 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č.12 až č.17 v závislosti na čase při teplotě 800 °C



Obr. 5-8 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č.12 až č.17 v závislosti na čase při teplotě 1000 °C



Obr. 5-9 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 12 až č.17 v závislosti na čase při teplotě 1200 °C

Informace o číselných hodnotách plynovornosti jednotlivých směsí jsou uvedeny v příloze č.19. Průměrné hodnoty plynovornosti uvedené v této příloze jsou pro jednotlivé směsi následující. Směsi typu ST vykazovaly rozdíly v plynovornosti při stejných teplotách cca 30 %. Maximální plynovornost vykazuje směs č. 15 při teplotě 1200 °C, která je 17,15 [cm³.g⁻¹], minimální směs č. 16 při teplotě 800 °C, která činí 6,15 [cm³.g⁻¹]. Byly potvrzeny teoretické předpoklady, že nejvyšší hodnota plynovornosti by měla být při nejvyšší teplotě. Nejnižší plynovornost při teplotě 1000 °C vykazuje směs č. 16. U směsi č. 12 byla podle teoretických předpokladů naměřena plynovornost nejnižší při teplotě 800 °C, která činila 6,89 [cm³.g⁻¹] a nejvyšší při teplotě 1200 °C 15,72 [cm³.g⁻¹]. Při teplotě 1000 °C plynovornost vykazovala hodnotu 10, 98 [cm³.g⁻¹]. U směsi č. 13 byla nejnižší plynovornost při teplotě 800 °C, která činila 8,04 [cm³.g⁻¹] a nejvyšší při teplotě 1200 °C 15,06 [cm³.g⁻¹]. Při teplotě 1000 °C plynovornost vykazovala hodnotu 11,50 [cm³.g⁻¹]. Směs č. 14 vykazovala při teplotě 800 °C též nejnižší plynovornou 7,041 [cm³.g⁻¹] a nejvyšší při teplotě 1200 °C 15,14 [cm³.g⁻¹]. Při teplotě 1000 °C plynovornost činila 10, 45 [cm³.g⁻¹]. U směsi č. 15 byla při teplotě 800 °C plynovornost 7,34 [cm³.g⁻¹] a při teplotě 1000 °C 10,36 [cm³.g⁻¹]. Jak již bylo uvedeno tato směs vykazovala nejvyšší hodnotu plynovornosti při teplotě 1200 °C. Směs č. 16, naopak tato směs vykazovala nejnižší

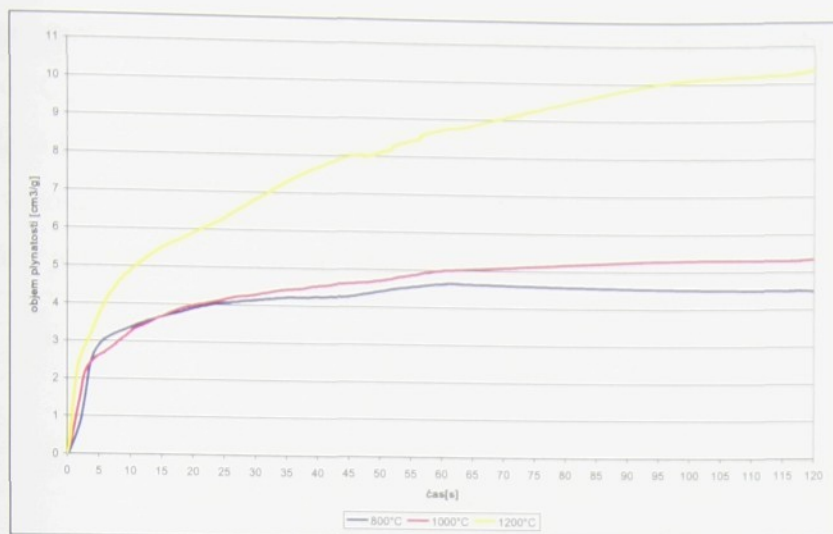
hodnotu plynovornosti při teplotě 800 °C, při teplotě 1000 °C plynovornost činila 8,69 [cm³.g⁻¹], při teplotě 1200 °C 13,66 [cm³.g⁻¹].

Mezi výše uvedenými hodnotami plynovornosti se pohybovaly hodnoty směsi č. 17. Při teplotě 800 °C plynovornost činila 6,96 [cm³.g⁻¹], při teplotě 1000 °C 11,07 [cm³.g⁻¹], při teplotě 1200 °C 15,33 [cm³.g⁻¹]. Z uvedených hodnot je zřejmé, že nejpříznivější výsledky plynovornosti jsou u směsi č. 16 (ST 56 PAP).

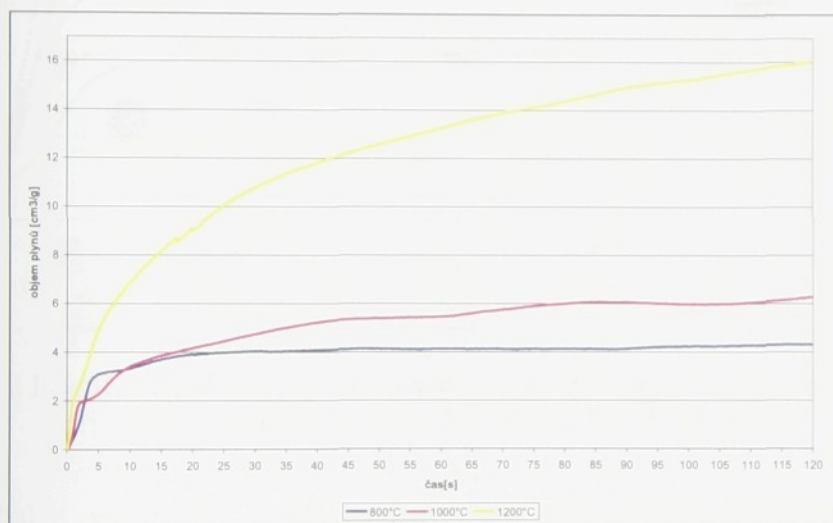
III. etapa experimentů

Z úspěšně naměřených hodnot plynovornosti (160 provedených experimentů), které byly změřeny v této etapě prováděných experimentů, dle výše uvedeného rozdělení vzorků, bylo provedeno vyhodnocení a posouzení jejich plynovornosti. V této části experimentů byla z technických důvodů hlavní pozornost zaměřena na sledování plynovornosti při teplotě 1000 °C, protože slitiny mědi pro odlévání nezpůsobí vyšší teplotu formovací a jádrové směsi.

Na obr. 5-10 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti jádrové směsi č. 18 (směs ostřiva STŘELEČ, $d_{50} = 0,27$ mm, 1,1 % pryskyřice Askuran 0381 a 0,6 % tvrdidla Hertr Rapid 50) při teplotě 800 °C, 1000 °C a 1200 °C, připravené v Krkonošské slévárně, s.r.o. Dvůr Králové n. Labem. Na obr. 5-11 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynovornosti jádrové směsi č. 19 při stejných teplotách. Jádrová směs č. 19 byla připravena také z výše uvedené směsi, avšak byla opatřena nátěrem (žáruvzdorné plnivo na bázi grafitu a koku a 36 % etanolu). Na obr. 5-12 jsou průměrné hodnoty plynovornosti v závislosti na čase směsi č. 20 až č. 26, které se používají pro odlévání slitin mědi. Na obr. 5-13 jsou uvedeny časové závislosti plynovornosti vzorků směsí č. 27, 28 a 29. Na obr. 5-14 je závislost plynovornosti na čase směsi č. 30.



Obr. 5-10 Průměrné hodnoty plynatvornosti směsi č. 18 v závislosti na čase při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C (vzorek směsi je bez nátěru)



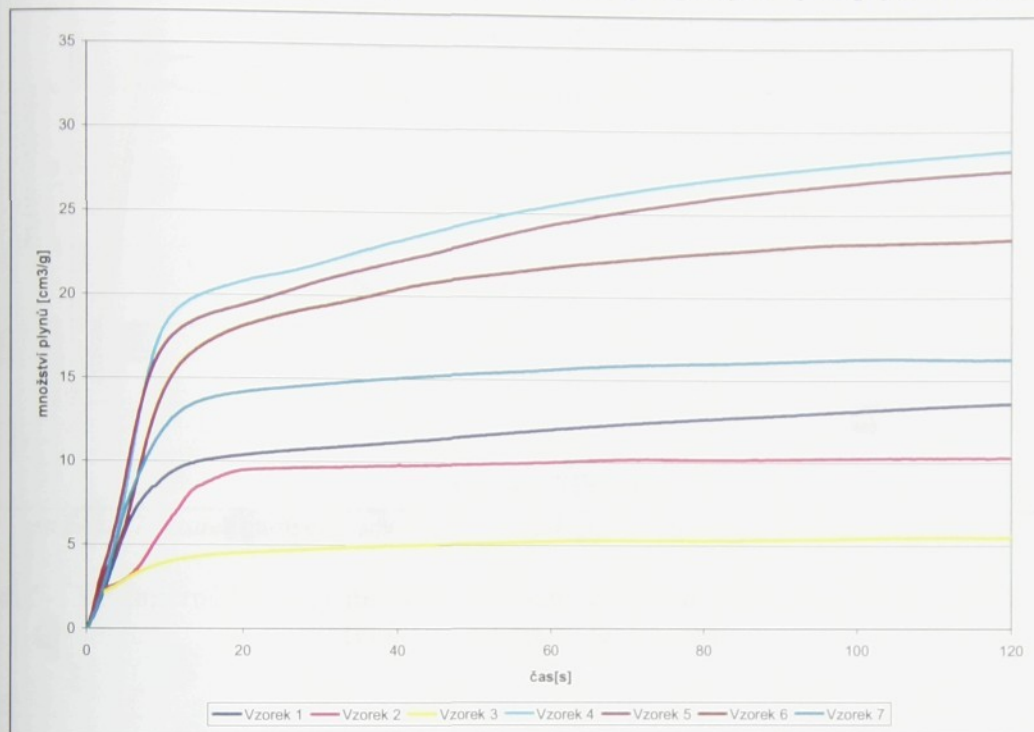
Obr. 5-11 Průměrné hodnoty plynatvornosti směsi č. 19 v závislosti na čase při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C (vzorek jádrové směsi s nátěrem)

Též informace o číselných hodnotách plynatvornosti jednotlivých směsí jsou uvedeny v příloze č.20. Z průměrné hodnoty plynatvornosti vzorků směsí č. 18 a č. 19 uvedených v příloze č. 20 je zřejmé, že nejvyšší hodnota plynatvornosti je u směsi č. 19, (vzorek jádrové směsi s nátěrem) ohříváné na teplotu 1200 °C, hodnoty plynatvornosti činí 16,06 [cm³.g⁻¹], nejnižší průměrnou hodnotu plynatvornosti vykazují vzorky z této směsi ohřáté na teplotu 800 °C, která činí 4,30 [cm³.g⁻¹].

Naopak vyšší hodnota byla stanovena u směsi č.18 (vzorek jádrové směsi bez nátěru), která při teplotě 800 °C činila 4,64 [cm³.g⁻¹]. Rozdíl obou hodnot je 8 %. Naopak směs č.18 (vzorek bez nátěru), ohřátá na teplotu 1200 °C, vykazovala

plynotvornost nižší, tj. $10,34 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Rozdíl hodnot plynotvorností u obou vzorků při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ je 55 %.

Uvedené hodnoty plynotvornosti při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ u vzorků jsou pro jádrovou směs dosti vysoké, avšak odpovídající pro pryskyřičné pojivo. V této souvislosti je třeba uvést, že nátěr je tvořen organickými látkami, které přispívají k vyšší plynotvornosti.



Obr. 5-12 Průměrné hodnoty plynatosti všech měřených směsí v závislosti na čase při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, (směs č. 20, 21, 22, 23, 24, 25, a 26)

V tabulce, viz příloha č. 20, jsou uvedené maximální hodnoty plynotvornosti jádrových směsí (č. 20, 21, 22, 23, 24, 25 a 26) při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Získané výsledky plynotvornosti potvrzují teoretické předpoklady, že nejvyšší plynotvornost vykazují směsi pojené organickými pojivy, mezi která se řadí především pryskyřice. Nejvyšší plynotvornost při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ byla naměřena u směsi č. 23 (jádrová směs PCL I, pryskyřice) označovaná Pc-L1, která vykazovala plynotvornost $28,83 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Jádrová směs č. 24 (PCL II, pryskyřice) označovaná Pc-L2, také vykazovala plynotvornost dosti vysokou, $27,60 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a jádrová směs č. 25 (PCL III, pryskyřice) označovaná Pc-L3 vykazovala plynotvornost $23,47 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$.

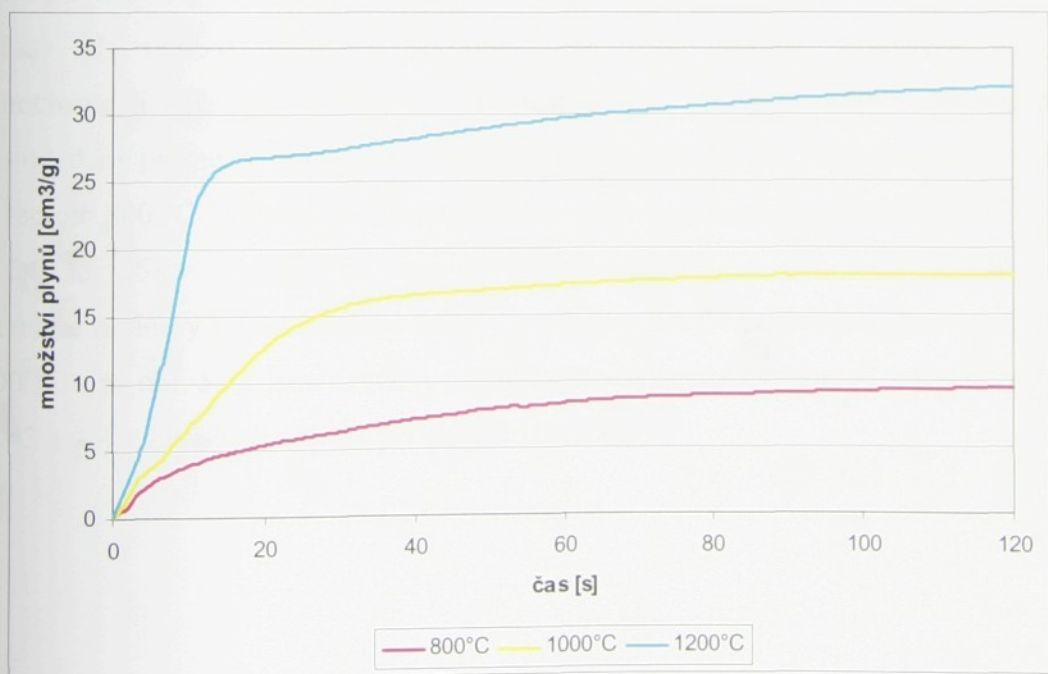
Např. pro doplnění přehledu, z našich jiných měření, směs s pojivem pod označením Dorsil V (charakter pojiva je na bázi vodního skla) dosahuje hodnotu

plynotvornosti při teplotě 1200 °C jen 2,50 [cm³.g⁻¹]. U vzorků směsí č. 20 a č. 21 plynotvornost nepřesahuje hodnotu 14,00 [cm³.g⁻¹].



směs č. 27- vzorek grafu č. 8; směs č. 28 – vzorek grafu č. 9; směs č. 29 – vzorek grafu č. 10

Obr. 5-13 Průměrné hodnoty množství uvolněných plynů v závislosti na čase při teplotě 1000 °C, (směsi č. 27, 28, 29)



Obr. 5-14 Průměrné hodnoty plynotvornosti směsi č. 30 při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C

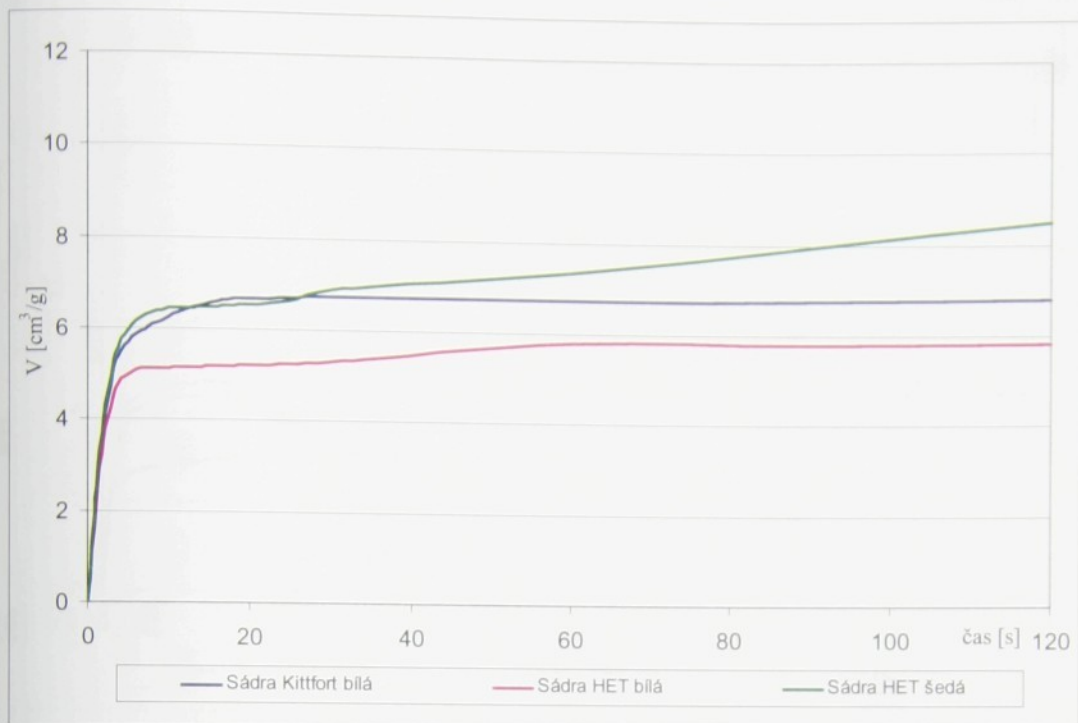
Informace o číselných hodnotách plynotvornost jednotlivých směsí (č. 27, 28, 29). jsou opět uvedeny v příloze č. 20. Nejvyšší plynotvornost vykazuje vzorek č. 27 (výplňová směs) $51,37 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, dále vzorek č. 29 (modelová směs surová), hodnota plynotvornosti činila $46,95 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a nepatrně nižší hodnota byla zjištěna u směsi č. 28 (modelová směs vyčištěná).

Z přílohy č. 20 jsou také zřejmé hodnoty plynotvornosti směsi č. 30 (jádrová směs) při ohřevu na teplotu $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Jedná se o směs jádrovou na bázi pryskyřice, která při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazovala plynotvornost $9,51 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ $17,90 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ $32,09 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Rostoucí plynotvornost s vyšší teplotou ohřevu je v souladu s teoretickými předpoklady.

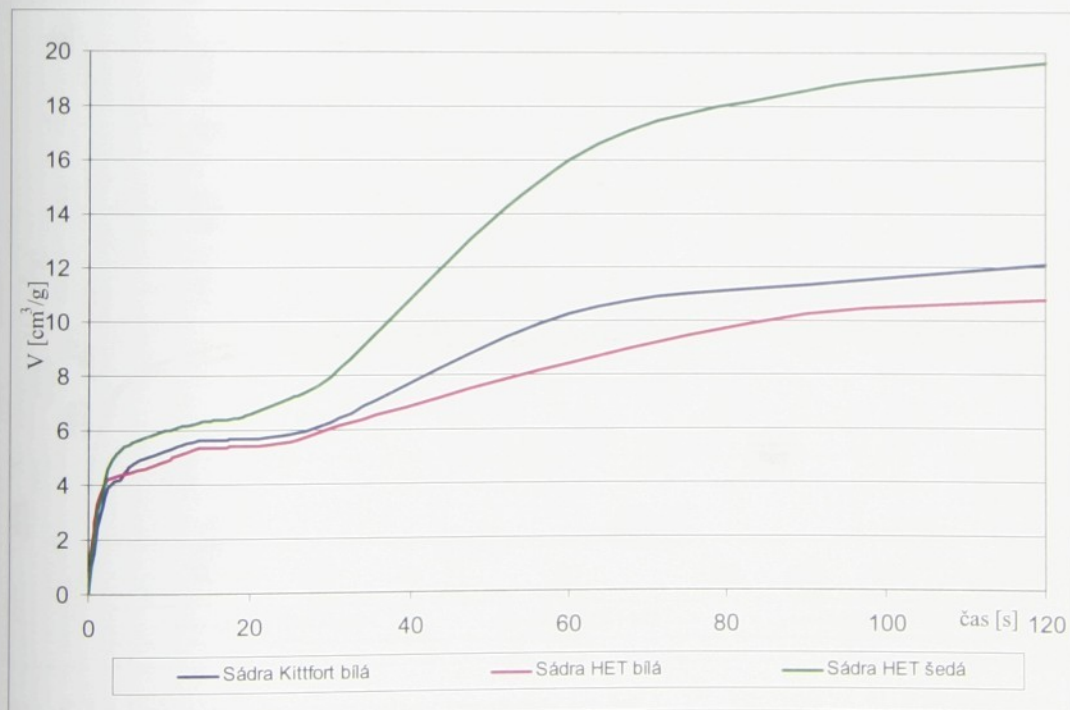
IV. etapa experimentů

Z úspěšně naměřených hodnot plynotvornosti (176 provedených experimentů), které byly změřeny v této etapě prováděných experimentů, dle výše uvedeného rozdělení vzorků, bylo provedeno vyhodnocení a posouzení jejich plynotvornosti.

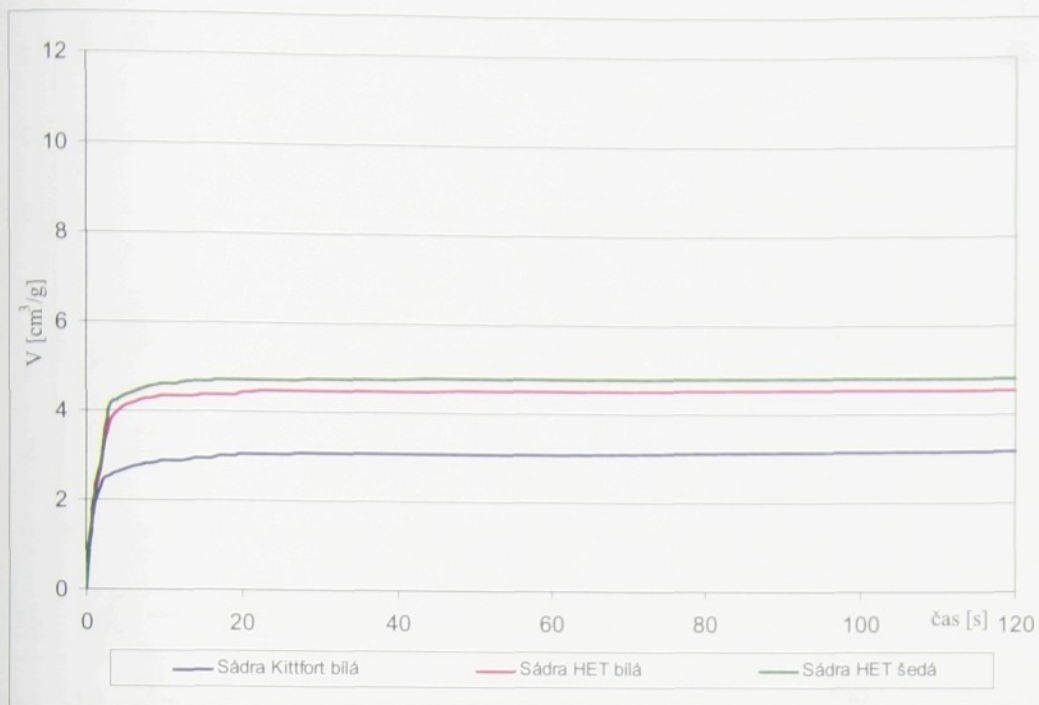
Na obr. 5-15 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 31, 32, 33 - prášková směs sádry) v závislosti na čase při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Z obr. 5-16 jsou patrné průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 31, 32, 33 - prášková směs) v závislosti na čase při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obr. 5-17 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 34, 35, 36) v závislosti na čase při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obr. 5-18 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 37, 38, 39) v závislosti na čase při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obr. 5-19 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 34, 35, 36) v závislosti na čase při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, na obr. 5-20 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 37, 38, 39) v závislosti na čase při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a na obr. 5-21 jsou uvedeny průměrné hodnoty plynotvornosti směsí (č. 40, 41, 42, 43 a 44) v závislosti na čase při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.



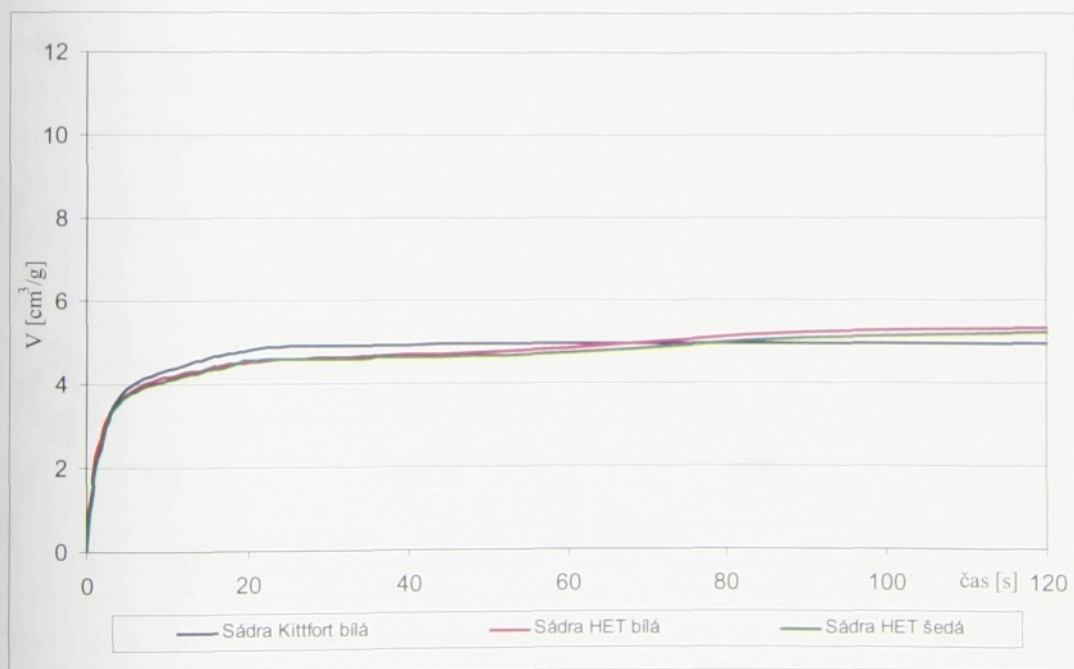
Obr. 5-15 Průměrné hodnoty plynotvornosti práškových sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá); označení jako směsi č. 31, 32, 33, při teplotě 800 °C



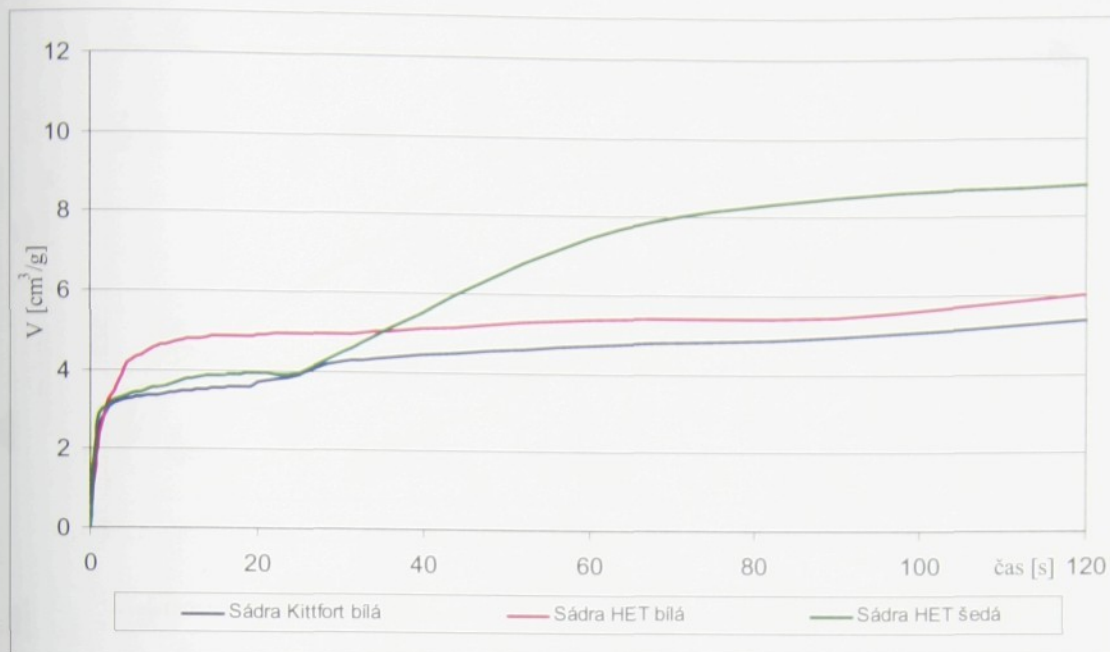
Obr. 5-16 Průměrné hodnoty plynotvornosti práškových sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá); označení jako směsi č. 31, 32, 33, při teplotě 1000 °C



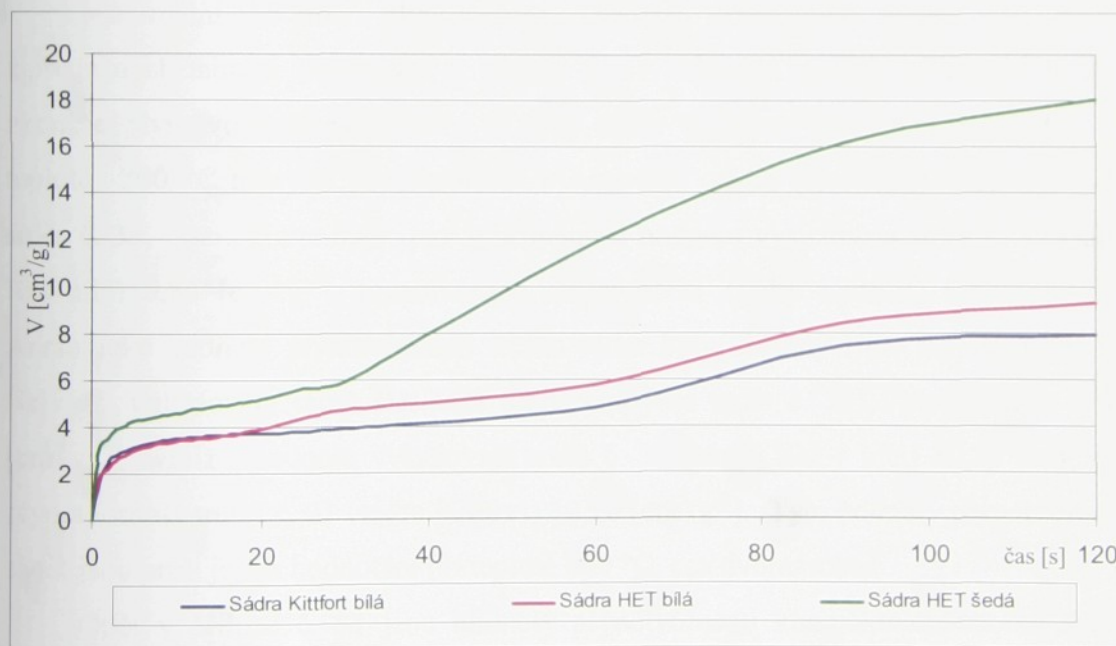
Obr. 5-17 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 34, 35, 36 (50 % Kittfort a 50 % voda; 50 % Het-bílá a 50 % voda; 50 % Het-šedá a 50 % voda) při teplotě 800 °C



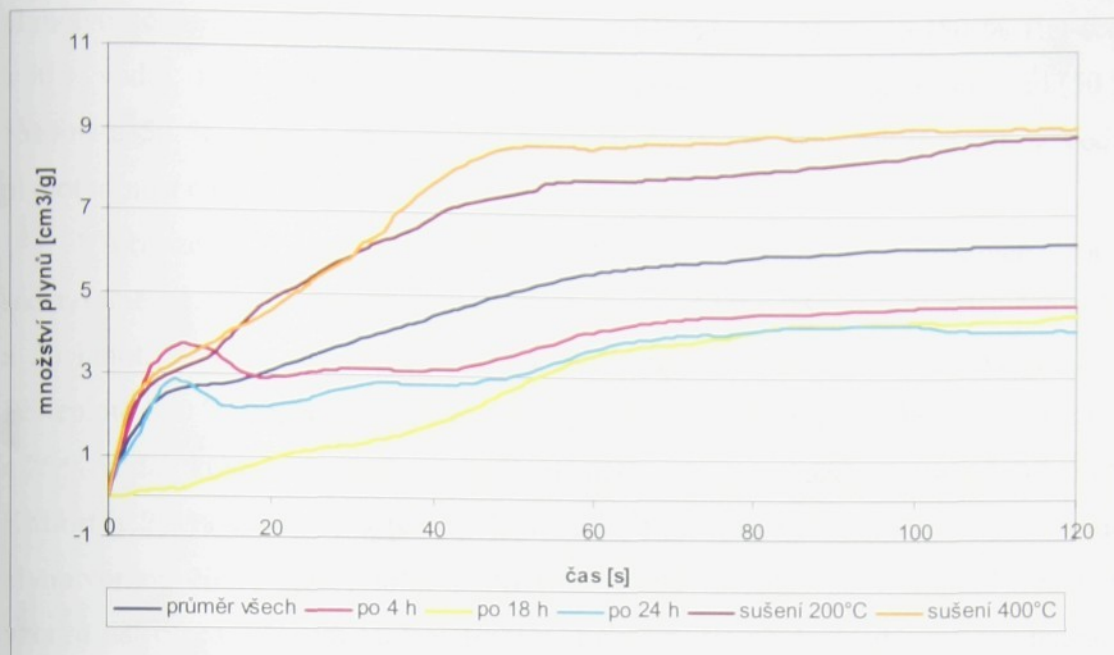
Obr. 5-18 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 37, 38, 39 (75 % Kittfort a 25 % voda; 75 % Het-bílá a 25 % voda; 75 % Het-šedá a 25 % voda) při teplotě 800 °C



Obr. 5-19 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 34, 35, 36 (50 % Kittfort a 50 % voda; 50% Het-bílá a 50 % voda; 50 % Het-šedá a 50 % voda) při teplotě 1000 °C



Obr. 5-20 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 37, 38, 39 (75 % Kittfort a 25 % voda; 75 % Het-bílá a 25 % voda; 75 % Het-šedá a 25 % voda) při teplotě 1000 °C



Obr. 5-21 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 40, 41, 42, 43, 44 (50 % Kittfort a 50 % voda, 4,18, 24 hod, 200 a 400°C) při teplotě 1000 °C

Maximální hodnoty plynovornosti vzorků práškových sáder jsou patrné z příslušných tabulek uvedených v příloze č. 21. Z těchto tabulek je zřejmé, že byly zkoušce plynovornosti podrobeny tři typy sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá). Při teplotě 800 °C nejvyšší plynovornost vykazovala sádra (Het-šedá), označená jako směs č. 33, která činila $8,49 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 32 (sádra Het-bílá) $5,84 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, plynovornou směsí č. 31 (sádra Kittfort) $6,81 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Analogické hodnoty plynovornosti těchto sáder byly zjištěny i při teplotě 1000 °C. Nejvyšší vykazovala sádra Het-šedá (označená jako směs č. 33), která činila $19,61 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 32 (sádra Het – bílá) $10,83 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, plynovornost směsí č. 31 (sádra Kittfort) $12,10 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Tyto hodnoty plynovornosti sáder jsou proti jejich hodnotám při teplotě 800 °C cca dvojnásobné.

Opět v příloze č. 21 jsou hodnoty plynovornosti kompaktních vzorků sáder, (směsi č. 34, 35, 36), které byly vyrobeny smícháním 50 hmot. % příslušné sádry a 50 hmot. % vody (označení 50/50) a zahřívány na teplotu 800 °C a na 1000 °C. Při teplotě 800 °C vykazovaly následující hodnoty plynovornosti: nejvyšší plynovornost vykazovala směs č. 36 (50 % Het-šedá a 50 % voda), která činila $4,81 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 34 (50 % Kittfort a 50 % voda) $3,17 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, plynovornost směsí č. 35 (50 % Het-bílá a 50 % voda) $4,56 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Podle předpokladu, při teplotě 1000 °C, tyto směsi vykazovaly vyšší hodnoty

plynotvornosti. Nejvyšší plynotvornost byla naměřena u směsi č. 36 (50 % Het-šedá a 50 % voda), která činila $8,82 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 34 (50 % Kittfort a 50 % voda) $5,38 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, u směsi č. 35 (50 % Het-bílá a 50 % voda) plynotvornost $6,05 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$.

V příloze č. 21 jsou také uvedeny hodnoty plynotvornosti kompaktních vzorků sáder, (směsi č. 37, 38, 39), které byly vyrobeny smícháním 75 hmot. % příslušné sádry a 25 hmot. % vody (označení 75/25) a zahřívány na teplotu 800°C a na 1000°C . Při teplotě 800°C nejvyšší plynotvornost byla naměřena u směsi č. 38 (75 % Het-bílá a 25 % voda), která činila $5,34 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 37 (75 % Kittfort a 25 % voda) $4,96 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, u směsi č. 39 (50 % Het-šedá a 25 % voda) plynotvornou činila $5,24 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Při této teplotě výsledky se u jednotlivých typů vzorků liší o cca 7 %. Při teplotě 1000°C byly i podle předpokladů zjištěny hodnoty plynotvornosti vyšší. Nejvyšší plynotvornost byla naměřena u směsi č. 39 (75 % Het-šedá a 25 % voda), která činila $18,06 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 37 (75 % Kittfort a 25 % voda) $7,88 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, u směsi č. 38 (50 % Het-bílá a 25 % voda) plynotvornost činila $9,30 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Rozdíly hodnot jsou poměrně vysoké, činí až 129 %.

V příloze č. 21 jsou též uvedeny výsledky plynotvornosti, které byly získány u pevných masivů (směsi č. 40, 41, 42, 43 a 44), které byly vyrobeny smícháním 50 hmot. % sádry Kittfort a 50 hmot. % vody. Tyto směsi byly podrobeny zkoušce plynotvornosti v okamžiku 4, 18 a 24 hodin po jejich výrobě. U směsi č. 43 byla po 24 hod. od výroby provedeno sušení směsi při teplotě 200°C a pak sledována plynotvornost při teplotě 1000°C . Podobné to bylo u směsi č. 44, která byla žíhána při teplotě 400°C před měřením plynotvornosti při teplotě 1000°C . Naměřené hodnoty směsí č. 40, 41 a 42 odpovídají teoretickým předpokladům. Nejvyšší plynotvornost vykazovala směs č. 40 (po 4 hod.), která činila $4,76 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, nejnižší směs č. 42 (po 24 hod.), plynotvornost byla $4,26 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. U směsi č. 41 (po 18 hod.) plynotvornost činila $4,53 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Při měření plynotvornosti směsí č. 43 a 44 byly získány hodnoty plynotvornosti vyšší, které se pohybovaly od $8,91$ do $9,12 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Tyto hodnoty jsou dvojnásobné vůči předchozím hodnotám plynotvornosti směsí č. 40 až 42.

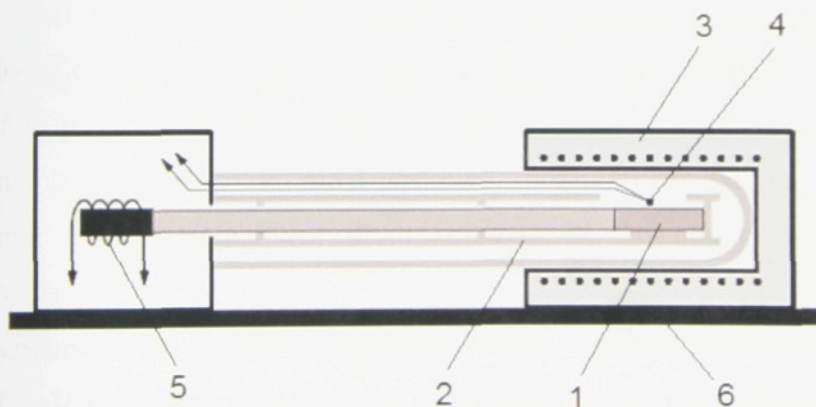
6. EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ DILATACE

Tato část disertační práce je zaměřena na druhý fenomén, který při tepelné zátěži formovacích a jádrových směsí vzniká, tj. teplotní dilatace kompaktně připravených výše uvedených směsí.

Podobně, jako zařízení pro měření plynotvornosti, také zařízení pro měření dilatace, bylo vyvinuto na našem pracovišti cca před 30 lety a postupně procházelo inovacemi. Byla zdokonalována jak část mechanická, tak část registrační. První konstrukce zařízení jsou patrné z přílohy č. 2. Na tomto měřicím zařízení bylo prováděno několik experimentů, které jsou součástí výzkumných a diplomových prací, jako např. diplomová práce TIETLA [84] z roku 1981.

6.1 Charakteristika současného zařízení pro měření dilatace slévárenských směsí

Zařízení na sledování dilatačních změn vzorku směsi je složeno z indukčního snímače, který převádí změnu velikosti délky na elektrické napětí, jež je zaznamenáváno pomocí softwarového vybavení do PC. Na obrázku 6-1 je schéma zařízení pro měření dilatačních změn formovacích a jádrových směsí.



1 - měřený vzorek; 2 - tyč z křemenného skla; 3 - elektrická odporová pec;
4 - termočlánek; 5 - indukční snímač; 6 - rám zařízení.

Obr. 6-1 Schéma zařízení pro měření dilatačních změn

Komplexní měřicí zařízení se skládá z těchto částí (elektrická odporová pec s regulátorem, indukční snímač, sběrnice dat s převodníkem a PC). Elektrická odporová pec je jednou z hlavních částí tohoto zařízení. Tato pec je schopna pracovat do teplot

až 1100 °C. Vyhřívací prostor pece je tvořen keramickou trubicí, která je opatřena vinutím (odporový vodič Antoxid o průměru 0,6 mm), viz příloha č. 12. Toto vinutí je propojeno do uzavřeného elektrického obvodu a je připojeno na elektrický regulátor pece EUROTHERM 91e. Popis tohoto regulátoru je uveden také v příloze č.12. Keramická trubice s vinutím je vsazena do šamotové vyzdívky pece. Prostor mezi šamotovou vyzdívkou a pecí je opatřen izolačními sisalovými destičkami, na jejichž povrchu je folie z hliníku. Regulátor teploty pece ovládá její vyhřívací prostor pomocí termočlánku PtRh-Pt. Obal pece je zhotoven z nerezového plechu. Z důvodu lepší manipulace a pohyblivosti je pec přidělena na trubkové lože.

Další důležitou součástí měřicího zařízení je indukční snímač, který snímá dilatační změny zahřívaného vzorku. Indukční snímač je upevněn na rám odlehlé části pece. Místo uložení indukčního snímače je chráněno krytem z nerezového plechu. K části rámu, kde je indukční snímač, je připevněna trubice z křemenného skla, která je na druhém konci upravena pro ustanovení zkoušeného vzorku. Do této trubice je volně uložená menší křemenná trubice, která je přes pružinu spojena s pohyblivým čidlem indukčního snímače. Tato trubice přenáší na indukční snímač pohyb změny velikosti délky vzorku. Součástí místa pro uložení vzorku v křemenné trubicí jsou dva termočlánky NiCr-Ni, jeden snímá teplotu v okolí vzorku (T_1) a druhý přímo teplotu na povrchu vzorku (T_2). Elektrické napětí vyvolané pohybem indukčního snímače vlivem teplotní dilatace ohřívaného vzorku je vedeno přes USB datové sběrnice a zpracováváno programem převodníku a je dále zpracováno v softwaru PC. Napětí na termočláncích je vedeno do USB sběrnice, program převodníku je nastaven na termočlánek typu K (NiCr-Ni), proto software PC registruje obě teploty již ve stupních Celsia.

Pro zaznamenávání hodnot naměřených veličin je použit PC, který je vybaven softwarem DaqVIEW. Tento software je nutno vždy dobře nastavit, aby docházelo ke správnému ukládání naměřených hodnot. Jednalo se tedy i o správné nastavení scanu, což je krok snímání zápisu dat (např. časový úsek).

V rámci řešení mé disertační práce jsem se podílel na inovaci vinutí pece, s tím souvisely i elektrické propočty průměru a délky odporového vodiče i vlastní technologie navinutí vodiče na keramickou trubicí. Detailní schéma vinutí je zobrazeno v příloze č.12. Na obrázku 6-2 je zobrazeno pracoviště a uspořádání měřicích zařízení při měření dilatace formovacích a jadrových směsí.



Obr. 6-2 Pohled na pracoviště a uspořádání zařízení při měření dilatace směsí

Kalibrace zařízení pro měření dilatace se provádí pomocí mikrometrického měřidla. Stanovuje se změna délky v závislosti na změně napětí vzniklého na indukčním snímači. Na základě tohoto experimentu se stanovuje hodnota konstanty pro přepočet elektrického napětí na hodnotu délky. Tato konstanta činí 0,004114. Pomocí této konstanty byly prováděny i přepočty naměřených hodnot dilatace této disertační práce.

6.2 Návrh a popis metodiky přípravy vzorků pro měření dilatace

V rámci měření dilatace bylo vybráno 11 skupin vzorků a provedeno 216 měření teplotní dilatace. Skupiny vzorků č. I a ž č. V, se týkaly směsí s křemenným ostřivem a pojivem pod názvem Novanol a lišily se zrnitostí použitého křemenného ostřiva. Další skupiny vzorků č. VI až č. XI byly vyrobeny ze 3 typů sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá). Detailnější popis všech skupin vzorků je v tabulce 6-1. Z této tabulky je také zřejmé, že experimenty byly prováděny šokem na teplotu 800 °C a 1000 °C nebo postupným ohřevem na teplotu 800 °C a 1000 °C.

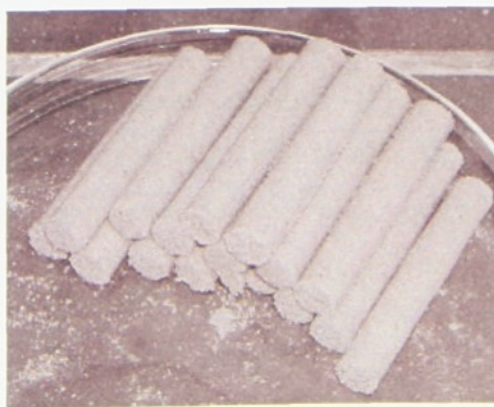
Z důvodu malého množství materiálů pro vzorky, popř. z důvodů nekompaktnosti vzorku, nebylo provedeno měření dilatace u všech směsí použitých pro měření plynotvornosti.

Vzorky pro měření dilatací jádrových směsí (ze skupiny vzorků č. I až č. V) jsou na obr. 6–3. Podobným způsobem byly vyrobeny i vzorky ze sádrových směsí. Jednotlivé komponenty směsí byly váženy na váze Transporta č.8119/1 se závažím. Směsi byly připravovány v kolovém mísiči Škoda MKO 180. Pro malou navážku pojiva byla použita digitální váha Radwag WPS 4000/C/2. Směs byla napěchována do malé formičky pro přípravu zkušebních tělísek Ø 8 x 50 mm. Potřebná zařízení jsou uvedena v příloze č. 12.

Tabulka 6-1 Přehled prováděných experimentálních měření dilatace

Číslo směsi	Charakter směsi		Teplota ohřevu vzorku [°C]	Poznámka
	Ostřivo	Pojivo		
I.	ST52 PAP	3% Novanol	800, 1000	ohřev tepelným šokem i postupným ohřevem
II.	ST 53 PAP	3% Novanol	800, 1000	
III.	ST54 PAP	3% Novanol	800, 1000	
IV.	ST55 PAP	3% Novanol	800, 1000	
V.	ST 56 PAP	3% Novanol	800, 1000	
VI.	Sádra Het -bílá	50% sádry, 50% H ₂ O	800, 1000	ohřev tepelným šokem
VII.	Sádra Het-bílá	75% sádry, 25% H ₂ O	800, 1000	
VIII.	Sádra Het-šedá	50% sádry, 50% H ₂ O	800, 1000	
IX.	Sádra Het-šedá	75% sádry, 25% H ₂ O	800, 1000	
X.	Sádra Kittfort -bílá	50% sádry, 50% H ₂ O	800, 1000	
XI.	Sádra Kittfort -bílá	75% sádry, 25% H ₂ O	800, 1000	

Skupina vzorků (č. I až č. V) byla vyrobena s použitím pojiva na základě vodního skla, označovaného Novanol (jedná se o fenol-rezolovou pryskyřici v tekutém stavu), a ostřiva, resp. křemenného písku s různou zrnitostí (ST52 PAP, ST53 PAP, ST54 PAP, ST55 PAP, ST56 PAP). Zpevnění vzorků bylo provedeno profouknutím plynu CO₂. Jak je z přílohy č. 16 zřejmé, těchto vzorků bylo vyrobeno 75 a všechny byly podrobeny měření dilatace. Pro výrobu každé směsi bylo použito 5 kg ostřiva - křemenného písku. Dostatečné promíchání ostřiva s pojivem charakterizuje žluté zabarvení směsi. Z takto namíchané směsi byla vyráběna zkušební tělíska (Ø 8 x 50 mm), která byla vytvrzena profouknutím plynu CO₂. Dostatečné vytvrzení směsi bylo signalizováno hnědorůžovým zabarvením. Tato tělíska byla vyráběna ve speciálním plastovém jaderníku, viz obrázek 6 - 4. Současně bylo dbáno, aby vzorky před měřením nenavlhly a nebyly mechanicky poškozeny.



Obr. 6-3 Ukázky vyrobených vzorků pro měření dilatace

V této práci jsou také uvedeny vybrané mechanické vlastnosti formovacích a jádrových směsí. Pevnost v tahu a pevnost ve střihu doplňují charakteristické vlastnosti pro vybraný druh jádrových směsí. Naměřené hodnoty a jejich vyhodnocení je zobrazeno v příloze č. 25.



Obr. 6-4 Forma na výrobu vzorků pro zkoušku dilatace

Skupina vzorků (č. VI až č. XI) byla vyrobena obdobným způsobem jako předchozí skupina. Pouze vytvrzení proběhlo jako u klasických sádrových směsí, tedy samovolně na vzduchu.

6.3 Sledování průběhu dilatace vybraných slévárenských směsí

K měření dilatačních změn vzorků formovacích a jádrových směsí byl použit dilatometr, který byl zkonstruován na našem pracovišti. Prováděné experimenty byly rozděleny do dvou základních skupin, které se lišily charakterem ohřevu:

- a) první skupina - ohřev vzorku směsí $\varnothing 8 \times 50$ mm tepelným šokem, kdy teplota vzorku dosahovala $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato skupina byla použita pro měření skupin vzorků I. až XI.
- b) druhá skupina - postupný ohřev vzorku směsí $\varnothing 8 \times 50$ mm do teploty $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato skupina byla použita pro měření skupin vzorků I. až V.

a) Metodika prováděných experimentů tepelným šokem probíhala následovně: nejprve byl zprovozněn PC a příslušný program, který slouží pro zaznamenávání sledovaných veličin, tj. teploty vzorku, teploty okolí vzorku v peci a elektrického napětí. Nastavení je podobné, jako při nastavení programu pro měření plynatvornosti. V programu byl nastaven krok záznamu naměřených dat (časový interval) a soubor, do kterého se data následovně zapisovala. Jedná se o ohřev vzorků tepelným šokem, proto musela být

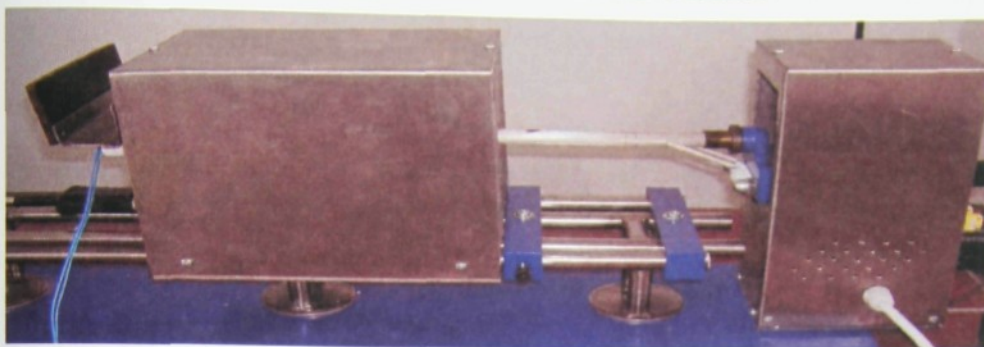
zprovozněna pec, ve které byla nastavena teplota 800 °C nebo 1000 °C. Hodnota teploty v peci byla nastavena pomocí regulátoru teploty.

Výchozí hodnota délky sledovaných vzorků byla měřena před vložením do pece pomocí digitální posuvky (např. posuvka MITUTOYO CD-15). Tyto hodnoty byly vždy zaznamenány do textového souboru prostřednictvím PC. Formát datového výstupu je možné nastavit dle uživatelské potřeby. Pak následovalo vlastní měření dilatace vzorku směsí. Vzorky musí být v kompaktní podobě, oproti měření plynotvornosti, kde to není podmínkou. Vzorek byl uložen do křemenné trubice dilatometru a byla nastavena výchozí poloha snímače dilatace prostřednictvím stavěcího šroubu (vnitřní křemenná tyčinka se musí dotýkat vzorku). Po vložení křemenné trubice se vzorkem do pece následoval přímý ohřev zkušební vzorku, tj. ohřev z teploty pokojové cca 20 °C na teplotu 800 °C nebo 1000 °C. Současně s vložení vzorku do pece byl spuštěn program pro zaznamenávání sledovaných a registrovaných hodnot počítačem, a to hodnota dilatace v závislosti na čase, teplota na povrchu ohřívajícího vzorku a teplota okolí vzorku. S přibývajícím časem zahřívání vzorku se zvyšovaly i teploty na povrchu vzorku a v jeho okolí. Tyto teploty se liší nepatrně, avšak teplota okolí je vždy o něco vyšší než teplota vzorku. Při měření byl sledován okamžik, kdy se teplota povrchu vzorku rovnala teplotě jeho okolí. Tím byla dosažena potřebná teplota vzorku, která činila 800 °C nebo 1000 °C. Po dosažení této teploty byl vypnut program a následně i pec. Následovalo chladnutí a později i vyjmutí vzorku z pece. Měření tepelným šokem na teplotu 1000 °C probíhalo stejně jako předchozí měření, s tím rozdílem, že na regulátoru pece byla nastavena požadovaná teplota ohřevu.

b) Metodika měření dilatací postupným ohřevem je podobná jako v předchozím případě, liší se charakterem ohřevu sledovaného vzorku, v tomto případě je vzorek vložen do pece o pokojové teplotě a postupně je ohříván na teplotu 1000 °C. Tyto experimenty jsou časově náročnější, protože se jedná o postupný ohřev vzorku z pokojové teploty a také vychladnutí pece opět na pokojovou teplotu trvá poměrně velmi dlouho, cca 6 hodin i více, ochlazování pece je dlouhé především z důvodu kvalitně izolovaného prostoru pecní vyzdívky. Nastavení přírůstku teploty se nastavuje přímo na regulátoru pece zařízení.

Na obr. 6-5 je uveden pohled na měřicí zařízení v okamžiku ohřevu vzorku. Na obr. 6-6 je pohled na ustavený vzorek do křemenné trubice po jeho měření dilatace.

Současně je vidět, jak čidlo termočlánku NiCr-Ni se dotýká měřeného vzorku. Na obr. 6-7 je pohled na zborcený vzorek při chladnutí volně na vzduchu.



Obr. 6-5 Pohled na měřicí zařízení v okamžiku ohřevu vzorku, vlevo pec, vpravo je chráněný indukční snímač



Obr. 6-6 Pohled na křemennou trubici dilatometru se vzorkem po ohřevu



Obr. 6-7 Pohled na zborcený vzorek při chladnutí volně na vzduchu

Získání záznamů dilatace - naměřené hodnoty, tj. hodnota dilatace, teplota T_1 (teplota v okolí vzorku) a teplota T_2 (teplota vzorku) jsou během měření zaznamenávány prostřednictvím programu DaqVIEW do předem zhotoveného textového souboru. Teploty se zaznamenávají ve stupních Celsia, avšak dilatace ve voltech. Tento textový soubor je převáděn do Microsoft Excelu[®], v němž probíhá další zpracování výsledků a zhotovení potřebných grafických závislostí, které charakterizují časové průběhy měřených hodnot. Naměřená napětí jsou přepočítávána pomocí kalibrační konstanty na délkovou hodnotu, tj. na mikrometry [μm]. Dilatace je vždy převáděna na procentuální hodnotu, protože vyrobít vzorky naprosto stejných rozměrů bylo nemožné (jejich rozměr se lišil v desetinách až setinách mm) a výsledky nejsou tedy zkresleny nepřesností vzorků.

Z každého měření byly získány hodnoty časů, napětí, teploty na povrchu vzorku a teploty jeho okolí v peci. Dále byly vypočítány hodnoty ΔU , δ a procentuální vyjádření dilatace, vztahy pro výpočet hodnot těchto veličin jsou uvedeny v příloze č. 12.

V tabulce 6-2 je pro ilustraci ukázka vybraných naměřených a vypočítaných hodnot (měření při šokovém charakteru ohřevu směsi ze skupiny experimentů č. I, tj. ostřivo ST 52 PAP a pojivem byl 3 % Novanolu). Vztahy pro výpočet hodnot veličin (ΔU , δ a procentuální vyjádření dilatace) jsou uvedeny v příloze č. 12.

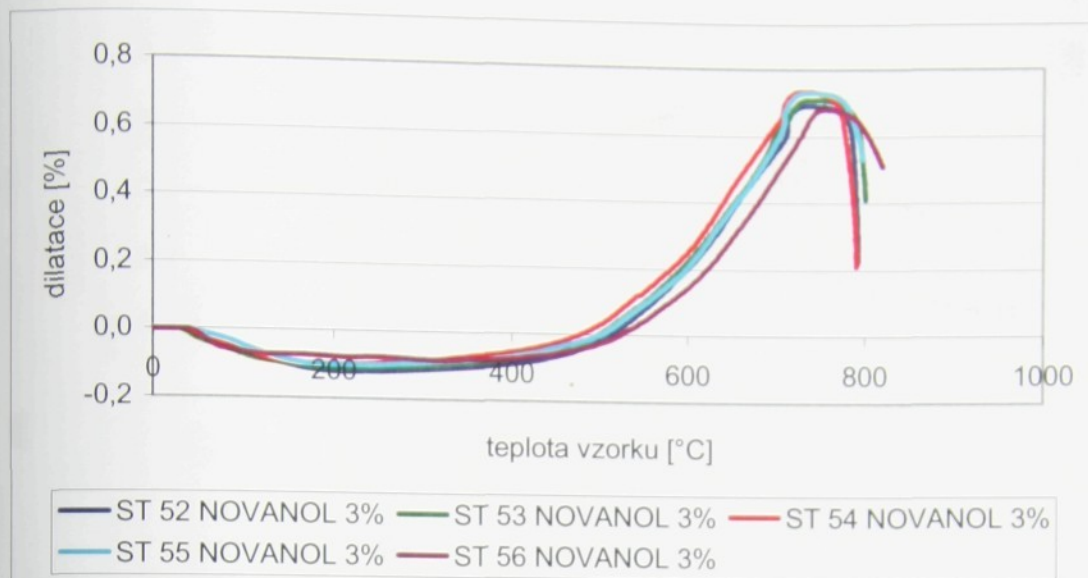
Tabulka 6-2 Ukázka vybraných naměřených a vypočítaných hodnot získaných z jednoho měření dilatačních změn

Měření dilatace směsi (ST 52 PAP a 3% pojiva Novanolu) šokem						
Čas měření [s]	Naměřené hodnoty			Vypočítané hodnoty		
	U [V]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	ΔU [V]	Δ [μm]	% hodnota
0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,5	4,83694	42,20934	29,38450	0,00000	0,00000	0,00000
1	4,83717	42,41492	29,37335	-0,00023	-0,05639	-0,00011
1,5	4,83707	42,67027	29,53297	-0,00013	-0,03257	-0,00006
2	4,83684	44,01321	36,58115	0,00010	0,02382	0,00005
2,5	4,87509	80,88483	74,22105	-0,03815	-9,27443	-0,01839
3	4,97415	188,37600	136,74160	-0,13721	-33,35148	-0,06615
3,5	5,19345	307,11560	198,22880	-0,35651	-86,65751	-0,17187
4	5,19967	417,44100	254,95310	-0,36273	-88,17015	-0,17487
4,5	5,18877	508,22640	307,08610	-0,35184	-85,52163	-0,16962
5	5,17274	581,45730	354,59860	-0,33580	-81,62445	-0,16189
5,5	5,15606	639,17900	397,20050	-0,31912	-77,57000	-0,15385
6	5,13917	683,79720	434,78980	-0,30224	-73,46524	-0,14571
6,5	5,12157	717,96820	467,04240	-0,28463	-69,18546	-0,13722

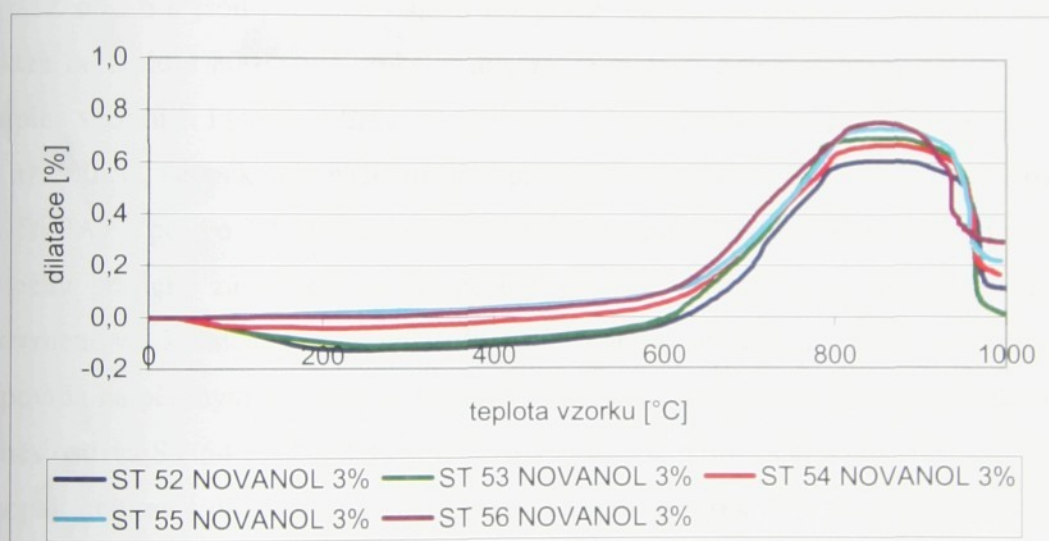
Poznámka: Popis jednotlivých sloupců tabulky čas [s] - daný okamžik záznamu naměřených hodnot a U[V] - naměřená hodnota napětí, která odpovídá změně rozměru vzorku; T₁ [°C] - teplota v okolí vzorku; T₂ [°C] - teplota vzorku.

6.4 Vyhodnocení záznamů měření dilatace

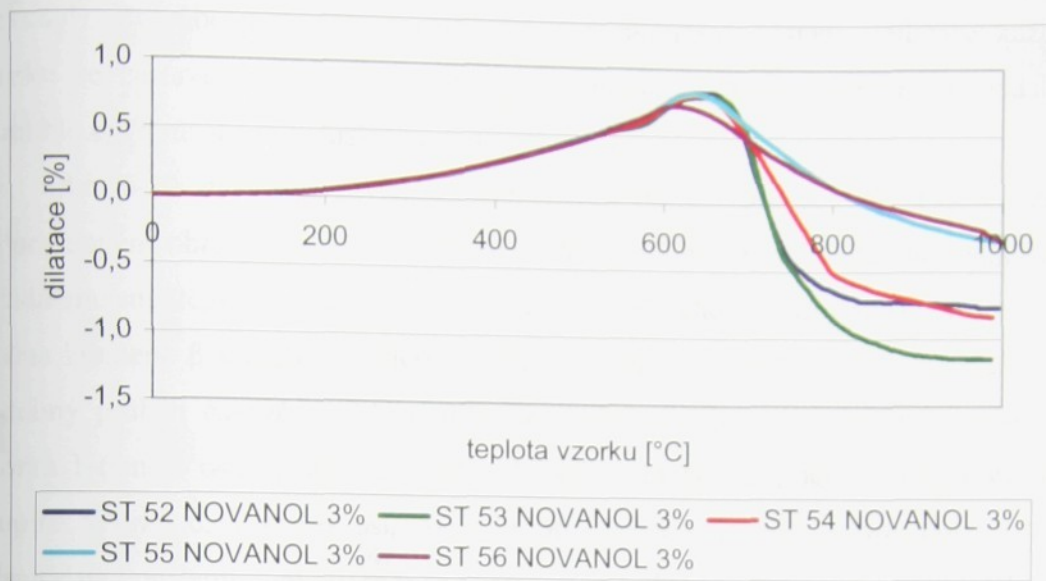
Na základě výše popsané metodiky byly získané grafické závislosti hodnot dilatace na teplotě (ohřev šokem při teplotě 800 °C, 1000 °C a pozvolným ohřevem na 1000 °C) jednotlivých vzorků příslušných skupin (č. I. až č. V), ze kterých byly stanoveny průměrné hodnoty a pro stejné podmínky experimentů zakresleny do příslušných grafických závislostí, viz obr. 6-8 až 6-10. Na obr. 6-11 až 6-13 jsou uvedeny průměrné hodnoty dilatace na čase pro tyto skupiny vzorků (č. I až č. V).



Obr. 6-8 Grafické závislost průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorků sledovaných směsí při ohřevu šokem, 800 °C



Obr. 6-9 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorků sledovaných směsí při jejich ohřevu šokem, teplota 1000 °C



Obr. 6-10 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorků sledovaných směsí při postupném ohřevu na teplotu 1000 °C

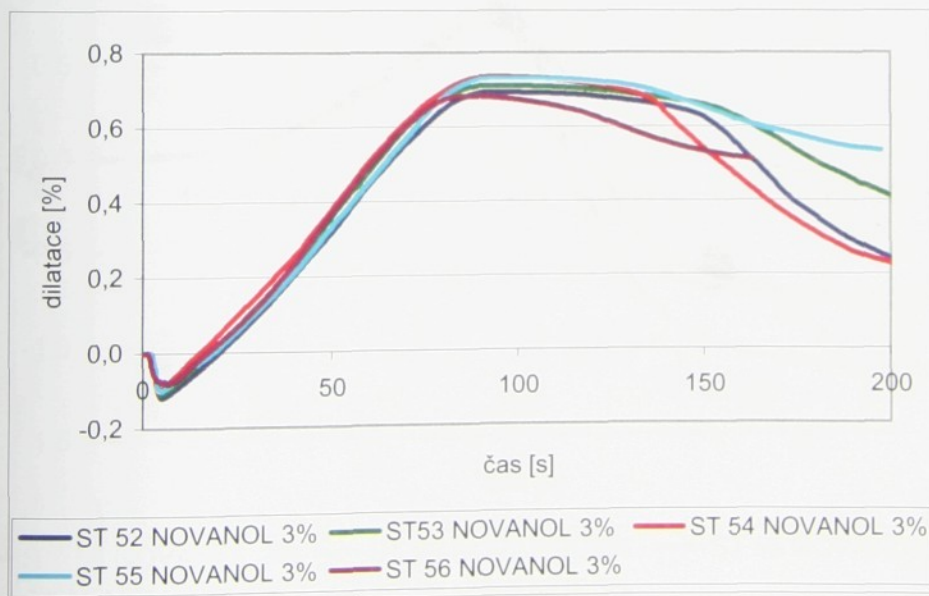
Z obr. 6-8 jsou patrné závislosti průměrné dilatace na teplotě vzorku při ohřevu šokem na teplotu 800 °C. Z průběhů dilatací je zřejmé, že největší smrštění vykazuje skupina vzorků č. I (směs ostříva ST 52 PAP a 3 % pojiva Novanol) a to mezi teplotami 50 až 500 °C, naopak nejmenší smrštění proběhlo u skupiny vzorků č. V (směs ostříva ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol) ve stejném teplotním rozmezí. Dále je patrná změna průběhu grafické závislosti, začíná postupný nárůst dilatace a to důsledkem změny β křemene v α křemen. Tato přeměna by měla probíhat při teplotě 573 °C, což přibližně odpovídá naměřeným průběhům. Největší dilatace byla dosažena u skupiny vzorků III (směs ostříva ST 54 PAP a 3 % pojiva Novanol) a to v rozmezí teplot 700 až 750 °C. Naopak nejmenší dilatace byla naměřena u skupiny vzorků č. V (směs ostříva ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol) ve stejném rozmezí teplot.

Obr. 6-9 ukazuje závislost průměrné dilatace na teplotě vzorku při šokovém ohřevu na teplotě 1000 °C. Největší smrštění je u skupiny vzorků I (směs ostříva ST 52 PAP a pojivo 3 % Novanol), naopak nejmenší smrštění vykazovala skupina vzorků č. III (směs ostříva ST 54 PAP a pojivo 3 % Novanol). Smrštění probíhalo v intervalu teplot 50 až 600 °C. U skupiny vzorků č. IV a č. V nebylo žádné smrštění patrné. Z naměřených průběhů (viz obr. 6-8) je zřejmé, že přeměna β křemene v α křemen je posunuta do oblasti vyšších teplot a to asi o 50 °C. Největší dilatace byla naměřena u skupiny vzorků č. V (směs ostříva ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol), a nejmenší dilataci vykazovala skupina vzorků č. I (směs ostříva ST 52 PAP a pojivo 3 %

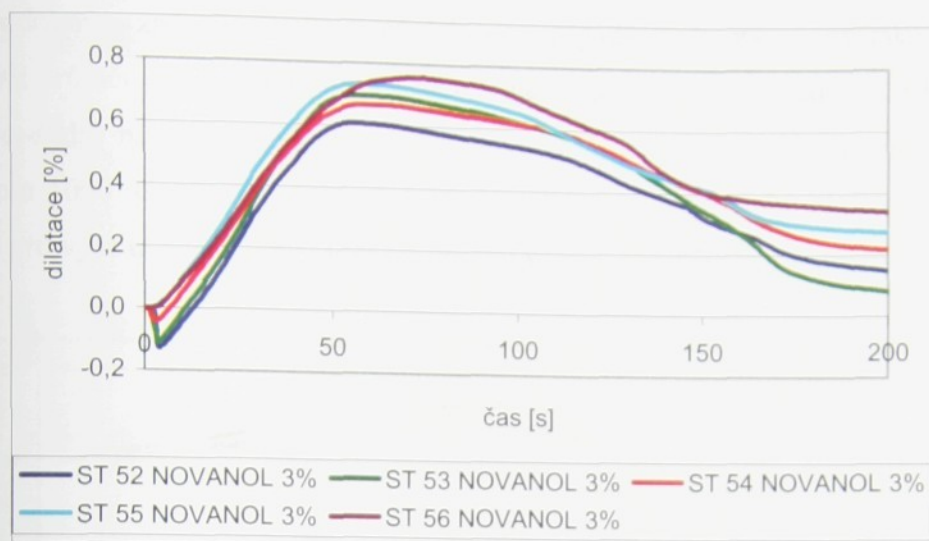
Novanol). Z průběhů je dále patrné neshodné ukončení dilatace. Dilatace každého vzorku se zastavila na různé velikosti konstantního průběhu, lze předpokládat, že to mohlo být způsobeno v důsledku zborcení vzorku.

Obr. 6-10 vykazuje závislost průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorku při postupném ohřevu vzorků na teplotu 1000 °C. U postupného ohřevu nedocházelo k žádnému smrštění. To mohlo být příčinou rovnoměrného ohřevu vzorku. Je zde patrná změna křemene β v křemen α . Křivky všech skupin vzorků (č. I až č. V) mají velmi podobný průběh časové závislosti dilatace. Největší dilatace se projevila u skupiny vzorků I (směsi ostřívo ST 52 PAP a 3 % Novanol) a nejmenší dilataci vykazuje skupina vzorků č. V (směs ostřívo 5 ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol). Ustálení dilatace na konstantní teplotu je u každé směsi rozdílné. Toto by mohlo být důsledkem zborcení vzorku.

Z obr. 6-11 a 6-12 je patrná závislosti průměrných hodnot dilatací na čase při ohřevu vzorků tepelným šokem na teploty 800 °C a 1000 °C. Tyto závislosti vykazují stejné velikosti dilatací. Jejich průběhy se liší, protože jsou závislé na čase. Z těchto dvou závislostí je patrné, že smrštění vzorku se projevuje pouze na malý časový okamžik a to na cca 15 sekund. Ohřev vzorku, u závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při šokovém ohřevu na 800 °C, trval cca 200 sekund a u závislosti průměrné dilatace na čase při šokovém ohřevu na 1000 °C trval přibližně 500 sekund.

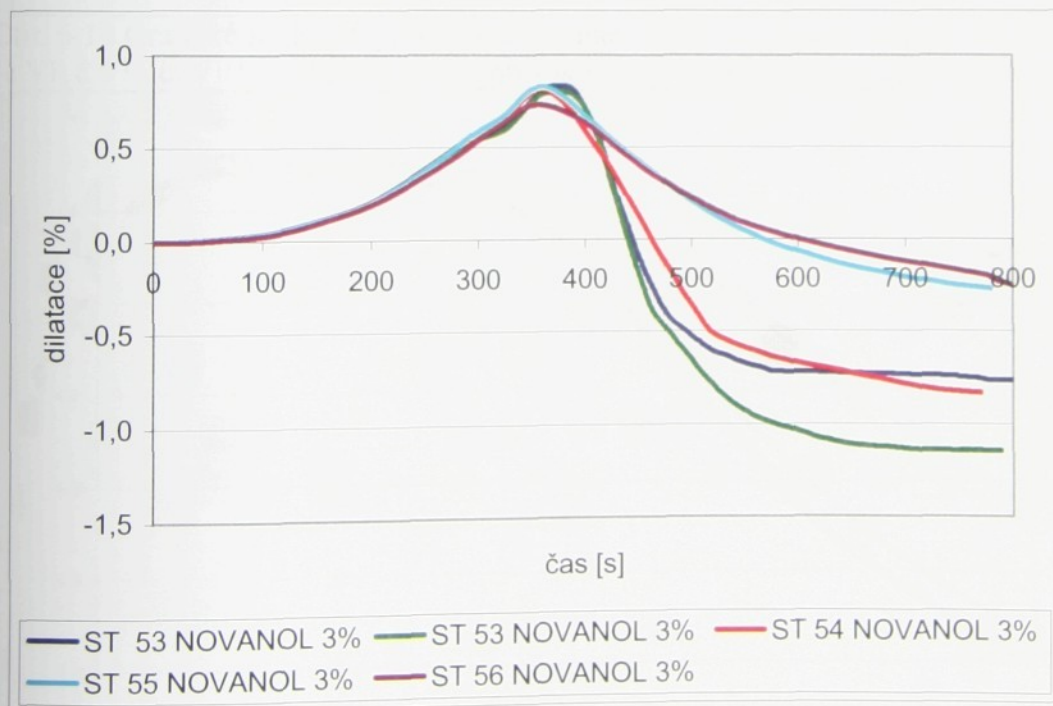


Obr. 6-11 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při ohřevu vzorku teplotním šokem, teplota 800 °C



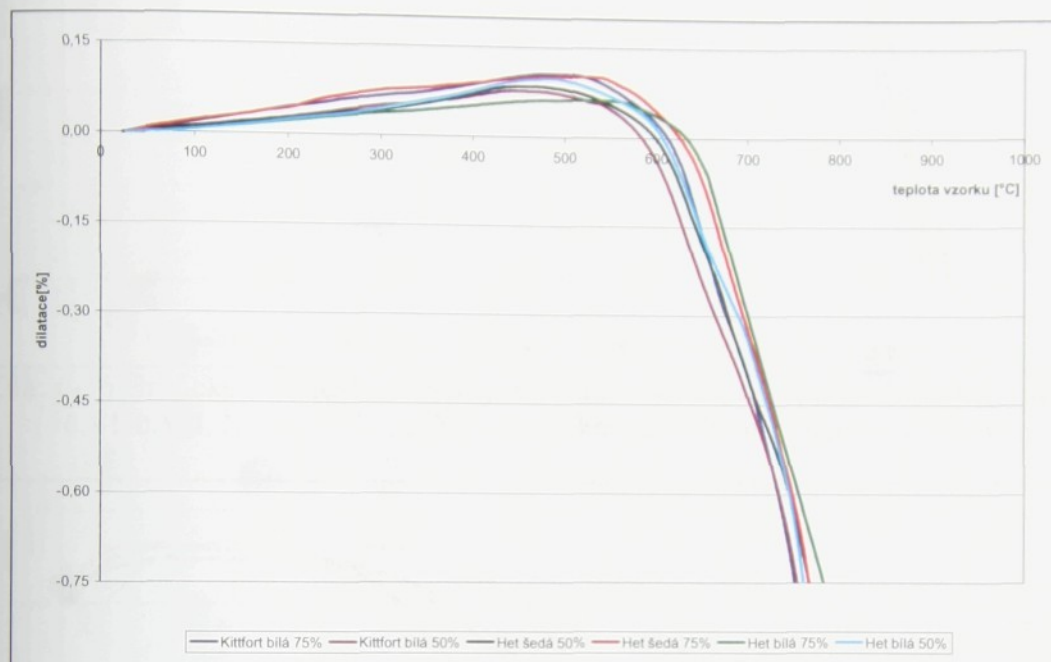
Obr. 6-12 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při ohřevu vzorku tepelným šokem, teplota 1000 °C

Na obr. 6-13 jsou časové závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při postupném ohřevu vzorku na teplotu 1000 °C. Měření těchto závislostí trvalo přibližně 800 sekund. Průběh závislostí opět koresponduje s průběhem závislostí dilatace na teplotě vzorku.

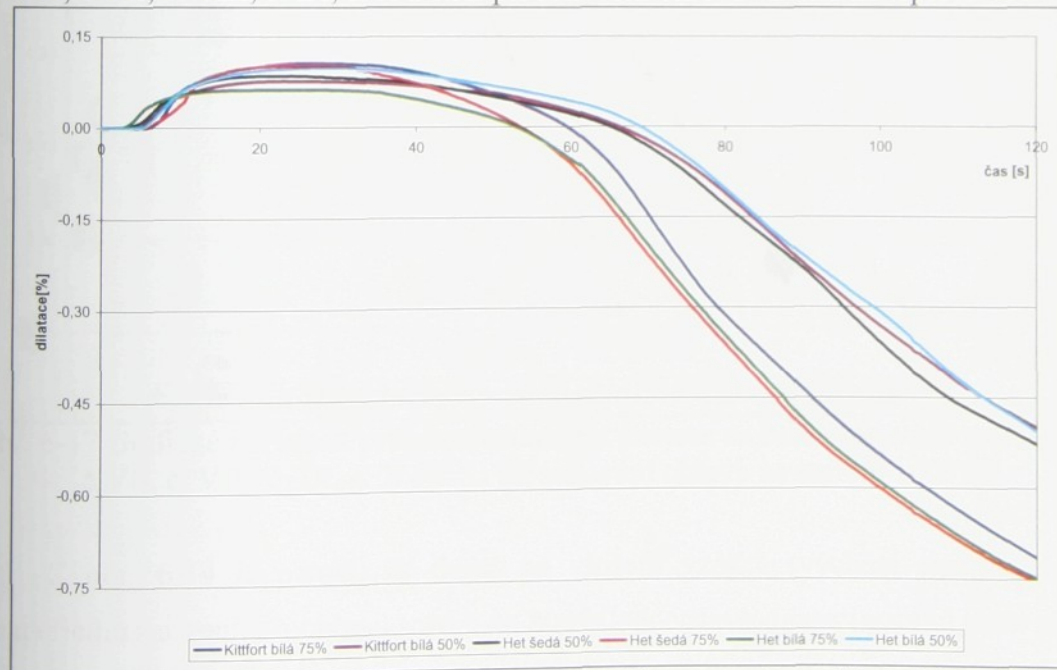


Obr. 6-13 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při postupném ohřevu vzorku na teplotu 1000 °C

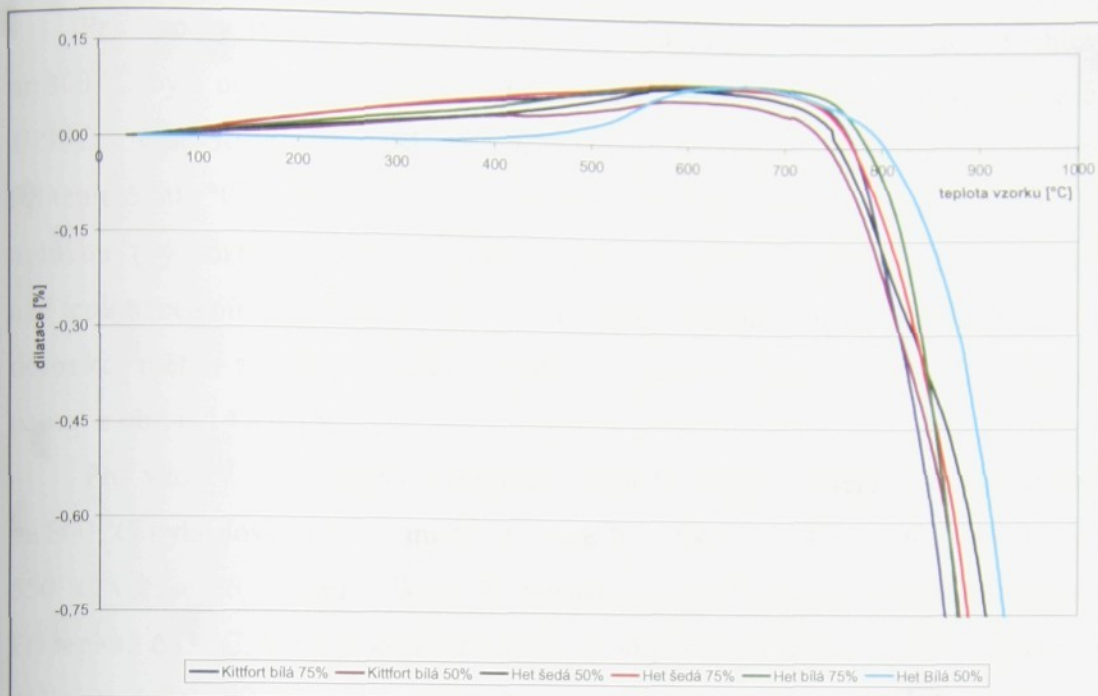
Podobným způsobem jako v předchozím případě, byly stanoveny také grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě sledovaných typů sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá) na teplotě při ohřevu šokem 800 °C a 1000 °C a postupném ohřevu na teplotu 1000 °C, viz obr. 6-14 až 6-16. Na obr. 6-17 je grafické závislosti dilatace na čase pro výše uvedené typy sáder při ohřevu vzorků sáder šokem na teplotu 1000 °C.



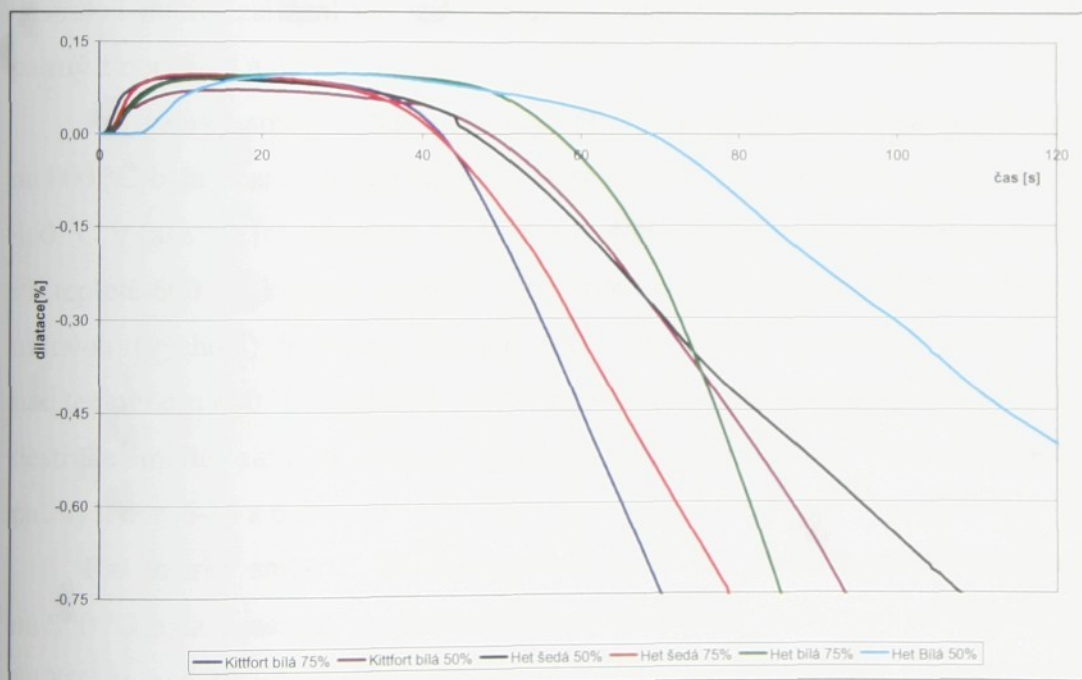
Obr. 6-14 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě sádrových směsí č. VI, č. VII, č. VIII, č. IX, č. X a č. XI při šokovém ohřevu vzorku na teplotu 800 °C



Obr. 6-15 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase sádrových směsí č. VI, č. VII, č. VIII, č. IX, č. X a č. XI při šokovém ohřevu vzorku na teplotu 800 °C



Obr. 6-16 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě sádrových směsí č.VI, č.VII, č. VIII, č. IX, č. X a č.XI šokovém ohřevu na teplotu 1000 °C



Obr. 6-17 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase sádrových směsí č.VI, č.VII, č. VIII, č. IX, č. X a č.XI při šokovém ohřevu na teplotu 1000 °C

Z obr. 6-14 je patrné, že ihned po vložení vzorků (výchozí teplota 26 °C) do měřicího zařízení, při ohřevu šokem na 800 °C, dochází k dilataci vzorků jader směsí (č. VI až č. XI).

Pro vzorky směsí č. VI (Het-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 495 °C v čase 30 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 608 °C, která je dosažena v 70 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-15. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 608 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-14 a 6-15.

Pro vzorky směsí č. VII (Het-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,06 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 550 °C v čase 26 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 633 °C, která je dosažena v 53 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-15. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 633 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-14 a 6-15.

Pro vzorky směsí č. VIII (Het-šedá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,09 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 460 °C v čase 22 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 600 °C, která je dosažena v 65 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-15. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 600 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-14 a 6-15.

Pro vzorky směsí č. IX (Het-šedá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 540 °C v čase 30 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 620 °C, která je dosažena v 50 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-15. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 620 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-14 a 6-15.

Pro vzorky směsí č. X (Kittfort-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,08 % (tj. 0,045 mm) při teplotě vzorku 460 °C v čase 26[s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 580 °C, která je dosažena v 65 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-15. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 580 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-14 a 6-15.

Pro vzorky směsí č. XI (Kittfort-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 495 °C v čase 28 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 612 °C, která je dosažena v 60 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-15. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 612 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-14 a 6-15.

Dále pro měření směsí č. VI až č. XI při teplotě 1000 °C.

Pro vzorky směsí č. VI (Het-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,09 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 650 °C v čase 20 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 805 °C, která je dosažena v 70 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-17. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 805 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-16 a 6-17.

Pro vzorky směsí č. VII (Het-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,046 mm) při teplotě vzorku 660 °C v čase 30 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 790 °C, která je dosažena v 60 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-17. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 790 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto

destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-16 a 6-17.

Pro vzorky směsí č. VIII (Het-šedá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,09 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 580 °C v čase 15 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 760 °C, která je dosažena v 50 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-17. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 760 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-16 a 6-17.

Pro vzorky směsí č. IX (Het-šedá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,048 mm) při teplotě vzorku 600 °C v čase 11 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 770 °C, která je dosažena v 42 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-17. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 770 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-16 a 6-17.

Pro vzorky směsí č. X (Kittfort-bílá 50%/50%) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,07 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 584 °C v čase 14 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 746 °C, která je dosažena v 50 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-17. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 746 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-16 a 6-17.

Pro vzorky směsí č. XI (Kittfort-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,09 % (tj. 0,048 mm) při teplotě vzorku 630 °C v čase 14 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 770 °C, která je dosažena v 42 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu, viz obr. 6-17. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 770 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto

destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace. Také tento pokles je patrný z obr. 6-16 a 6-17.

V příloze č. 27 jsou uvedeny souhrnné grafické závislosti, které byly zkonstruovány na základě vyhodnocených výsledků dilatace směsí.

6.5 Výpočet hodnot součinitele teplotní dilatace

Součástí vyhodnocení získaných výsledků měření dilatací vybraných typů směsí bylo i zjištění hodnot jejich součinitele teplotní roztažnosti v různých teplotních intervalech. Hodnoty tohoto součinitele byly vypočítány dle vztahu:

$$\alpha = \frac{\delta}{l_0(T - T_0)}, \quad (6.1)$$

kde značí: α - součinitele teplotní roztažnosti;

δ - dilataci vzorku po ohřevu;

l_0 - počáteční délku vzorku;

T - teplotu při dané dilataci;

T_0 - předchozí teplotu intervalu.

Ukázka výpočtu součinitele teplotní dilatace je na základě zjištěných hodnot dilatace na teplotě u směsi ST 52 PAP 3 % NOVANOLU při šokovém charakteru ohřevu na teplotu 800 °C. V tabulce 6-3 jsou zaznamenány hodnoty teploty příslušného vzorku a jim odpovídající hodnoty dilatace a hodnoty součinitele teplotní roztažnosti α [K⁻¹].

Tabulka 6-3 Hodnoty teplot T a dilatace a k vypočítané příslušné hodnoty součinitele teplotní roztažnosti, ST 52 PAP 3 % NOVANOLU (ohřev šokem na teplotu 800 °C)

Teplota T [°C]	Hodnota dilatace δ [μm]	Absolutní hodnota dilatace δ [μm]	Hodnota dilatace [mm]	Vypočítaná hodnota součinitele teplotní dilatace α [K ⁻¹]
30,76782	-30,18094	30,18094	0,030181	$9,1 \cdot 10^{-6}$
96,32027	-54,70185	54,70185	0,054702	$9,8 \cdot 10^{-6}$
207,53350	-54,76062	54,76062	0,054761	$12,6 \cdot 10^{-6}$
293,85296	-45,68614	45,68614	0,045686	$8,5 \cdot 10^{-6}$
401,14642	-15,67355	15,67355	0,015674	$3,1 \cdot 10^{-6}$

V tulkách č.6-4 až č. 6-17 jsou dále uvedeny vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro jednotlivé směsi, resp. skupiny vzorků č. I až č. XI. Součinitel teplotní roztažnosti byl vypočítán z průměrných hodnot naměřených dilatací. Výpočet byl proveden pro teplotní interval od pokojové teploty 20 °C do 100 °C a dále pro interval teplot 100 °C až 200 °C a následovně pro $\Delta T = 100$ °C, tj. $(T-T_0)$ ve vztahu (6.1).

Tabulka 6-4 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. I (ST 52 PAP)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. I. (ST 52 PAP)		
<i>Ohřev šokem na 800 °C</i>	<i>Ohřev šokem na 1000 °C</i>	<i>Postupný ohřev na 1000 °C</i>
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti		
α [K⁻¹]		
9,1.10 ⁻⁶	7,4.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁶
9,8.10 ⁻⁶	18,0.10 ⁻⁶	5,7.10 ⁻⁶
12,6.10 ⁻⁶	10,9.10 ⁻⁶	14,5.10 ⁻⁶
8,5.10 ⁻⁶	11,9.10 ⁻⁶	28,6.10 ⁻⁶
3,1.10 ⁻⁶	8,9.10 ⁻⁶	47,8.10 ⁻⁶
17,3.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻⁶	73,6.10 ⁻⁶
52,9.10 ⁻⁶	19,2.10 ⁻⁶	43,4.10 ⁻⁶
16,4.10 ⁻⁶	58,1.10 ⁻⁶	63,8.10 ⁻⁶
-	60,0.10 ⁻⁶	73,0.10 ⁻⁶
-	10,8.10 ⁻⁶	79,8.10 ⁻⁶

Tabulka 6-5 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. II. (ST 53 PAP)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. II (ST 53 PAP)		
<i>Ohřev šokem na 800 °C</i>	<i>Ohřev šokem na 1000 °C</i>	<i>Postupný ohřev na 1000 °C</i>
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti		
α [K⁻¹]		
10,0.10 ⁻⁶	7,4.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁶
14,9.10 ⁻⁶	13,8.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻⁶
8,7.10 ⁻⁶	9,3.10 ⁻⁶	14,1.10 ⁻⁶
7,1.10 ⁻⁶	9,9.10 ⁻⁶	27,7.10 ⁻⁶
0,2.10 ⁻⁶	6,5.10 ⁻⁶	46,8.10 ⁻⁶
22,2.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁶	69,8.10 ⁻⁶
60,4.10 ⁻⁶	25,4.10 ⁻⁶	50,5.10 ⁻⁶
41,0.10 ⁻⁶	67,2.10 ⁻⁶	84,8.10 ⁻⁶
-	68,0.10 ⁻⁶	112,1.10 ⁻⁶
-	1,0.10 ⁻⁶	133,3.10 ⁻⁶

Tabulka 6-6 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. III. (ST 54 PAP)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. III. (ST 54 PAP)		
<i>Ohřev šokem na 800 °C</i>	<i>Ohřev šokem na 1000 °C</i>	<i>Postupný ohřev na 1000 °C</i>
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti		
α [K⁻¹]		
8,7.10 ⁻⁶	4,3.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻⁶
9,1.10 ⁻⁶	4,7.10 ⁻⁶	5,3.10 ⁻⁶
7,4.10 ⁻⁶	3,0.10 ⁻⁶	14,1.10 ⁻⁶
5,4.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁶	27,6.10 ⁻⁶
3,5.10 ⁻⁶	0,5.10 ⁻⁶	46,9.10 ⁻⁶
25,6.10 ⁻⁶	5,6.10 ⁻⁶	72,1.10 ⁻⁶
63,3.10 ⁻⁶	29,8.10 ⁻⁶	49,2.10 ⁻⁶
23,4.10 ⁻⁶	62,8.10 ⁻⁶	50,4.10 ⁻⁶
-	65,7.10 ⁻⁶	71,3.10 ⁻⁶
-	17,9.10 ⁻⁶	93,9.10 ⁻⁶

Tabulka 6-7 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. IV. (ST 55 PAP)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. IV. (ST 55 PAP)		
<i>Ohřev šokem na 800 °C</i>	<i>Ohřev šokem na 1000 °C</i>	<i>Postupný ohřev na 1000 °C</i>
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti		
α [K⁻¹]		
6,1.10 ⁻⁶	0,9.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁶
8,7.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁶	5,7.10 ⁻⁶
8,0.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻⁶	14,4.10 ⁻⁶
6,9.10 ⁻⁶	3,4.10 ⁻⁶	28,0.10 ⁻⁶
0,2.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻⁶	47,4.10 ⁻⁶
20,6.10 ⁻⁶	10,4.10 ⁻⁶	74,2.10 ⁻⁶
58,2.10 ⁻⁶	30,3.10 ⁻⁶	58,2.10 ⁻⁶
55,2.10 ⁻⁶	67,0.10 ⁻⁶	12,9.10 ⁻⁶
-	71,7.10 ⁻⁶	14,1.10 ⁻⁶
-	22,9.10 ⁻⁶	28,8.10 ⁻⁶

Tabulka 6-8 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. V. (ST 56 PAP)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. V. (ST 56 PAP)		
<i>Ohřev šokem na 800 °C</i>	<i>Ohřev šokem na 1000 °C</i>	<i>Postupný ohřev na 1000 °C</i>
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti		
α [K⁻¹]		
11,2.10 ⁻⁶	0,3.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶
6,5.10 ⁻⁶	0,3.10 ⁻⁶	5,4.10 ⁻⁶
8,9.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁶	14,8.10 ⁻⁶
7,9.10 ⁻⁶	2,9.10 ⁻⁶	28,6.10 ⁻⁶
2,3.10 ⁻⁶	4,9.10 ⁻⁶	46,2.10 ⁻⁶
14,6.10 ⁻⁶	10,0.10 ⁻⁶	72,2.10 ⁻⁶
48,6.10 ⁻⁶	36,0.10 ⁻⁶	48,6.10 ⁻⁶
43,1.10 ⁻⁶	69,0.10 ⁻⁶	12,4.10 ⁻⁶
-	70,9.10 ⁻⁶	7,7.10 ⁻⁶
-	30,4.10 ⁻⁶	27,9.10 ⁻⁶

Tabulka 6-9 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VI
(Het-bílá 50 %/50 %)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VI	
Ohřev šokem na 800 °C	Ohřev šokem na 1000 °C
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti α [K ⁻¹]	
5,1.10 ⁻⁸	9,7.10 ⁻⁶
1,5. 10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵
2,7.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁵
4.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵
2,2.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁵

Tabulka 6-10 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VII
(Het-bílá 75 %/25 %)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VII	
Ohřev šokem na 800 °C	Ohřev šokem na 1000 °C
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti α [K ⁻¹]	
9,6.10 ⁻⁷	9,2.10 ⁻⁷
1,0.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶
2,1.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻⁶
2,3.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁶
1,8.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻⁶

Tabulka 6-11 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VIII
(Het-šedá 50 %/ 50%)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VIII	
Ohřev šokem na 800 °C	Ohřev šokem na 1000 °C
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti α [K ⁻¹]	
1,6.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶
1,6.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶
1,1.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶
2,9.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶
2,1.10 ⁻⁶	9,7.10 ⁻⁷

Tabulka 6-12 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. IX
(Het-šedá 75 %/25 %)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. IX	
Ohřev šokem na 800 °C	Ohřev šokem na 1000 °C
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti α [K ⁻¹]	
2,5.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁶
2,1.10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻⁶
1,8.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁶
2,1.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶
1,3.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁶

Tabulka 6-13 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. X (Kittfort 50 %/50 %)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. X	
Ohřev šokem na 800 °C	Ohřev šokem na 1000 °C
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti α [K ⁻¹]	
1,4.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶
7,9.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁶
2,4.10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻⁶
3,1.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶
1,6.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁶

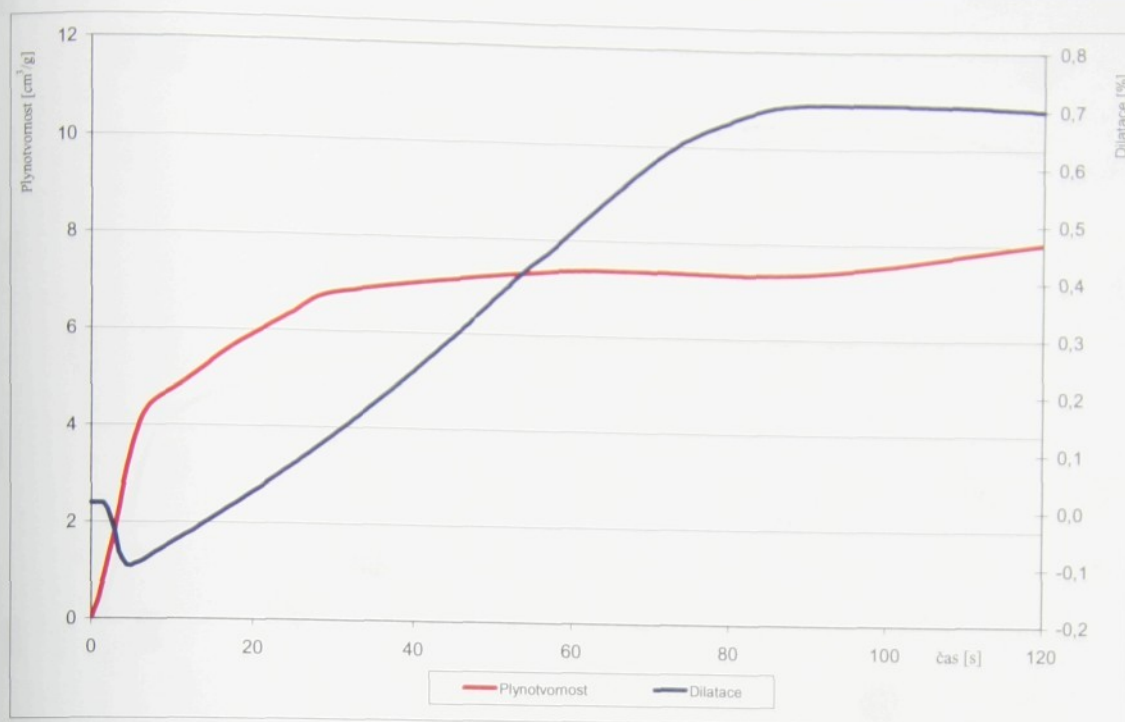
Tabulka 6-14 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. XI (Kittfort 75 %/25 %)

Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. XI	
Ohřev šokem na 800 °C	Ohřev šokem na 1000 °C
Hodnoty vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti α [K ⁻¹]	
3,1.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁶
2,3.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁵
1,8.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁵
2,2.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁵
1,9.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶

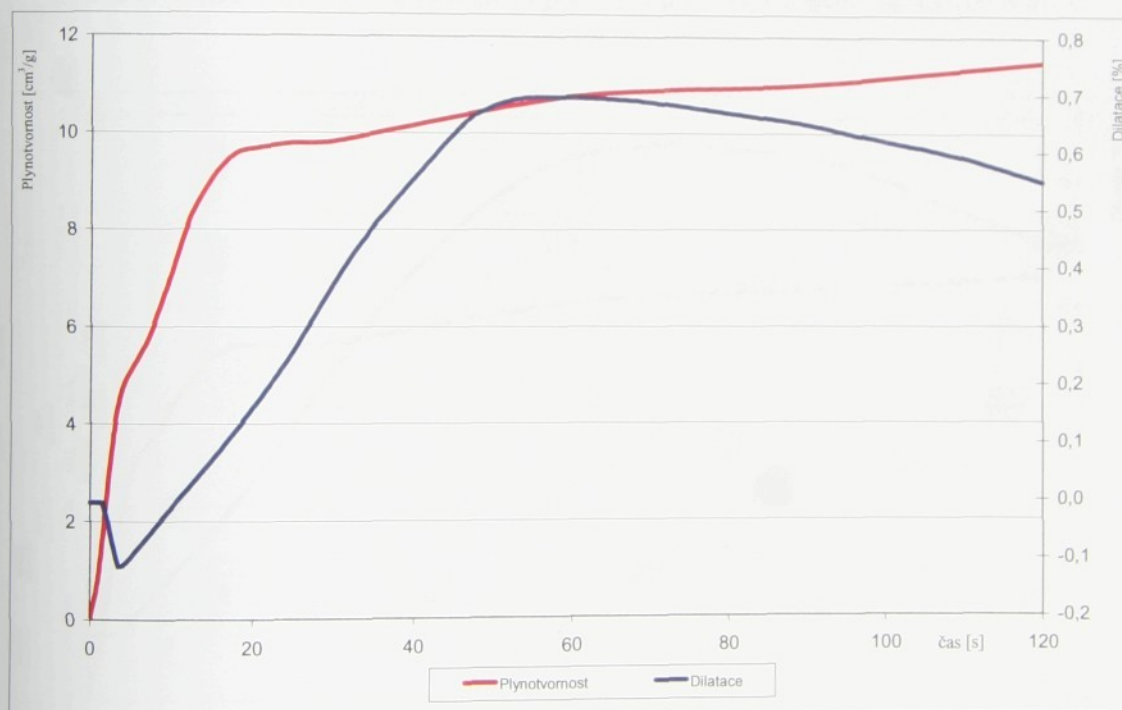
Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti α [K⁻¹] odpovídají naměřeným hodnotám dilatace. Zvyšující se velikost dilatace je závislá na teplotě ohřevu vzorku. S rostoucí velikostí teploty vzorku stoupá i velikost součinitele teplotní roztažnosti α [K⁻¹].

6.6 Sledování souvislostí mezi plynotvorností a dilatací u vybraných slévárenských materiálů

V této kapitole jsou uvedeny grafické závislosti výsledků plynotvornosti a dilatace směsí, u kterých bylo z technických důvodů možné proměřit obě tyto slévárenské vlastnosti.



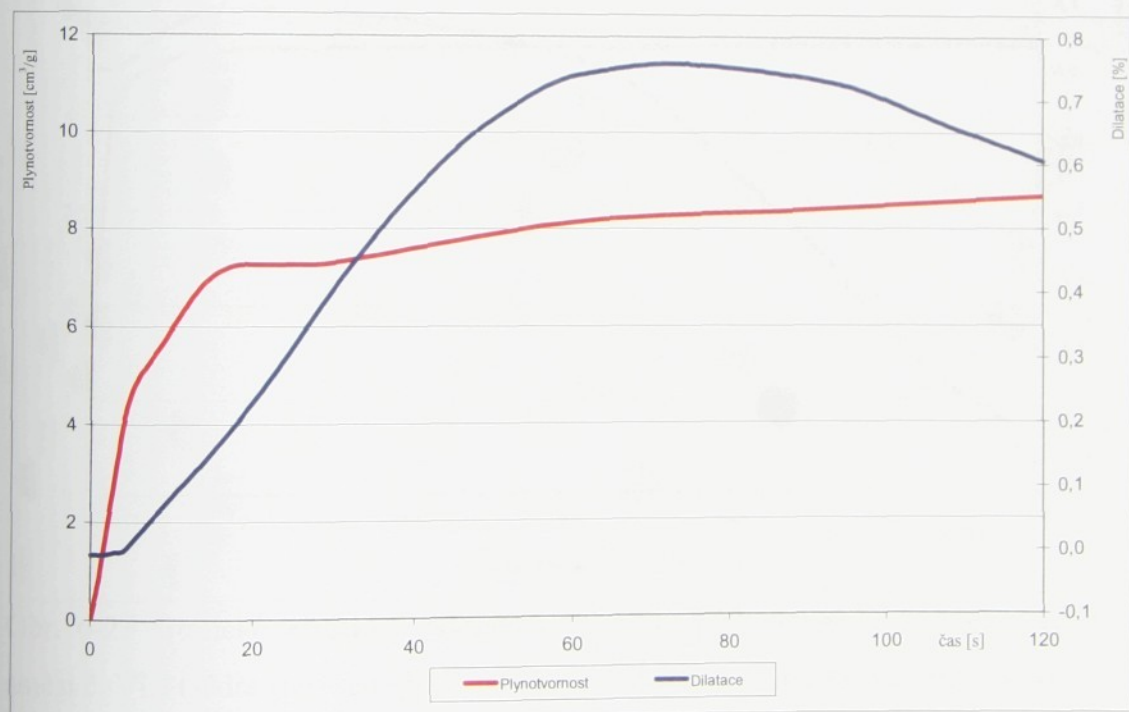
Obr. 6-18 Grafické závislosti průměrných hodnot plynotovnosti a dilatace na čase směsi č. II (ST 53 PAP 3% Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 800 °C



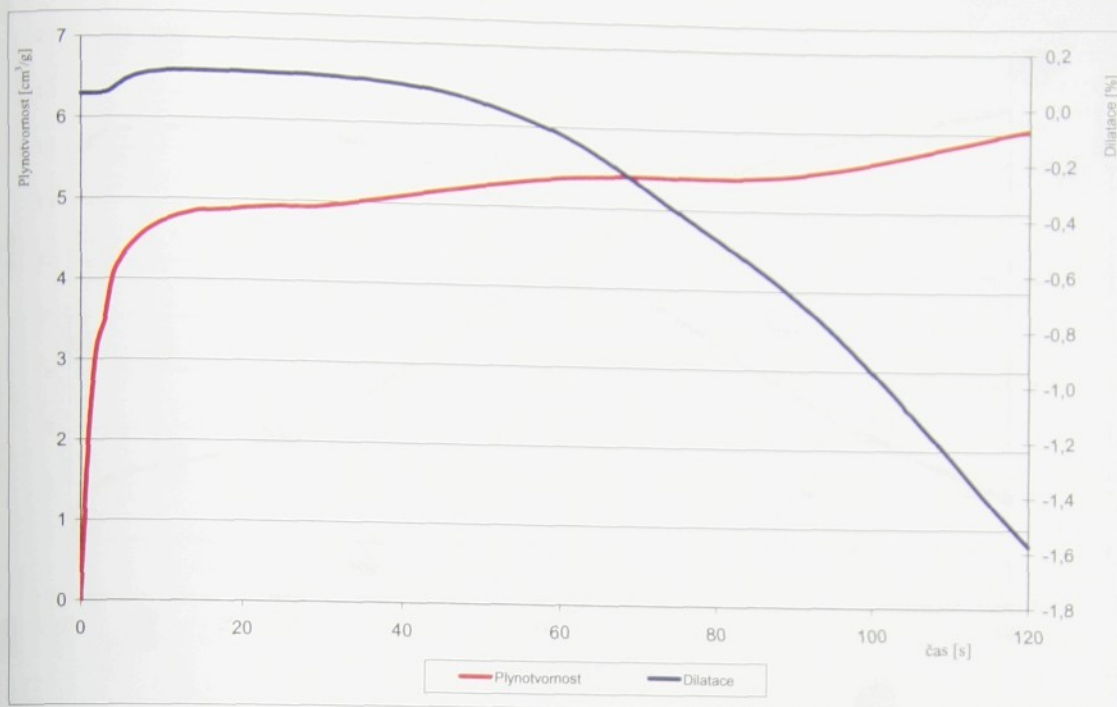
Obr. 6-19 Grafické závislosti průměrných hodnot plynotovnosti a dilatace na čase směsi č. II (ST 53 PAP 3 % Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C



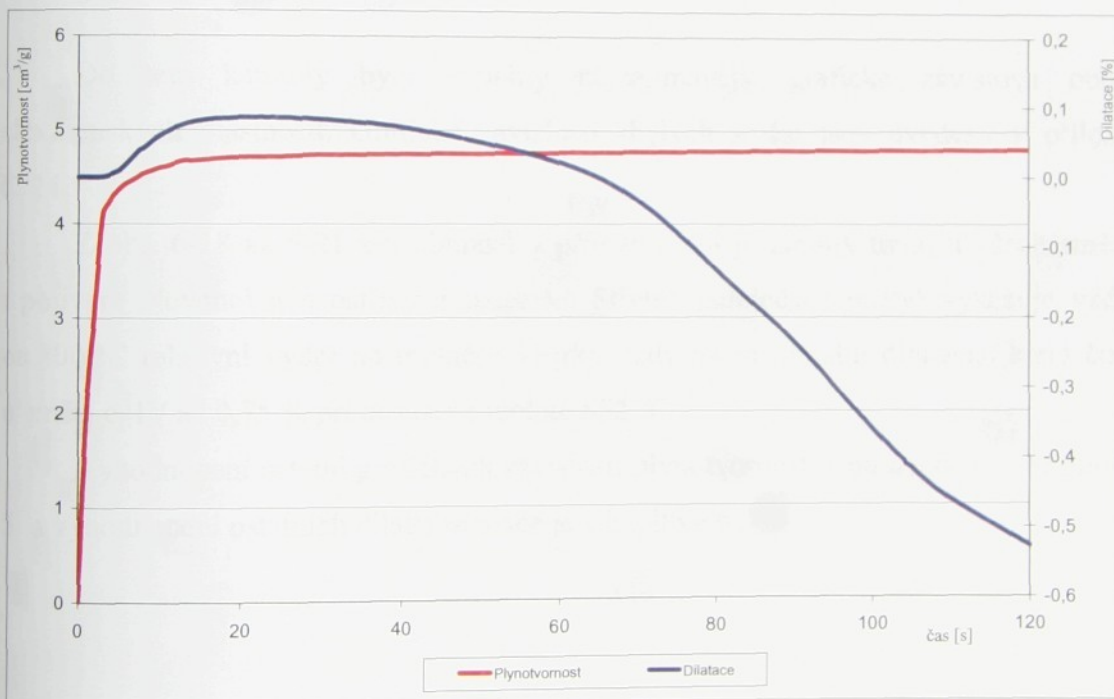
Obr. 6-20 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsi č. V (ST 56 PAP 3% Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 800 °C



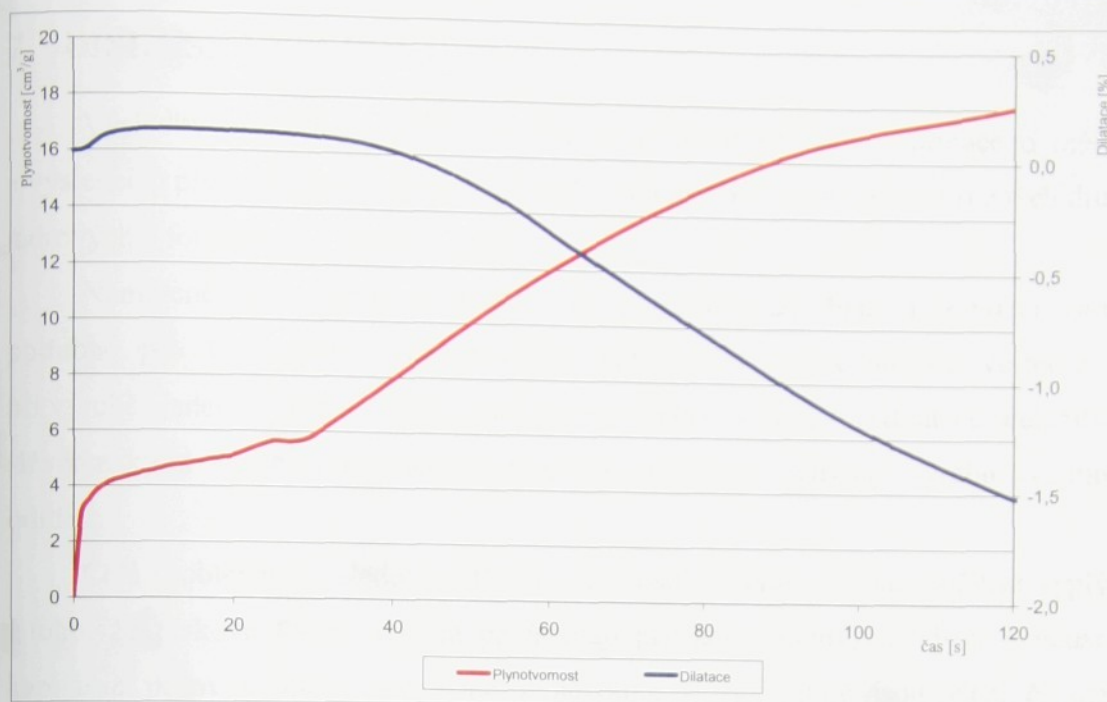
Obr. 6-21 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsi č. V (ST 56 PAP 3 % Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C



Obr. 6-22 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsi č. VI (sádra Het- bílá 50 %/50 %) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C



Obr. 6-23 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsi č. VIII (sádra Het- šedá 50 %/50 %) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 800 °C



Obr. 6-24 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsi č. IX (sádra Het-šedá 75 %/25 %) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C

Do této kapitoly byly vybrány nejzajímavější grafické závislosti obou slévárenských vlastností. Grafické závislosti zbylých směsí jsou uvedeny v příloze č. 24.

Z obr. 6-18 až 6-21 a z obrázků v příloze č. 24 je zřejmý trend u všech směsí s pojivem Novanol a s ostřivy z naleziště Střeleč (střelečské písky) vykazuje vždy na 800 °C relativní výdrž na rozměru vzorku, tedy na maximální dilataci, která činí u směsí č. IV až 0,75 % při dosažené teplotě 852 °C.

Vyhodnocení ostatní grafických závislostí plynovornosti jsou uvedeny v kapitole 5 a vyhodnocení ostatních dilatací dilatace je v kapitole 6.

7. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Výsledky obsažené v této disertační práci přináší dílčí informace o měření a výsledcích plynovornosti a lineárních teplotních dilatacích měřených u různých druhů jádrových a formovacích směsí.

Naměřené hodnoty plynovornosti a teplotních dilatací přináší provozní jistoty, potřebné pro kvalitativní i kvantitativní rozhodování a uvědomělou volbu pojiv při výrobě jader i forem. Tím jsou plynovornost a teplotní dilatace důležitými slévárenskými vlastnostmi směsí a výrazným způsobem ovlivňují výrobu kvalitních odlitků.

Celá problematika sledování těchto vlastností je velmi složitá. Složitost vyplývá z toho, že pískové formy a jádra představují porézní systémy, což jsou v podstatě kapilárně pórovitá tělesa, vyrobená z několika složek, které jsou více, či méně plynovorné nebo vykazují větších, či menších rozměrových změn během zahřívání.

Ve slévárenské praxi formy a jádra obsahují velké množství dalších látek, které doprovázejí např. ostřivo. Tyto látky se při tepelném zatížení rozkládají, čímž přispívají k tvorbě uvolňovaných plynů. Vzniká dehydratace pojiva směsí, tepelná disociace vodní páry, tepelná disociace uvolněných plynů, suchá destilace a spalování organických látek, karbonizace uhlíkových přísad, spalování organických látek, tepelný rozklad minerálů atd.

Co se týká plynovornosti samotných pojiv, plynovornost jílových směsí není tak výrazná jako u pojiv na bázi organických látek (jako jsou např. pryskyřice). Pryskyřice jsou pojivové systémy jádrových směsí a sledování jejich plynovornosti je pro slévárenskou praxi významné, neboť jsou velmi často značně tepelně namáhány tekutým kovem.

1. Pokud se týká metod sledování plynovornosti, je možno konstatovat, že tyto metody uvedené v této práci, jsou spíše orientační. Posuzují pouze, zdali daná formovací, resp. jádrová směs, uvolňuje více či méně plynů při stejných podmínkách.

Zatím nebyla vyvinuta taková metoda měření plynovornosti, která by posuzovala plynovornost komplexně, tj. s ohledem na tvar a velikost dutiny slévárenské formy a jádra, včetně jejího materiálu při odlévání daného odlitku. Do jisté míry se z části tomuto požadavku přibližují metody přímé (provozní), které využívají teplot roztaveného kovu.

I když metody nepřímé (laboratorní) pracují s malým vzorkem směsi, bez přítomnosti taveniny, dostávají většinou přednost před přímými metodami. To je způsobeno také díky tomu, že nároky na zařízení a přípravu vzorku jsou mnohem menší než u provozních měření. Pravděpodobně také proto, že výsledky měření plynovornosti (přímou metodou) nepřinášely očekávané výsledky, a proto začaly být rozvíjeny nepřímé metody. Tepelné zatížení sledovaných vzorků je vyvoláno teplem odporové pece. Těmto metodám je věnována velká pozornost a postupně se začala konstruovat nejrůznější měřicí zařízení tohoto principu.

Plynovorností a konstrukcí těchto zařízení se věnuje již řadu let pozornost i na našem pracovišti KSP TU v Liberci, kde bylo v poslední době zrekonstruováno měřicí zařízení plynovornosti, které zobrazuje nejen maximální hodnotu objemu uvolněného plynu, ale celý časový průběh plynovornosti.

Prováděná kalibrace měřicího zařízení dvěma způsoby (zátěžovou pumpou AMETEK a tepelným rozkladem CaCO_3) a jejich téměř shodné výsledky potvrzují plně dostačující přesnost měřicího zařízení a tím i odpovídající výsledky měření. Díky téměř shodným výsledkům kalibračních konstant z obou těchto metod je zajištěná velká přesnost měření.

Při měření plynovornosti na našem pracovišti jsem dodržoval tyto zásady z důvodu správného měření plynovornosti. Před každým měřením vzorku byla profouknuta křemenná trubička v peci (po odpojení snímače), aby tam nezůstal uvolněný plyn po předchozím měření.

Měření probíhalo v uzavřené místnosti, aby nedocházelo ke změně teploty a tlaku. Snažil jsem se zasouvat vzorek v lodičce z molybdenového plechu a utěsnit ho stále stejným způsobem, aby nedocházelo k úniku plynu, což by výrazně ovlivnilo měření plynovornosti. Vyšší či menší tlak od minulého měření vyvolá nepřesnost ve výpočtech. Tento tlak se při výpočtech uvolněných plynů samozřejmě odečítá.

Po vyjmutí lodičky z molybdenového plechu z pece byl vzorek odstraněn a lodička se nechala vychladnout tak, aby nedošlo po vložení nového vzorku k uvolnění plynu před samotným měřením.

2. Pokud bych se vyjádřil k výsledkům provedených výpočtů uvolněných plynů z nejvíce uplatňovaných reakcí při tepelném zatížení forem, resp. formovacích

a jádrových směsí, je možno konstatovat, že u rovnic, které obsahují kyslík s uhlíkem za vzniku jeho oxidů, vzniká spálením 1 g uhlíku 1,87 [dm³] plynu.

Pokud probíhá reakce mezi uhlíkem a již jeho oxidem, množství vzniklého plynu, ze stejného množství uhlíku, je dvojnásobné. Stejně množství uvolněných plynů vzniká reakcí uhlíku s vodní párou.

Až trojnásobné množství uvolněných plynů vzniká reakcí uhlíku a vodní páry za vzniku oxidu uhličitého.

Též nezanedbatelné množství plynu vzniká rozkladem metanu, z 1 [dm³] metanu vznikne dvojnásobné množství vodíku.

Též větší množství plynů vzniká při reakcích s uhlíkem. Uhlík je také stavebním prvkem organických látek a tím i stavební jednotkou pryskyřičných pojiv.

Pokud sledujeme procentuální podíly z celkového obsahu uvolněných plynů, též je možno konstatovat, že největší podíl uvolněných plynů vzniká destilací organických látek, která činí u skořepinových forem až 90 %.

Pokud se týká mechanismu uvolňování plynů, je možno konstatovat, a to také potvrdily provedené experimenty, že největší rychlost vývinu uvolněných plynů nastává v počátku měření a v počátku odlévání. V tomto případě je důležité, aby tlak plynů uvolněných z formy nebo jádra byl menší, než tlak působící taveniny.

3. Jak je obecně známo, Gibbsova energie je termodynamická stavová funkce, která je mírou průběhu dějů při konstantní teplotě a konstantním tlaku. Z těchto výpočtů lze také stanovit rozkladné teploty nebo teploty přeměn pro průběh reakcí, kdy význam má změna Gibbsovy energie. Tyto výpočty byly uplatněny u reakcí vývinu plynů, které vznikají v důsledku tepelného zatížení forem, resp. formovacích a jádrových směsí. Pokud se týká rozkladných teplot těchto reakcí, které jsou uvedeny v tabulce 4-2, lze tyto hodnoty dát do souvislosti s výší teploty formy při odlévání, resp. s tuhnutím odlitku z oceli na odlitky nebo z litiny. Lze předpokládat, že tato teplota činí cca 0,97x $T_{\text{lití}}$ a pak proběhnou rovnice č. 3 až č. 9, viz tabulka 4-2. Spalování organických látek obsažených ve formovacích a jádrových směsí může probíhat za přítomnosti oxidovadel, kterým je nejčastěji kyslík ze vzduchu (jež je uzavřen v pórech směsi), dále vodní pára nebo oxid uhličitý. Významné jsou reakce oxidace tuhého uhlíku za vzniku CO₂ nebo CO. Dokonalé spalování uhlíku za vzniku CO₂ je možné jedině při zajištění dostatečného přístupu vzduchu do oblasti možné reakce. Závislost Gibbsovy energie

na teplotě reakce $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ vykazuje přímku, která je rovnoběžná s osou x , a na ose y vytíná hodnotu $-393\,777\text{ [J]}$, z pohledu fyzikální chemie jde o reakci exotermickou.

4. Pokud se týká mechanismu uvolňování plynů, je možné konstatovat, že nejvyšší rychlost vývinu uvolněných plynů nastává hned na počátku měření a tedy i na začátku odlévání. Proto je v tomto případě velice důležité, aby tlak uvolněných plynů byl menší, než tlak působící taveniny.

Sledování plynotvornosti je poměrně složitá záležitost, jelikož např. piskové formy mají velmi pórovitou strukturu a skládají se z několika složek, přičemž každá z nich má větší či menší schopnost uvolňovat plyny.

Tyto složky zapříčiňují, že při zvyšování teploty nastává vypařování volné vody a jiných kapalných látek, tepelné roztažnosti vzduchu v dutině formy, spalování organických látek a uhlíkových přísad, tepelný rozklad minerálů a uhlíčitanů.

Hlavní složkou, která má velký vliv na plynotvornost jsou pojiva. Největší plynotvornost vykazují organická pojiva (pryskyřice) a nejmenší plynotvornost mají pojiva na bázi vodního skla. Nevýhodou pojiv na bázi vodního skla je příliš velká zbytková pevnost.

Z grafických závislostí plynotvornosti na čase získaných měření plynotvornosti je patrné, že největší vývin plynů je na počátku měření, poté vývin plynů narůstá jen pozvolna a ke konci limituje k maximální hodnotě plynotvornosti. Vzájemným porovnáním jednotlivých směsí je možné říci, která ze zkoušených směsí má největší a která nejmenší plynotvornost. Avšak jako určitý nedostatek je, že není možno uvést přesné chemické složení a původ pojiva nebo směsi. Přesto získané výsledky plynotvornosti lze pokládat i tak za významné.

Výsledky plynotvornosti **I. etapy experimentů**, stanovené jak na základě měření plynotvornosti komplexních směsí, tak jednotlivých velikostních frakcí, potvrzují nižší hodnoty u směsí s vodním sklem, které je anorganického původu. Směsi s vodním sklem by byly z tohoto pohledu pro výrobu jader příznivější, avšak k jejich menší použitelnosti přispívá velká zbytková pevnost po odlití. Vodní sklo, používané v této práci je označováno obchodním názvem Dorsil V.

Při posuzování plynotvornosti komplexních směsí v porovnání s jejich velikostními frakcemi u směsí č. 1 až č. 6 z I. etapy měření plynotvornosti vyšel najevo

předpoklad, že menší frakce, které ve stejném objemu mají větší celkový povrch, vykazují větší plynovornost. To je způsobeno pravděpodobně tím, že ostřívo je díky většímu povrchu obaleno větším množstvím pojiva, které se hlavním dílem podílí na plynovornosti směsi.

U směsi č. 2 s označením 15 947, která při teplotě 1000 °C vykazovala nejvyšší hodnoty plynovornosti této I. etapy měření, činily hodnoty plynovornosti na jednotlivých měřených frakcích velké rozdíly, což potvrzuje náš předpoklad. Hodnota komplexní směsi č. 2 při 1000 °C je 14,9 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,1 mm je to až 19,07 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,15 mm 13,8 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,3 mm 10,8 [cm³.g⁻¹] a na velikostní frakci 0,4 mm 9,06 [cm³.g⁻¹]. Při porovnání plynovornosti jednotlivých frakcí, sledovaných směsí, lze konstatovat, že komplexní směsi vykazuje též velkou plynovornost. Tím je možné předpokládat, že jde o pojiva na bázi organického původu.

Též vyšší hodnoty plynovornosti, z I. etapy experimentů, vykazovala vytvrzená jádra - směs č. 8 Novanol, (na bázi pryskyřice), což lze z teoretického předpokladu očekávat. Hodnoty plynovornosti této směsi činily ve 120 [s] po zahřívání při teplotě 800 °C 6,76 [cm³.g⁻¹], při 1000 °C 11,2 [cm³.g⁻¹] a při 1200 °C 17 [cm³.g⁻¹]. Zahřátí této směsi na teplotu 1200 °C vykazuje 150 % nárůst hodnoty plynovornosti proti hodnotě při teplotě 800 °C.

Naopak zjištěné hodnoty plynovornosti, vytvrzených jader s pojivem Dorsil V, (směs. č. 11) byly nižší, činily ve 120 [s] po zahřívání při teplotě 800 °C 3,06 [cm³.g⁻¹], při 1000 °C 2,55 [cm³.g⁻¹] a při 1200 °C 2,48 [cm³.g⁻¹], avšak proti teoretickému předpokladu vykazovaly opačný trend. To lze vysvětlit pouze tím, že pravděpodobně nedošlo k rozkladu některých složek směsi, které se rozkládají za jiných podmínek. Hodnoty plynovornosti směsi č. 7 (vytvrzená jádra označovaná - CT Ostašov) jsou ještě nižší a vykazují v časovém okamžiku 120 [s] po zahřátí při teplotě 800 °C 2,13 [cm³.g⁻¹], při 1000 °C 2,23 [cm³.g⁻¹] a při 1200 °C 1,73 [cm³.g⁻¹]. Tato jádrová směs je z hlediska plynovornosti velmi příznivá a opodstatňuje nižší hodnoty plynovornosti anorganických pojiv.

Při porovnání všech měřených směsí č.1 až č.11, dle tabulky 5-1 z I. etapy měření, při teplotě 1000 °C bylo zjištěno, že nejvyšší hodnoty jednoznačně vykazuje sypká směs č. 2 s označením 15 947 s hodnotou 14,9 [cm³.g⁻¹]. Naopak nejmenší plynovornost, dle

měření, vykazovala směs č.7 - CT Ostašov (již vytvrzené jádro) s hodnotou $2,23 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$.

V této souvislosti je nutno upozornit, že směsi č. 1 až č. 6 použité pro měření plynovornosti byly získány od firem Hüttenes-Albertus a Sand team. Tyto firmy si nepřejí zveřejňovat přesné složení směsí, především typ pojiva. Tím, bohužel, lze jen konstatovat, větší, či menší hodnotu plynovornosti dané směsi. A nelze posoudit plynovornost v závislosti na druhu pojiva popř. nějaké plynovorné složky.

Výsledky plynovornosti **II. etapy měření**, uvedené v příloze č. 19, potvrzují, že směsi typu ST vykazovaly rozdíly v plynovornosti při stejných teplotách cca o 30 %. Maximální plynovornost vykazuje směs č. 15 při teplotě 1200°C , která je $17,15 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, minimální směs č. 16 při teplotě 800°C , která činí $6,15 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Byly potvrzeny teoretické předpoklady, že nejvyšší hodnota plynovornosti by měla být při nejvyšší teplotě. Nejnižší plynovornost při teplotě 1000°C vykazuje směs č. 16. U směsi č. 12 byla podle teoretických předpokladů naměřena plynovornost nejnižší při teplotě 800°C , která činila $6,89 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a nejvyšší při teplotě 1200°C $15,72 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Při teplotě 1000°C plynovornost vykazovala hodnotu $10,98 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. U směsi č. 13 byla nejnižší plynovornost při teplotě 800°C , která činila $8,04 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a nejvyšší při teplotě 1200°C $15,06 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Při teplotě 1000°C plynovornost vykazovala hodnotu $11,50 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Směs č. 14 vykazovala při teplotě 800°C též nejnižší plynovornost $7,041 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a nejvyšší při teplotě 1200°C $15,14 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Při teplotě 1000°C plynovornost činila $10,45 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. U směsi č. 15 byla při teplotě 800°C plynovornost $7,34 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ a při teplotě 1000°C $10,36 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Jak již bylo uvedeno, tato směs vykazovala nejvyšší hodnotu plynovornosti při teplotě 1200°C . Směs č. 16, naopak tato směs vykazovala nejnižší hodnotu plynovornosti při teplotě 800°C , při teplotě 1000°C plynovornost činila $8,69 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. A při teplotě 1200°C $13,66 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$.

Mezi výše uvedenými hodnotami plynovornosti se pohybovaly hodnoty směsi č. 17. Při teplotě 800°C plynovornost činila $6,96 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$, při teplotě 1000°C $11,07 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. A při teplotě 1200°C $13,66 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$. Z uvedených hodnot je zřejmé, že nejpriznivější výsledky II. etapy měření plynovornosti jsou u směsi č. 16 (ST 56 PAP).

Hodnoty plynovornosti těchto směsí jsou poměrně vyrovnané a potvrzují, že pojiva Novanol a Ecolotec jsou organického původu. Jejich výsledné hodnoty se pohybují cca $10 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$.

Výsledky plynovornosti **III. etapy experimentů**. Z průměrné hodnoty plynovornosti vzorků směsí č. 18 a č. 19 je zřejmé, že nejvyšší hodnota plynovornosti je u směsi č. 19, (vzorek jádrové směsi s nátěrem) ohříván na teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, hodnoty plynovornosti činí $16,06 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$, nejnižší průměrnou hodnotu plynovornosti vykazují vzorky z této směsi ohřáté na teplotu $800 \text{ }^\circ\text{C}$, která činí $4,30 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$. Hodnota plynovornosti u směsi č. 18 (vzorek jádrové směsi bez nátěru) při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ činila $4,64 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$, rozdíl obou hodnot je nepatrný, činí 8 %. Hodnota plynovornosti směsi č. 18 (vzorek bez nátěru) na teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazovala $10,34 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$, to je o 55 % méně proti plynovornosti směsi č. 19 na téže teplotě. Uvedené hodnoty plynovornosti při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ u vzorků jsou pro jádrovou směs dosti vysoké, avšak odpovídající pro pryskyřičná pojiva. V této souvislosti je třeba uvést, že nátěr je tvořen pryskyřicí Askuran, která je organického původu a přispívají k vyšší plynovornosti.

Směsi č. 20 až 29, které z technických důvodů byly ohřívány pouze při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (použité slitiny mědi pro odlévání nezpůsobí vyšší teplotu formovací a jádrové směsi). Nejvyšší plynovornost při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ byla naměřena u směsi č. 23 (jádrová směs PCL I, pryskyřice) označovaná Pc-L1, která vykazovala $28,83 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$. Jádrová směs č. 24 (PCL II, pryskyřice) označovaná Pc-L2, také vykazovala plynovornost dosti vysokou, $27,60 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$ a jádrová směs č. 25 (PCL III, pryskyřice) označovaná Pc-L3 vykazovala plynovornost $23,47 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$. U vzorků směsí č. 20 a č. 21 plynovornost nepřesahuje hodnotu $14,00 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$.

Nejvyšší plynovornost vykazuje vzorek č. 27 (výplňová směs) $51,37 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$, dále vzorek č. 29 (modelová směs surová), hodnota plynovornosti činila $46,95 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$ a nepatrně nižší hodnota byla zjištěna u směsi č. 28 (modelová směs vyčištěná).

Plynovornost směsi č. 30 byla opět sledovaná při všech teplotách ($800 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Jedná se o směs jádrovou na bázi pryskyřice, která při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazovala plynovornost $9,51 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$, při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ $17,90 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$ a při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ $32,09 \text{ [cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$. Rostoucí plynovornost s vyšší teplotou ohřevu je v souladu s teoretickými předpoklady.

Získané výsledky plynovornosti potvrzují teoretické předpoklady, že nejvyšší plynovornost vykazují směsi pojené organickými pojivy, mezi která se řadí především pryskyřice.

Výsledky plynovornosti **IV. etapy experimentů** představují plynovornost různých typů sáder zahříváných na teplotu 800 °C a 1000 °C. Vzorky sáder, které byly vyhodnocovány nalézají uplatnění při výrobě sádrových forem. Pro jejich výrobu je také důležitá doba tuhnutí sádry, která souvisí s množstvím rozdělovací vody, která současně přispívá k plynovornosti. Tak např. při výrobě sádrových vzorků vykazovala sádra HET-šedá nejkratší dobu tuhnutí, kdy po smíchání sádry s vodou již po pár minutách začala tuhnout. Sádra HET-bílá a Kittfort vykazovaly přibližně stejnou dobu tuhnutí.

Pokud se jedná o hodnoty plynovornosti při teplotě 800 °C, nejvyšší plynovornost vykazovala sádra (Het-šedá) označená jako směs č. 33, která činila 8,49 [cm³.g⁻¹], nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 32 (sádra Het-bílá) 5,84 [cm³.g⁻¹], plynovornost směsi č. 31 (sádra Kittfort) 6,81 [cm³.g⁻¹]. Analogické hodnoty plynovornosti těchto sáder byly zjištěny i při teplotě 1000 °C. Nejvyšší vykazovala sádra Het-šedá (označená jako směs č. 33), která činila 19,61 [cm³.g⁻¹], nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 32 (sádra Het-bílá) 10,83 [cm³.g⁻¹], plynovornost směsi č. 31 (sádra Kittfort) 12,10 [cm³.g⁻¹]. Tyto hodnoty plynovornosti sáder jsou proti jejich hodnotám při teplotě 800 °C cca dvojnásobné.

Hodnoty plynovornosti kompaktních vzorků sáder (směsi č. 34, 35, 36), které byly vyrobeny smícháním 50 hmot. % příslušné sádry a 50 hmot. % vody (označení 50/50) a zahřívány na teplotu 800 °C a na 1000 °C. Při teplotě 800 °C vykazovaly následující hodnoty plynovornosti. Nejvyšší plynovornost vykazovala směs č. 36 (50 % Het-šedá a 50 % voda), která činila 4,81 [cm³.g⁻¹], nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 34 (50 % Kittfort a 50 % voda) 3,17 [cm³.g⁻¹], plynovornost směsi č. 35 (50 % Het-bílá a 50 % voda) 4,56 [cm³.g⁻¹]. Podle předpokladu, při teplotě 1000 °C, tyto směsi vykazovaly vyšší hodnoty plynovornosti. Nejvyšší plynovornost byla naměřena u směsi č. 36 (50% Het-šedá a 50 % voda), která činila 8,82 [cm³.g⁻¹], nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 34 (50 % Kittfort a 50 % voda) 5,38 [cm³.g⁻¹], u směsi č. 35 (50 % Het-bílá a 50 % voda) plynovornost 6,05 [cm³.g⁻¹].

Hodnoty plynovornosti kompaktních vzorků sáder, (směsi č. 37, 38, 39), které byly vyrobeny smícháním 75 hmot. % příslušné sádry a 25 hmot. % vody (označení

75/25) a zahřívány na teplotu 800 °C a na 1000 °C. Při teplotě 800 °C Nejvyšší plynotvornost byla naměřena u směsi č. 38 (75 % Het-bílá a 25 % voda), která činila 5,34 [cm³.g⁻¹], nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 37 (75 % Kittfort a 25 % voda) 4,96 [cm³.g⁻¹], u směsi č. 39 (50 % Het-šedá a 25 % voda) plynotvornou činila 5,24 [cm³.g⁻¹]. Při této teplotě výsledky se u jednotlivých typů vzorků liší o cca 7 %. Při teplotě 1000 °C byly i podle předpokladů zjištěny hodnoty plynotvornosti vyšší. Nejvyšší plynotvornost byla naměřena u směsi č. 39 (75 % Het-šedá a 25 % voda), která činila 18,06 [cm³.g⁻¹], nejnižší hodnotu vykazovala směs č. 37 (75% Kittfort a 25 % voda) 7,88 [cm³.g⁻¹], u směsi č. 38 (50% Het-bílá a 25 % voda) plynotvornost činila 9,30 [cm³.g⁻¹]. Rozdíly hodnot jsou poměrně vysoké, činí až 129 %.

Výsledky plynotvornosti, které byly získány u pevných masivů (směsi č. 40, 41, 42, 43 a 44), které byly vyrobeny smícháním 50 hmot. % sádry Kittfort a 50 hmot. % vody. Tyto směsi byly podrobeny zkoušce plynotvornosti v okamžiku 4, 18 a 24 hodin po jejich výrobě. U směsi č. 43 byla po 24 hod od výroby provedeno sušení směsi při teplotě 200 °C a pak sledována plynotvornost při teplotě 1000 °C. Podobné to bylo u směsi č. 44, která byla žíhána při teplotě 400 °C před měřením plynotvornosti při teplotě 1000 °C. Naměřené hodnoty směsí č. 40, 41 a 42 odpovídají teoretickým předpokladů. Nejvyšší plynotvornost vykazovala směs č. 40 (po 4 hod) která činila 4,76 [cm³.g⁻¹], nejnižší směs č. 42 (po 24 hod), plynotvornost byla 4,26 [cm³.g⁻¹]. U směsi č. 41 (po 18 hod.) plynotvornost činila 4,53 [cm³.g⁻¹]. Při měření plynotvornosti směsí č. 43 a 44 byly získány hodnoty plynotvornosti vyšší, které se pohybovaly od 8,91 do 9,12 [cm³.g⁻¹]. Tyto hodnoty jsou dvojnásobné vůči předchozím hodnotám plynotvornosti směsí č. 40 až 42.

Z naměřených hodnot je jasné, že nejvyšší plynotvornost, ze zde uvedených sádrových vzorků, vykazuje sádra HET-šedá, ať už se jedná o teplotu měření 800 °C nebo 1000 °C. Na druhou stranu, nejnižší hodnoty plynotvornosti byly naměřeny u sádry Kittfort. Dále můžeme z měření poznat, že čím je vyšší koncentrace vody v sádře, tím menší plynotvornost vzorky vykazují. Proto usuzují, že nevhodnou sádrou pro výrobu slévárenských forem, je sádra HET-šedá pro svou příliš vysokou plynotvornost při teplotách 800 °C a 1000 °C. Nejvhodnější ze zde uvedených a proměřených sáder je sádra Kittfort.

5. Pro experimenty měření dilatace je nutné speciální zařízení - konkrétně speciálně upravený dilatometr. Tato zařízení nebývají vyráběna sériově pro velkou finanční náročnost a současně každé zařízení specifikuje konkrétní zkušební vzorek.

Navržené zařízení na měření dilatace na KSP TU v Liberci se vyznačuje jednoduchou, ale velmi účelnou konstrukcí. Lze očekávat, že měřicí zařízení bude využito pro měření dilatace více druhů jádrových, popř. formovacích směsí. Pokud se týká experimentů s postupným ohřevem vzorků, je možno konstatovat, že tyto experimenty jsou velmi časově náročné z důvodu ochlazení pece na pokojovou teplotu. Tato teplota je výchozí pro zahájení experimentů s postupným ohřevem. Nově rekonstruované zařízení se sběrnici dat pro zápis do PC lze považovat, ve srovnání s dřívější konstrukcí měřicího zařízení s mechanickým zapisovačem, za velmi pozitivní změnu z hlediska větší přesnosti grafického zpracování výsledků měření dilatace. Současné doplnění zařízení o začlenění regulátoru teploty pece rozšiřuje možnosti nastavení pro širší rozsah použití podmínek ohřevu vzorků (od nastavení měření ohřevu vzorku tepelným šokem, postupným ohřevem, popř. kombinací obou těchto variant). U měření, kde je uplatňován postupný ohřev vzorku, až do nastavené maximální teploty v peci, je možné nastavit i hodnotu přírůstku teploty za určitý časový interval, nejčastěji za minutu.

6. Výsledky získané měřením dilatací formovacích a jádrových směsí při jejich tepelném namáhání (ohřevu), přinesly dílčí informace o dilatačních vlastnostech vzorků měřených směsích.

Z pohledu použitých surovin pro výrobu slévárenských směsí je dilatace především závislá na charakteru a zrnitosti použitého ostřiva. Menší hodnotu dilatace lze očekávat u směsí s větším rozptylem velikosti středního zrna ostřiva (d_{50}). Též lze předpokládat menší hodnoty dilatace u směsí s ostrohrannějším ostřivem. Naopak směsí s kulatým tvarem ostřiva by měly vykazovat větší hodnotu dilatace. Kulaté ostřivo je právě typické pro jádrové směsi, kde se využívá poznatku, že koule je geometrický útvar, který má při maximálním objemu minimální povrch. To je příznivé pro potřebu menšího množství pojiva, kterým bývají plynatvornější pryskyřice (např. oproti vodnímu sklu). V této souvislosti je také třeba upozornit, že ostřivo křemenného charakteru, vykazuje během ohřevu modifikační přeměny, které jsou spojeny i s rozměrovými změnami.

Podle dosažených výsledků hodnot dilatací je zřejmé, že na časový průběh dilatace má velký vliv i charakter ohřevu. Postupný ohřev vzorku způsobuje pozvolný náběh dilatace s probíhajícím časem, naopak ohřev vzorku tepelným šokem vykazuje strmější náběh dilatace. V tomto případě není vzorek prohřátý rovnoměrně a více dilatují povrchové části vzorku, které jsou prohřáté na vyšší teplotu, než jeho vnitřní partie. Jakmile dojde k prohřátí vzorku v celém objemu, hodnota dilatace má podobný průběh jako dilatace vzorku při postupném ohřevu. Vzhledem k tomu, že reálné odlévání se podobá svým charakterem spíše měření při šokovém ohřevu vzorku, protože je nutné taveninu odlévaného kovu nalít do dutiny formy co nejrychleji, bez dlouhých časových prodlev, většina experimentů v této práci je proto měřena právě při šokovém ohřevu vzorku.

Z grafických závislostí je patrné, že při ohřevu na teplotu vzorku $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ se hodnota dilatace u směsí č. I až č. V stávala konstantní, oproti grafickým závislostem směsí č. VI až č. XI (sádrové směsi), kdy naopak dochází k degradaci vzorku až k jeho úplnému rozpadu.

Z průběhů dilatací je zřejmé, že největší smrštění vykazuje skupina vzorků č. I (směs ostřiva ST 52 PAP a 3 % pojiva Novanol) a to mezi teplotami $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, naopak nejmenší smrštění vykazují skupiny vzorků č. V (směs ostřiva ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol) ve stejném teplotním rozmezí. Dále je patrná změna průběhu grafické závislosti, začíná postupný nárůst dilatace a to důsledkem změny β křemene v α křemen. Tato přeměna by měla probíhat při teplotě $573\text{ }^{\circ}\text{C}$, což přibližně odpovídá naměřeným průběhům. Největší dilatace byla dosažena u skupiny vzorků III (směs ostřiva ST 54 PAP a 3 % pojiva Novanol) a to v rozmezí teplot $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Naopak nejmenší dilatace byla naměřena u skupiny vzorků č. V (směs ostřivo ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol) ve stejném rozmezí teplot.

Největší smrštění je u skupiny vzorků I (směs ostřivo ST 52 PAP a pojivo 3 % Novanol), naopak nejmenší smrštění vykazovala skupina vzorků č. III (směs ostřivo ST 54 PAP a pojivo 3 % Novanol). Smrštění probíhalo v intervalu teplot $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. U skupiny vzorků č. IV a č. V nebylo žádné smrštění patrné. Z naměřených průběhů (viz obr. 6-8) je zřejmé, že přeměna β křemene v α křemen je posunuta do oblasti vyšších teplot a to asi o $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Největší dilatace byla naměřena u skupiny vzorků č. V (směs ostřivo ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol), a nejmenší dilataci vykazovala skupina vzorků č. I (směs ostřivo ST 52 PAP a pojivo 3 % Novanol). Z průběhů je dále

patrné neshodné ukončení dilatace. Dilatace každého vzorku se zastavila na různé velikosti konstantního průběhu, lze předpokládat, že to mohlo být způsobeno v důsledku zborcení vzorku.

U postupného ohřevu nedocházelo k žádnému smrštění. To mohlo být příčinou rovnoměrného ohřevu vzorku. Je zde patrná změna křemene β v křemen α . Křivky všech skupin vzorků (č. I až č. V) mají velmi podobný průběh časové závislosti dilatace. Ustálení dilatace na konstantní teplotu je u každé směsi rozdílné. Toto by mohlo být důsledkem zborcení vzorku.

Pro vzorky směsí č. VI (Het-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 495 °C v čase 30 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 608 °C, která je dosažena v 70 [s] od počátku měření, dosáhla hodnota dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 608 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace.

Pro vzorky směsí č. VII (Het-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální hodnota dilatace 0,06 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 550 °C v čase 26 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich hodnota dilatace zmenšuje. Při teplotě 633 °C, která je dosažena v 53 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 633 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci.

Pro vzorky směsí č. VIII (Het-šedá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální hodnota dilatace 0,09 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 460 °C v čase 22 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 600 °C, která je dosažena v 65 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 600 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Tuto destrukci měřicí zařízení vykazuje prudkým poklesem dilatace.

Pro vzorky směsí č. IX (Het-šedá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 540 °C v čase 30 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 620 °C, která je dosažena v 50 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí). Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 620 °C,

dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Pro vzorky směsí č. X (Kittfort-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální dilatace 0,08 % (tj. 0,045 mm) při teplotě vzorku 460 °C v čase 26 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich hodnota dilatace zmenšuje. Při teplotě 580 °C, která je dosažena v 65 [s] od počátku měření, dosáhla hodnota dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 580 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci. Pro vzorky směsí č. XI (Kittfort-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 800 °C byla dosažena maximální hodnota dilatace 0,10 % (tj. 0,05 mm) při teplotě vzorku 495 °C v čase 28 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich hodnota dilatace zmenšuje. Při teplotě 612 °C, která je dosažena v 60 [s] od počátku měření, dosáhla hodnota dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 612 °C, dochází k prudkému smrštění vzorků, až k jejich destrukci.

Dále pro měření směsí č. VI až č. XI při teplotě 1000 °C.

Pro vzorky směsí č. VI (Het-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální hodnota dilatace 0,09 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 650 °C v čase 20 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 805 °C, která je dosažena v 70 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Při dalším zvyšování teploty vzorků, nad teplotu cca 805 °C. Pro vzorky směsí č. VII (Het-bílá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,10 % (tj. 0,046 mm) při teplotě vzorku 660 °C v čase 30 [s]. Při teplotě 790 °C, která je dosažena v 60 [s] od počátku měření, dosáhla hodnota dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu.

Pro vzorky směsí č. VIII (Het-šedá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální dilatace 0,09 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 580 °C v čase 15 [s]. Při teplotě 760 °C, která je dosažena v 50 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Pro vzorky směsí č. IX (Het-šedá 75 %/25 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální hodnota dilatace 0,10 % (tj. 0,048 mm) při teplotě vzorku 600 °C v čase 11 [s]. Pro vzorky směsí č. X (Kittfort-bílá 50 %/50 %) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální hodnotu dilatace 0,07 % (tj. 0,04 mm) při teplotě vzorku 584 °C v čase 14 [s]. Při další zvyšování teploty vzorků se jejich dilatace zmenšuje. Při teplotě 746 °C, která je dosažena v 50 [s] od počátku měření, dosáhla

dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu. Pro vzorky směsí č. XI (Kittfort-bílá 75%/25%) při měření šokovým ohřevem na 1000 °C byla dosažena maximální hodnota dilatace 0,09 % (tj. 0,048 mm) při teplotě vzorku 630 °C v čase 14 [s]. Při teplotě 770 °C, která je dosažena v 42 [s] od počátku měření, dosáhla dilatace opět nulovou (výchozí) hodnotu.

Z uvedených výsledků je zřejmé, že k vyšší hodnotě dilatace jednoznačně přispívá křemenné ostřívo. To také potvrzují naměřené hodnoty u směsí č. I až č. V, obsahující různé typy křemenného ostříva Střeleč. Maximální hodnoty dilatace jsou téměř shodné při teplotách 800 °C a 1000 °C a pohybují se cca 0,7 % původní délky měřeného vzorku. Maximální hodnota dilatace u směsí č. VI až č. XI je opět na obou teplotách pro každý vzorek téměř shodná. Průměrně se hodnoty dilatace u směsí č. VI až č. XI pohybují kolem 0,1 % původní délky měřeného vzorku a méně.

7. Hodnoty součinitele teplotní roztažnosti byly vypočítány informativně, neboť byly využity grafické závislosti dilatací na teplotě. Při porovnání vypočítaných hodnot teplotní roztažnosti slévarenských směsí č. I až č. V (obsahující různé typy křemenného ostříva Střeleč) s tabulkovými, pokud byly vůbec nalezeny, lze konstatovat, že vypočítané hodnoty se nejvíce blíží k hodnotám kolem teplot 100 °C. Hodnoty součinitele teplotní roztažnosti při vyšších teplotách prakticky fyzikální tabulky téměř neuvádí, to se týká také hodnot teplotní roztažnosti křemene při vyšších teplotách. Více se tabulkovým hodnotám blíží vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti zjištěné na základě ohřevu tepelným šokem, než postupným ohřevem. Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti (směsí č. I až č. V) dosahovaly hodnot od $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ (pro rozsah teplot do 100 °C) do $133,3 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ (pro rozsah teplot do 1000 °C). Tak např. tabulkové hodnoty čistého křemene pro teplotu do 100 °C činí $8 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$. U vzorků č. I a č. II. byla pro teplotu do 100 °C vypočítána shodná hodnota součinitele teplotní roztažnosti $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$.

Z porovnání hodnot vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti u směsí č. VI až č. XI (sádrové směsi), je zřejmé, že tyto hodnoty jsou výrazně nižší, pohybují se od $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$, do $45,0 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ pro teploty do 200 °C. Hodnota součinitele teplotní roztažnosti sádry publikovaná TESÁRKEM a ČERNÝM [86] je $(7,22 \pm 15\%) \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$. Tato hodnota je srovnatelná s vypočítanou hodnotou součinitele

teplotní roztažnosti pro sádku Het-bílá (50 %/50 %) pro teploty do 100 °C, která činí $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$.

Pokud se týká hodnocení souvislosti mezi plynotvorností a dilatací vybraných směsí, je možno konstatovat, že momentu začátku vývinu plynů (počátku plynotvornosti) odpovídá i počátek rozměrových změn směsi. Další závislosti již souvisí s typem měřeného vzorku a s podmínkami experimentu.

8. ZÁVĚR

Tato disertační práce byla zpracována na téma: „*Sledování vlastností formovacích a jádrových směsí během jejich tepelného namáhání*“ a přispívá ke komplexnějšímu pohledu na tepelnou zátěž formovacích a jádrových směsí pro výrobu odlitků, především pro české slévárství.

Práce je rozdělena do 8 kapitol, jež jsou součástí tří hlavních částí - rešeršní, výpočtové a experimentální. Všechny kapitoly této doktorské práce přispívají k ucelené charakteristice vlivu tepla na vlastnosti pískové slévárenské formy, kde pro výrobu kvalitních odlitků je důležitým fenoménem plynotvornost a teplotní roztažnost.

Rešeršní část práce je zaměřena na rozbor složení slévárenských směsí, s detailnějším zaměřením na složky, které mají největší vliv na tvorbu plynů, popř. na změnu rozměrů během tepelného zatěžování. Dále jsou popsány mechanismy vzniku a vývinu plynů a par v pískových formách s popisem vzniku kondenzační zóny. Současně v této části práce jsou popsány metody sledování plynotvornosti a dilatace.

Výpočtová část práce je věnována teoretickým výpočtům uvolněných plynů a výpočtům změn Gibbsovy energie. Na základě získaných hodnot lze konstatovat:

a) u chemických rovnic, které obsahují kyslík s uhlíkem za vzniku jeho oxidů, vzniká spálením 1 g uhlíku 1,87 [dm³] plynu. Pokud probíhá reakce mezi uhlíkem a již jeho oxidem, množství vzniklého plynu, ze stejného množství uhlíku, je dvojnásobné. Stejně množství uvolněných plynů vzniká reakcí uhlíku s vodní párou.

b) až trojnásobné množství uvolněných plynů, které vzniká u reakcí uhlíku a vodní páry za vzniku oxidu uhličitého. Dále bylo zjištěno výpočtem, že z 1 [dm³] metanu vznikne dvojnásobné množství vodíku.

Pokud se týká mechanismu uvolňování plynů, je možno konstatovat, a to také potvrdily provedené experimenty, největší rychlost vývinu uvolněných plynů nastává v počátku měření, resp. v počátku odlévání. V tomto případě je důležité, aby tlak plynů uvolněných z formy nebo jádra byl menší, než tlak působící taveniny.

Ze závěrů výpočtů změn Gibbsových energií (Gibbsova energie je termodynamická stavová funkce, která je mírou průběhu dějů při konstantní teplotě a konstantním tlaku) lze konstatovat.

Z vypočítané mezní teploty průběhů reakcí, které jsou uvedeny v tabulce 4-2, je možno posoudit, zda daná reakce v konkrétních podmínkách proběhne, a tedy zda bude mít svůj přínos do celkového objemu uvolněných plynů. Na základě výpočtů této práce

je zřejmé, že nejvíce k plynovlastnosti přispívají reakce uhlíku s kyslíkem, popř. uhlíku s oxidy nebo uhlíku s vodou. Voda, např. u směsí první generace pojivových systémů, je důležitou složkou směsi a tvoří plastifikátor, který přispívá k její formovatelnosti. Spalování organických látek obsažených ve formovacích a jádrových směsích může probíhat za přítomnosti oxidovadel, kterým je nejčastěji kyslík ze vzduchu (jež je uzavřen v pórech směsi), dále vodní pára nebo oxid uhličitý. Významné jsou reakce oxidace tuhého uhlíku za vzniku CO_2 nebo CO . Dokonalé spalování uhlíku za vzniku CO_2 je možné jedině při zajištění dostatečného přístupu vzduchu do oblasti možné reakce. Závislost Gibbsovy energie na teplotě reakce $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)}$ vykazuje přímkou, která je rovnoběžná s osou x a na ose y vytíná hodnotu $-393\,777 \text{ [J]}$, z pohledu fyzikální chemie jde o reakci exotermickou.

Experimentální část práce se zabývá sledováním plynovlastnosti a dilatací konkrétních slévarenských směsí. Experimentální část sledování plynovlastnosti je rozdělena do IV. etap sérií měření, dle typu směsí. Současně jsou v této části zhodnoceny u stejných směsí i výsledky posouzení plynovlastnosti a dilatace způsobem, že jsou hledány závislosti obou těchto slévarenských vlastností.

Poznatky a výsledky z řešení této disertační práce lze shrnout do těchto dílčích závěrů:

1) Navržené, odzkoušené a použité zařízení pro měření plynovlastnosti splňuje svou funkci, dobře registruje a zobrazuje časové průběhy plynovlastnosti a pracuje s přesností $\pm 0,002 \text{ [V]}$. Toto zařízení dále umožňuje analýzu naměřených dat pomocí vypracovaného programu a navrženého postupu. Na základě zkušeností z provedených měření vyplývá, že maximální hodnota plynovlastnosti je dosažena v časovém okamžiku 120 [s] zahřívání vzorku směsi, dále již zůstává téměř konstantní. Proto je možno provádět měření plynovlastnosti po dobu 120 [s].

Navržená metodika měření plynovlastnosti směsí je vhodná, lze ji tedy použít pro měření s následujícím postupem. Lodička z molybdenového plechu s navážkou měřené směsi o hmotnosti $1,00 \pm 0,001 \text{ g}$ je vložena do zahřívací komory zařízení. Po vložení se vstupní otvor utěsní pryžovým kónickým uzávěrem. Dále se na regulátoru ohřevu pece nastaví potřebná maximální teplota ohřevu vzorku a současně se k regulátoru ohřevu pece připojí výstup teplotního čidla v peci. Prostřednictvím programu počítače se pro zpracování výsledků v programu Microsoft Excel[®] nastaví tlak v měřicí

soustavě na nulovou hodnotu. Po určité době, v důsledku uvolňování plynů ze zahřívaného vzorku, se v měřicí soustavě postupně vytvářejí různé hodnoty změny tlaku, které jsou registrovány a snímány tlakovým čidlem pro určitý časový okamžik.

2) Pokud se týká mechanismu uvolňování plynů, z měření vyplývá, že nejvyšší rychlost vývinu uvolněných plynů nastává hned na počátku měření, tj. na začátku odlévání. Proto je v tomto případě velice důležité, aby tlak uvolněných plynů byl menší, než tlak působící taveniny.

Hlavní složkou slévárenských směsí, která má velký vliv na plynotvornost jsou pojiva. Největší plynotvornost vykazují organická pojiva (pryskyřice) a nejmenší plynotvornost mají pojiva na bázi vodního skla. Nevýhodou pojiv na bázi vodního skla je příliš velká zbytková pevnost, i když výrobci těchto směsí hledají řešení k její eliminaci.

3) Při posuzování plynotvornosti komplexních směsí v porovnání s jejich velikostními frakcemi (u směsí č. 1 až č. 6 z I. etapy měření plynotvornosti) vyšel najevo předpoklad, že menší frakce, které ve stejném objemu mají větší celkový povrch, vykazují větší plynotvornost. To je způsobeno tím, že ostřívo je díky většímu povrchu obaleno i větším množstvím pojiva, které se podílí na plynotvornosti směsi.

Nejvyšší hodnoty plynotvornosti I. etapy měření vykazovala obalovaná směs na bázi pryskyřice (směs č. 2, s označením 15 947, dodavatel Hüttenes-Albertus), jejíž plynotvornost při teplotě 1000 °C činila 14,9 [cm³.g⁻¹]. Plynotvornost této směsi na velikostní frakci 0,1 mm je 19,07 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,15 mm 13,8 [cm³.g⁻¹], na velikostní frakci 0,3 mm 10,8 [cm³.g⁻¹] a na velikostní frakci 0,4 mm 9,06 [cm³.g⁻¹]. Naopak nejnižší hodnotu plynotvornosti, I. etapy měření, vykazovala směs (č. 7, zdroj slévárna Ostašov-Liberec) 2,23 [cm³.g⁻¹] na teplotě 1000 °C.

Nejvyšší hodnoty plynotvornosti II. etapy měření vykazovala na teplotě 1000 °C směs č. 13 ST 53 PAP, na bázi Novanolu 165, s hodnotou 11,5 [cm³.g⁻¹] používaná na KSP - TU v Liberci. Nejnižší hodnoty plynotvornosti II. etapy měření vykazovala na teplotě 1000 °C směs č. 16 ST 56 PAP s hodnotou 8,69 [cm³.g⁻¹], též KSP - TU v Liberci.

Nejvyšší hodnoty plynotvornosti III. etapy měření vykazovala na teplotě 1000 °C směs č. 27 (černá výplňová směs) s hodnotou 51,37 [cm³.g⁻¹] a nejnižší hodnotu plynotvornosti vykazovala na teplotě 1000 °C směs č. 18 (s označením KR-1 na bázi 1,1 % pryskyřice Askuran) s hodnotou plynotvornosti 5,36 [cm³.g⁻¹].

Nejvyšší hodnoty plynotvornosti IV. etapy měření vykazovala na teplotě 1000 °C směs č. 33 (prášková forma sádry Het-šedá), s hodnotou plynotvornosti 19,6 [cm³.g⁻¹] a nejnižší hodnotu plynotvornosti vykazovala při 1000 °C směs č. 42 (monoblok sádry Kittfort, 50 %/50 % po 24 hodinách od přípravy) s hodnotou plynotvornosti 4,26 [cm³.g⁻¹].

4) Navržené, odzkoušené a použité zařízení pro měření dilatace splňuje svou funkci, dobře registruje a zobrazuje časové průběhy dilatací a pracuje s přesností 0,001 [mm]. Toto zařízení dále umožňuje analýzu naměřených dat pomocí vypracovaného programu a navrženého postupu. Vzorky musí být v kompaktní podobě, oproti měření plynotvornosti, kde to není podmínkou. Měření dilatace směsí je nutné provádět s tímto postupem. Doporučuje se použít vzorek o $\varnothing$ 8 mm a délce cca 50 mm. Vzorek se vloží do křemenné trubice dilatometru a je nastavena výchozí poloha snímače dilatace prostřednictvím stavěcího šroubu (vnitřní křemenná tyčinka se musí dotýkat vzorku). Po vložení křemenné trubice se vzorkem do pece následuje přímý ohřev zkušební vzorku, tj. ohřev z teploty pokojové cca 20 °C na požadovanou teplotu do 1000 °C. Současně s vložení vzorku do pece je spuštěn program pro zaznamenávání sledovaných a registrovaných hodnot počítačem, a to hodnota dilatace v závislosti na čase, teplota na povrchu ohřívajícího vzorku a teplota okolí vzorku. Po dosažení této teploty je program vypnut a následně i pec. Následuje chlazení a později i vyjmutí vzorku z pece.

5) Pokud se týká mechanismu průběhu dilatace, z měření vyplývá, že se dilatace začne projevovat hned na počátku měření, a tedy v praxi na začátku odlévání. Proto je v tomto případě velice důležité, aby rozměry formy byly správně nastaveny dle požadavků rozměrů budoucího odlitku. Hlavní složkou slévárenských směsí, která má velký vliv na dilataci, jsou ostřiva. Menší hodnotu dilatace vykazují směsi s větším rozptylem velikosti středního zrna ostřiva (d_{50}). Dále menší hodnoty dilatace mají směsi s ostrohrannějším ostřivem. Naopak směsi s kulatým tvarem ostřiva vykazují větší hodnotu dilatace. Kulaté ostřivo je právě typické pro jádrové směsi, kde se využívá poznatku, že koule je geometrický útvar, který má při maximálním objemu minimální povrch. To je příznivé pro potřebu menšího množství pojiva, kterým bývají plynotvornější pryskyřice (např. oproti vodnímu sklu). V této souvislosti je také třeba uvést, že ostřivo křemenného charakteru, vykazuje během ohřevu modifikační přeměny, které jsou spojeny i s rozměrovými změnami.

6) Podle dosažených výsledků hodnot dilatací je zřejmé, že na časový průběh dilatace má velký vliv i charakter ohřevu. Postupný ohřev vzorku způsobuje pozvolný náběh dilatace s probíhajícím časem, naopak ohřev vzorku tepelným šokem vykazuje strmější náběh dilatace. V tomto případě není vzorek prohřátý rovnoměrně a více dilatují povrchové části vzorku, které jsou prohřáté na vyšší teplotu, než jeho vnitřní partie. Jakmile dojde k prohřátí vzorku v celém objemu, hodnota dilatace má pak podobný průběh jako dilatace vzorku při postupném ohřevu. Vzhledem k tomu, že reálné odlévání se podobá svým charakterem spíše měření při šokovém ohřevu vzorku, protože je nutné taveninu odlévaného kovu nalít do dutiny formy co nejrychleji bez dlouhých časových prodlev, proto většina experimentů měření dilatace, v této práci, je měřena právě v podmínkách ohřevu vzorku šokem.

7) Z grafických závislostí měření dilatace na čase a teplotě je patrné, že při ohřevu na teplotu vzorku 1000 °C se hodnota dilatace u směsí č. I až č.V stávala konstantní, oproti grafickým závislostem směsí č. VI až č. XI (sádrové směsi), kdy naopak dochází k degradaci vzorku až k jeho úplnému rozpadu. Z průběhů dilatací je zřejmé, že největší smrštění vykazuje skupina vzorků č. I (směs ostřiva ST 52 PAP a 3 % pojiva Novanol) a to mezi teplotami 50 °C až 500 °C. Naopak nejmenší smrštění vykazují skupiny vzorků č. V (směs ostřiva ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol) ve stejném teplotním rozmezí. Největší dilatace při teplotě 1000 °C byla naměřena u skupiny vzorků č. V (směs ostřivo ST 56 PAP a pojivo 3 % Novanol) hodnotou 0,75 %. Největší dilatace při teplotě 800 °C byla dosažena u skupiny vzorků III (směs ostřiva ST 54 PAP a 3 % pojiva Novanol) hodnotou 0,73 % a to v rozmezí teplot 700 °C až 750 °C. Naopak nejmenší dilatace při teplotě 1000 °C byla naměřena u skupiny vzorků č. X, a to 0,07 %. Nejmenší dilatace při teplotě 800 °C byla naměřena u skupiny vzorků č. VII, a to 0,06 %. U měření dilatace postupným ohřevem nedocházelo k žádnému smrštění. To mohlo být příčinou rovnoměrného ohřevu vzorku. Je zde patrná změna křemene β v křemen α . Křivky všech skupin vzorků (č. I až č. V) mají velmi podobný průběh časové závislosti dilatace. U směsí s křemenným ostřivem je patrná změna průběhu grafické závislosti, která s vyznačuje postupným nárůstem dilatace a to důsledkem změny β křemene v α křemen. Tato přeměna by měla probíhat při teplotě 573 °C, což odpovídá naměřeným průběhům. K vyšší hodnotě dilatace jednoznačně přispívá křemenné ostřivo. To také potvrzují naměřené hodnoty u směsí č. I až č.V, obsahující různé typy křemenného ostřiva Střeleč. Maximální hodnoty dilatace jsou téměř shodné

při teplotách 800 °C a 1000 °C a pohybují se cca 0,7 % původní délky měřeného vzorku. Maximální hodnota dilatace u směsí č. VI až č. XI je opět na obou teplotách pro každý vzorek téměř shodná. Průměrně se hodnoty dilatace u směsí č. VI až č. XI pohybují kolem 0,1 % původní délky měřeného vzorku a méně.

8) Hodnoty součinitele teplotní roztažnosti byly vypočítány informativně na základě využití grafické závislosti dilatací na teplotě. Při porovnání vypočítaných hodnot teplotní roztažnosti slévarenských směsí č. I až č. V (obsahující různé typy křemenného ostříva Střeleč) s tabulkovými, pokud byly vůbec nalezeny, lze konstatovat vypočítané hodnoty se nejvíce blíží k hodnotám kolem teplot 100 °C. Hodnoty součinitele teplotní roztažnosti při vyšších teplotách prakticky fyzikální tabulky téměř neuvádí, to se týká také hodnot teplotní roztažnosti křemene při vyšších teplotách. Více se tabulkovým hodnotám blíží vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti zjištěné na základě ohřevu tepelným šokem, než postupným ohřevem. Vypočítané hodnoty součinitele teplotní roztažnosti (směsí č. I až č. V) dosahovaly hodnot od $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ (pro rozsah teplot do 100 °C) do $133,3 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ (pro rozsah teplot do 1000 °C). Tak např. tabulkové hodnoty čistého křemene pro teplotu do 100 °C činí $8 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$. U vzorků č. I a č. II. byla pro teplotu do 100 °C vypočítána shodná hodnota součinitele teplotní roztažnosti $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$. Z porovnání hodnot vypočítaného součinitele teplotní roztažnosti u směsí č. VI až č. XI (sádrové směsi), je zřejmé, že tyto hodnoty jsou výrazně nižší, pohybují se od $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$, do $45,0 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ pro teploty do 200 °C. Tyto hodnoty součinitele teplotní roztažnosti sádry jsou v souladu s publikací TESÁREK a ČERNÝ [86], která je $(7,22 \pm 15\%) \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$. Tato hodnota je srovnatelná s vypočítanou hodnotou součinitele teplotní roztažnosti pro sádro Het-bílá (50%/50%) pro teploty do 100 °C, která činí $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$.

9) Pokud se týká hodnocení souvislosti mezi plynatvorností a dilatací vybraných směsí, je možno konstatovat, že momentu začátku vývinu plynů (počátku plynatvornosti) odpovídá počátek rozměrových změn směsi. Další závislosti již souvisí s typem měřeného vzorku a s podmínkami experimentu.

Výsledky měření plynatvornosti a dilatace nebyly použity v praxi, jedná se tedy pouze o základní výzkum, proto není proveden ekonomický přínos této doktorské disertační práce.

Poznatky a závěry této disertační práce mohou být uplatněny při řešení technologických problémů zapříčiněných nadměrnou tvorbou plynů ve formách nebo velkou dilatací s následnou eliminací vadných odlitků.

Vlastní přínos práce

Práce komplexně shrnuje a rozšiřuje poznatky o plynotvornosti a dilataci formovacích a jádrových směsí, které vznikají v důsledku tepelného zatížení slévárenských forem a jader.

Hlavní přínos disertační práce lze spatřovat v uceleném souhrnu o plynotvornosti a teplotní roztažnosti s ohledem nejen na samotné výsledky experimentů, ale také na inovaci a zpřesnění měřicích zařízení na základě využití počítače a datových digitálních převodníků, dále navržení, odzkoušení a realizaci metodiky měření pro tato zařízení.

Podstatnou součástí této práce jsou termodynamické výpočty, jejichž výsledky predikují průběh důležitých reakcí, které přispívají k plynotvornosti jádrových a formovacích směsí. Tyto výpočty zkvalitňují disertační práci v oboru strojírenská technologie a přispívají k aplikaci fyzikálně-chemických dějů, které plynotvornost formovacích směsí doprovází. Výsledky měření plynotvornosti lze v praxi uplatnit při uvědomělé volbě vhodného typu formovací a jádrové směsi.

Výsledky měření teplotní dilatace vybraných formovacích a jádrových směsí dávají nejen přehled o průběhu těchto dilatačních změn, ale současně jsou důležitým podkladem pro výpočet hodnot součinitele teplotní roztažnosti sledovaných formovacích a jádrových směsí.

Poznatky a závěry této disertační práce mohou být uplatněny při řešení technologických problémů a návrhu vhodných materiálů pro výrobu slévárenských forem v našich slévárnách.

SEZNAM LITERATURY

- [1] KALOUSEK, J., KALOUSKOVÁ, G., HOLUBEC, Z.: Fyzikální chemie metalurgických procesů. [Skripta]. FS,VŠST Liberec 1990.
- [2] PETRŽELA, L.: Slévárenské formovací látky. 1. vyd. Praha 1955.
- [3] RUSÍN, K.: Disperzní formovací materiály. [Skripta]. Praha 1955.
- [4] RUSÍN, K.: Formovací hmoty. [Skripta]. Praha 1972.
- [5] RUSÍN, K.: Teorie slévárenských procesů I. [Skripta]. Praha 1987.
- [6] JELÍNEK, P.: Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí, Ostrava 2004.
- [7] JELÍNEK, P.: Slévárenské formovací směsi – III. část, [Skripta]. VŠB Ostrava 1984.
- [8] PAVLŮ, K.: Hodnocení plynatvornosti jádrových směsí používaných ve slévárně LIAZ Liberec. [Diplomová práce], FS-KSM, VŠST Liberec 1983.
- [9] JELÍNEK, P.: Slévárenské formovací směsi – II. část. [Skripta]. VŠB – TU Ostrava, 1996.
- [10] PROCHÁZKA, K.: Hodnocení plynatosti formovacích a jádrových směsí používaných ve slévárně LIAZ Liberec. [Diplomová práce]. FS-KSM, VŠST Liberec 1981.
- [11] BAUEROVÁ M.: Měření plynatosti jádrových směsí s pryskyřičnými pojivy, [Diplomová práce], FS- KSM, VŠST Liberec 1992.
- [12] NOVÁ I.: Tepelné procesy ve slévárenských formách, TU v Liberci 2002.
- [13] NOVÁ I.:Teorie slévání – I. [Skripta]. FS-KSP, TU v Liberci 2007.
- [14] SEIDL, M.: Sledování plynatosti slévárenských formovacích směsí. Zvláštní číslo časopisu Strojírenská TECHNOLOGIE 2005, s.160-162.
- [15] NOVÁK, R.: Vyhodnocení a porovnání plynatosti jádrových směsí používaných ve slévárně LIBEREC a.s. [Diplomová práce]. TU v Liberci, 1995.
- [16] JENČOVSKÝ, M.: Posouzení plynatosti vybrané formovací směsi. [Bakalářská práce]. TU v Liberci, 2006.
- [17] RYŽEKIV, A., SPASSKIJ, Litejnoj proizvodstvo. Moskva 1961.
- [18] SEDLÁK, J.: Zkušenosti s výrobou skořepinových forem pro žebrované válce metodou horkých jaderníků, Slévárenství X, č. 11, 1962, s.425 – 427.
- [19] MÁCA, A., SEDLÁK, J.: Slévárenství XII, , č.11, 1964, s. 421 – 425.
- [20] ROTTER, L., FOŠUM, J.: Vlastnosti vazné formovací směsi s vodním sklem a bentonitem, Slévárenství XII, č.11, 1964, s.444-448.
- [21] HODAŇ, B.: Výroba termosetických jader v Moravských železárnách, Slévárenství XII, č.11, 1964, s. 469-472.
- [22] HIRSCH, H., EINERT, S., FISCHER, K.: Formovací směs pro lití velkých a tlustostěnných ocelových odlitků na syrovo, Giessereitechnik 11, č. 8, 1965, s. 236-239.
- [23] PYTLÍK, F., KOCOUREK, B.: Použití nového druhu pryskyřice při výrobě samotuhnoucích jader, Slévárenství XIV, 1966, č.1 s.16.
- [24] OTÁHAL, V., SCHNAIDER, G.: Směsi s modifikovanými škrobovými deriváty, Slévárenství XIV, č.1, 1966, s.11-13.
- [25] PAULÍČEK, R.: Kritický pohled formovacích a jádrových zmesí, Slévárenství XIV, č.2, 1966, s.70-73.
- [26] DVOŘÁK, J.: Technická močovina a její praktické využití při výrobě přesných odlitků, Slévárenství XIV, č.10 1966, .s. 429-430.
- [27] POZONEV, J. D.: Fyzikálně chemické vlastnosti bentonitů. Slévárenství XIV, č.12, 1966, s. 516-517.

- [28] ROUS, J., PODOLNÍK, B.: Rozbor vlivů směsi CT na tvoření trhlin u ocelových odlitků, Slévárnictví XIV, č.7, 1966, s. 275-279.
- [29] LEADBETTER, M., LINDOP, T.W.: Důležitost stanovení teplotní roztažnosti materiálů u přesného lití, Foundry Trade Journal, 119, No:2556, s. 761766, 1965. Překlad Slévárnictví XIV, 1966, č.5 s.257.
- [30] JELÍNEK, P.: Kritický přehled formovací a jádrových směsí, Slévárnictví XIV, č.8, 1966, s. 339-341.
- [31] MACÁŠEK, I., RUSÍN, K., JIRÁK, L.: Kombinovaná jádrová směs se zrychleným vytvrzováním, Slévárnictví XIV, č. 8, 1966, s. 316-319.
- [32] Příspěvek k morfologii zrnových obálek vodního skla, Slévárnictví XVI, č.1, 1968, s. 9-11.
- [33] DOŠKÁŘ, GABRIEL, J.: Vliv obalové hmoty a sušení obalů na pevnost keramických forem, Slévárnictví XVI, č.1, 1968, s.16-17.
- [34] JELÍNEK, P.: Vliv Al₂O₃ na rozpadavost směsí CT, Slévárnictví XVI, č.2, 1968, s.71-74.
- [35] PAULÍČEK, R., HRIVNAK, M.: Stekucené formovacie zmesi s vodným sklom. Slévárnictví XVI, č. 4/5, 1968, s.141-144.
- [36] MACÁŠEK, I., RUSÍN, K.: Použití karbamidových směsí pro výrobu slévárenských forem a jader, Slévárnictví XVI, č.4/5, 1968, s. 158-161.
- [37] BURIAN, A., POLÁŠEK, B.: Anorganické pojivo pro směsi vytvrzované vzduchem, Slévárnictví XXIV, č.2/3, 1970, s.42-46.
- [38] BODEČEK J.: Kontrola formovací směsí, Slévárnictví XX, č.3 s. 100-104, 1972.
- [39] Statistická metoda hodnocení granulometrické skladby umělých ostřív, Slévárnictví XX, č.2, 1972, s.68-69.
- [40] ŠEVČÍK, F., GABRIEL, J.: Měření roztažnosti a pevnosti skořepin z vybraných žáruvzdorných materiálů pro přesné lití, Slévárnictví XX, č.4, 1972, s. 155-158.
- [41] BURIAN, A.: Další způsob ovladatelného ztužování jader, Slévárnictví XX, č. 5/6, 1972, s. 183-184.
- [42] JELÍNEK, P.: Použití kritéria zrnitosti log w ke stanovení optimálního poměru dvou a více frakcí při přípravě ostřív, Slévárnictví XXI, č.1, 1973, s.8-15.
- [43] HANAL, S., RŮŽIČKA, A.: Studium granulometrické skladby plniva u organických formovacích směsí, Slévárnictví XXI, č.8, 1973, s. 335-339.
- [44] ELBEL, T., JELÍNEK, P.: Příčiny a důsledky cristobalitické expanze směsí s vodním sklem. Slévárnictví XXI, č.9 1973, s. 353-360.
- [45] JELÍNEK, P.: Studium obecných zákonitostí destrukcí slévárenských formovacích směsí, Slévárnictví XXI, č.12, 1973, s. 514-518.
- [46] ANGELOV, G., MOKEDONSKI, Z., DOBREM, P., WOLKOW, W.: Výroba jader metodou Hot- Box s použitím směsí obsahujících polyvinilalkohol a zvláštní přísady, Giessereitechnik, č. 12, 1973, s. 419-422.
- [47] MACA, A., KRÁLÍK, J.: K některým otázkám použití samotvrdnoucích směsí Slévárnictví XXI, č.3/4, 1973, s. 89-95.
- [48] BURIAN, A.: Fenolické pojivové systémy pro směsi vytvrzené ve studených jadernicích, Slévárnictví XXII, č.3-4 1974, s. 147-151.
- [49] VESELÝ, M.: Močovinné pryskyřice pro metodu horkého jaderníku, Slévárnictví XXII, č.10, 1974, s. 416-419.
- [50] PAVLISKA, S.: Výrobou jader na bázi Gisanolu H, B- Incook použitím automatické linky vlastní výroby, Slévárnictví XXIII, č.3/4, 1975, s. 116-117.
- [51] DLAZEK, J.: Samotvrdnoucí směsí s dostupnými fenolickými pryskyřicemi, Slévárnictví XXIV, č. 2/3, 1976, s. 100-104.

- [52] VESELÝ, M.: Možnosti využití domácích močovinoformaldehydových pryskyřic, Slévárenství XXIV, č.2/3, 1976, s.104-107.
- [53] KŘÍSTEK, J., BURIAN, A.: Vlastnosti samotuhnoucích směsí s vodním sklem a kapalnými tvrdidly Esterol, Slévárenství XXV, č.3/4, 1977, s. 115-117.
- [54] BURIAN, A., KŘÍSTEK, J.: Koloidní vlastnosti vodních skel. Slévárenství XXV, č.3/4, 1977, s. 125-128.
- [55] ULRICH, J., RUMLER, J.: Některé speciální metody pro zkoušení formovacích hmot, Slévárenství XXV, č.6, 1977, s. 225-228.
- [56] Podklady firmy AFS International Cast Metals Journal: Rozklad pojiv během odlévání forem a složení exhalací, Slévárenství XXVIII, č.1, 1979, s.14-15.
- [57] KŘÍSTEK, J., BURIAN, A.: Příspěvek ke kinetice vytvrzování samotvrdnoucích směsí s vodním sklem a esterovými tvrdidly, Slévárenství XXVII, č. 11, 1979, s. 470-471.
- [58] STAVĚNÍČEK, V., HOLOUBEK, Z.: Zkušební metoda pro stanovení užitných vlastností samotvrdnoucích jádrových směsí, Slévárenství XXVIII, č.3/4, 1979, s. 160-163.
- [59] LEITGEB, O.: Zařízení a funkce laboratoře pro zkoušení slévárenských formovacích směsí, Slévárenství XXVII, č.9, 1979, s. 371-374.
- [60] FOŠUM J.: Nové názvosloví v oblasti formovacích látek – II.část: formovací směsi pojivové soustavy a pojiva, Slévárenství XXVIII, č.4, 1980, s.164-168.
- [61] KLOBÁSKA, M., NOVOTNÝ, M: Technologie Cold-Box-Amin v Zetoru, Slévárenství XLI, č.2, 1993, s.71-74, ISSN 0037-6825.
- [62] CHRÁST, J., M'ULLER, G., BURIAN, A.: Vícetupňová regenerace vratné furanové směsi se separací chromitu firmy GUT GmbH. Slévárenství XLIII, 1995, č. 1, s. 21-28. ISSN 0037-6825.
- [63] KRAMÁŘOVÁ, D., BRANDŠTETER, J., RUSÍN, K., HENZLOVÁ, P.: Biogenní polymerní materiály jako pojiva slévárenských forem a jader. Slévárenství LI, č.2-3, 2003, s. 71-73, ISBN 0037-6825.
- [64] HOLUBEC, Z. a kol.: Studium technologie a vlastností sádrových formovacích směsí. [Závěrečná zpráva výzkumného úkolu N 132]. VŠST - FS Liberec, 1980.
- [65] HORÁČEK, M., PAVELEK, M., RUSÍN, K.: K problematice tuhnutí odlitků ve skořepinových formách. Slévárenství XXXI, 1983, č. 6, s. 278-285.
- [66] HORÁČEK, M., KRČMÁŘ, V., ŠVIHÁLEK, A.: Aplikace elektro-fyzikálních metod k identifikaci vytvrzování systému vodní sklo-Esterol. Slévárenství XXXIV, 1984, č. 1, s. 2-5.
- [67] JELÍNEK, P.: Přínos československého slévárenství k chemizaci výroby forem a jader na bázi alkalických křemičitanů. Slévárenství XLIV, 1996, č. 2, s.85-99, ISSN 0037-6825.
- [68] JELÍNEK, P., MIKŠOVSKÝ, F.: Anorganické pojivo Desil – J jako náhrada pojiv pro CO₂ – resol. Slévárenství LIV, 2006, č. 1, s. 7-9. ISSN 0037-6825.
- [69] BURIAN, A. et al.: Slévárenské směsi s geopolymerním pojivovým systémem. Slévárenství LIV, 2006, č. 1, s. 4 až 7. ISSN 0037-6825.
- [70] CUPÁK, P., RUSÍN, K.: Zkušenosti s výrobou a použitím jader s biogenním pojivem. Slévárenství LIV, 2006, č. 1, s. 19-21. ISSN 0037-6825.
- [71] BURIAN, A. et al.: GEOPOL technologie výroby forem a jader s anorganickým pojivem. Slévárenství LVII, 2009, č.1, s.7-11. ISSN 0037-6825.
- [72] LACHMAN, L., BRANDŠTETER, J., RUSÍN, K.: Deriváty celulózy jako pojiva slévárenských formovacích směsí – část I. Slévárenství LVII, 2009, č. 1-2, s.12-14. ISSN 0037-6825.

- [73] FOŠUM, J., ŠEBESTA, B.: FOND-EX 2008 – novinky z oblasti formovacích materiálů a postupů výroby jader; měřicí přístroje pro kontrolu formovacích materiálů a řízení procesu přípravy směsí. Slévárnictví LVI, 2008, č. 5-6, s. 243 - 247. ISSN 0037-6825.
- [74] JELÍNEK, P.: GIFA 2007 – novinky v oblasti pojiv, ostřiv a nátěrů v technologických postupech výroby forem a jader. Slévárnictví LV, 2007 č. 8-9, s. 388 - 391. ISSN 0037-68.
- [75] BEDNÁŘOVÁ, V.: Možnosti bezodpadové technologie ve slévárnictví. [Habilitační práce]. FMMI, VŠB – TU, Ostrava 2008.
- [76] MÜLLER, J., TEGEL, M.: Inovativní řešení pro slévárny využívající anorganické principy. Slévárnictví LVI, 2008, č. 3-4, s. 120 - 122. ISSN 0037-6825.
- [77] SCHEREY, A.: Vysoce reaktivní polyuretanová pojiva pro postup Cold Box. Slévárnictví LVII, 2009, č. 1-2, s. 23 - 27. ISSN 0037-6825.
- [78] MEDVĚDĚV, J.I.: Gazy v litějnoj forme. 1. vyd. Moskva 1965.
- [79] ČERNOCH, S.: Strojně technická příručka. Třetí, upravené vydání, Praha 1977.
- [80] RAŽNJEVIČ, K.: Tepelné tabulky a diagramy. 1. vyd. Bratislava 1969.
- [81] Technické materiály o přístroji PGD švýcarské firmy +GF+.
- [82] KUCHAR, L., DRÁPALA, J.: Tabulky vybraných vlastností kovů. VŠB Ostrava 1979.
- [83] PÍŠEK, F. a kol.: Nauka o materiálu I (Nauka o kovech 3. svazek – Neželezné kovy), druhé, rozšířené, zcela přepracované vydání. Praha, 1979.
- [84] TIETL, J.: Studium a měření dilatačních vlastností formovacích a jádrových směsí [Diplomová práce]. KMM-FS, VŠST v Liberci 1985.
- [85] NOVÁ I.: Tepelné zpracování forem ze sádrových směsí používaných při výrobě přesných odlitků [Kandidátská disertační práce], VŠST – FS Liberec, 1985.
- [86] TESÁREK, P., ČERNÝ, R.: Základní vlastnosti sádry k řešení grantu GAČR 103/03/0006 „[Interní materiál Katedry stavební mechaniky Fakulty stavební, ČVUT], 2007.

Seznam obrázků

Obr. 2-1 Schéma formovací směsi, ve které se předpokládá jílové pojivo, [1]	24
Obr. 2-2 Schéma polymorfních přeměn (modifikací) křemene [13]	26
Obr. 2-3 Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO_2 , [13]	27
Obr. 2-4 Detailní pohled na směs s křemenným ostřivem $d_{50}=0,283$	27
Obr. 2-5 Přehled vývoje pojiv formovacích směsí podle JELÍNKY [9]	29
Obr. 2-6 Schéma strukturních vzorců novolakových pryskyřic	34
Obr. 2-7 Schéma strukturního vzorce pryskyřic rezolu	34
Obr. 2-8 První fáze vzniku močovinoformaldehydových pryskyřic	34
Obr. 2-9 Lineární řetězovitá struktura meziproductu vzniku močovinoformaldehydových pryskyřic	35
Obr. 2-10 Strukturní chemický vzorec furanu ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$)	36
Obr. 3-1 Závislost teplotní roztažnosti na teplotě vybraných ostřiv s 5 % bentonitu, [4]	44
Obr. 3-2 Rozložení teplot v pískové slévárenské formě s označením vrstev, [17]	45
Obr. 3-3 Závislost množství uvolněných plynů na čase, [12]	47
Obr. 3-4 Vliv součinitele plynovornosti na rychlost vývinu plynů formy, [12]	47
Obr. 3-5 Vliv tloušťky stěny odlitku na množství vývinu plynů formy, [12]	47
Obr. 3-6 Grafická závislost objemu plynů a teploty formy na vzdálenosti od jejího lince [1]	49
Obr. 3-7 Schématické naznačení vniknutí plynu do taveniny ($p_F \geq p_m + p_p + p_{pf}$), [7]	55
Obr. 3-8 Tlakové poměry při vzniku plynových vad, [16]	56
Obr. 3-9 Schéma vzniku kondenzační zóny, [12]	57
Obr. 3-10 Schéma přístroje na stanovení plynovornosti formovací směsí [2]	66
Obr. 3-11 Přístroj PGD +GF+ na stanovení plynovornosti slévárenských směsí, [81]	67
Obr. 4-1 Grafické závislosti změny Gibbsovy energie na teplotě (pro rovnice uvedené v tabulce 4-2)	77
Obr. 4-2 Grafické závislosti změny Gibbsovy energie na teplotě pro rovnici č. 1 z tab. 4-2	78
Obr. 4-3 Grafické závislosti změny Gibbsovy energie na teplotě pro rovnici č. 2 z tab. 4-2	79
Obr. 5-1 Pohled na stávající měřicí zařízení plynovornosti formovacích a jádrových směsí, včetně označení základních prvků	81
Obr. 5-2 Pohled na přední část měřicího zařízení plynovornosti	88
Obr. 5-3 Pohled na vyrovnávací nádobu se zabudovaným tlakovým čidlem	88
Obr. 5-4 Oddělené části jádra ve tvaru hranolků pro přípravu vzorků	89
Obr. 5-5 Pohled na vstupní otvor měřicího zařízení plynovornosti	91
Obr. 5-6 Průměrné hodnoty plynovornosti všech měřených směsí v závislosti na čase při teplotě 1000 °C, (směs č. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 a 11)	98
Obr. 5-7 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 12 až č. 17 v závislosti na čase při teplotě 800 °C	100
Obr. 5-8 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 12 až č. 17 v závislosti na čase při teplotě 1000 °C	100
Obr. 5-9 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 12 až č. 17 v závislosti na čase při teplotě 1200 °C	101
Obr. 5-10 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 18 v závislosti na čase při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C (vzorek směsí je bez nátěru)	103
Obr. 5-11 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 19 v závislosti na čase při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C (vzorek jádrové směsí s nátěrem)	103
Obr. 5-12 Průměrné hodnoty plynatosti všech měřených směsí v závislosti na čase při teplotě 1000 °C, (směs č. 20, 21, 22, 23, 24, 25, a 26)	104
Obr. 5-13 Průměrné hodnoty množství uvolněných plynů v závislosti na čase při teplotě 1000 °C, (směsí č. 27, 28, 29)	105
Obr. 5-14 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 30 při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1200 °C	105
Obr. 5-15 Průměrné hodnoty plynovornosti práškových sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá); označení jako směsí č. 31, 32, 33, při teplotě 800 °C	107
Obr. 5-16 Průměrné hodnoty plynovornosti práškových sáder (Kittfort, Het-bílá, Het-šedá); označení jako směsí č. 31, 32, 33, při teplotě 1000 °C	107
Obr. 5-17 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 34, 35, 36 (50 % Kittfort a 50 % voda; 50 % Het-bílá a 50 % voda; 50 % Het-šedá a 50 % voda) při teplotě 800 °C	108

Obr. 5-18 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 37, 38, 39 (75 % Kittfort a 25 % voda; 75 % Het-bílá a 25 % voda; 75 % Het-šedá a 25 % voda) při teplotě 800 °C.....	108
Obr. 5-19 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 34, 35, 36 (50 % Kittfort a 50 % voda; 50 % Het-bílá a 50 % voda; 50 % Het-šedá a 50 % voda) při teplotě 1000 °C.....	109
Obr. 5-20 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 37, 38, 39 (75 % Kittfort a 25 % voda; 75 % Het-bílá a 25 % voda; 75 % Het-šedá a 25 % voda) při teplotě 1000 °C.....	109
Obr. 5-21 Průměrné hodnoty plynovornosti směsí č. 40, 41, 42, 43, 44 (50 % Kittfort a 50 % voda, 4,18, 24 hod, 200 a 400°C) při teplotě 1000 °C	110
Obr. 6-1 Schéma zařízení pro měření dilatačních změn	112
Obr. 6-2 Pohled na pracoviště a uspořádání zařízení při měření dilatace směsí	114
Obr. 6-3 Ukázky vyrobených vzorků pro měření dilatace.....	115
Obr. 6-4 Forma na výrobu vzorků pro zkoušku dilatace.....	116
Obr. 6-5 Pohled na měřicí zařízení v okamžiku ohřevu vzorku,.....	118
Obr. 6-6 Pohled na křemennou trubici dilatometru se vzorkem po ohřevu.....	118
Obr. 6-7 Pohled na zborcený vzorek při chladnutí volně na vzduchu	118
Obr. 6-8 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorků sledovaných směsí při ohřevu šokem, 800 °C	120
Obr. 6-9 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorků sledovaných směsí při jejich ohřevu šokem, teplota 1000 °C	120
Obr. 6-10 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě vzorků sledovaných směsí při postupném ohřevu na teplotu 1000 °C	121
Obr. 6-11 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při ohřevu vzorku.....	122
Obr. 6-12 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při ohřevu vzorku tepelným šokem, teplota 1000 °C	123
Obr. 6-13 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase při postupném ohřevu vzorku na teplotu 1000 °C	123
Obr. 6-14 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě sádrových směsí č. VI, č. VII, č. VIII, č. IX, č. X a č. XI při šokovém ohřevu vzorku na teplotu 800 °C.....	124
Obr. 6-15 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase sádrových směsí č. VI, č. VII, č. VIII, č. IX, č. X a č. XI při šokovém ohřevu vzorku na teplotu 800 °C.....	124
Obr. 6-16 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na teplotě sádrových směsí č. VI, č. VII, č. VIII, č. IX, č. X a č. XI šokovém ohřevu na teplotu 1000 °C.....	125
Obr. 6-17 Grafické závislosti průměrných hodnot dilatace na čase sádrových směsí č. VI, č. VII, č. VIII, č. IX, č. X a č. XI při šokovém ohřevu na teplotu 1000 °C.....	125
Obr. 6-18 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. II (ST 53 PAP 3% Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 800 °C.....	134
Obr. 6-19 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. II (ST 53 PAP 3% Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C.....	134
Obr. 6-20 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. V (ST 56 PAP 3% Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 800 °C.....	135
Obr. 6-21 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. V (ST 56 PAP 3% Novanol) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C.....	135
Obr. 6-22 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. VI (sádra Het- bílá 50%/50%) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C.....	136
Obr. 6-23 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. VIII (sádra Het- šedá 50%/50%) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 800 °C.....	136
Obr. 6-24 Grafické závislosti průměrných hodnot plynovornosti a dilatace na čase směsí č. IX (sádra Het-šedá 75%/25%) při ohřevu vzorků šokem na teplotě 1000 °C.....	137

Seznam tabulek

Tabulka 1-1 Přehled výroby jader v r.1977 a v r.1986 v SRN [%], [61].....	17
Tabulka 2-1 Teplota tání různých vybraných druhů ostřiv, [1].....	25
Tabulka 3-1 Přehled lineárních teplotních součinitelů vybraných druhů látek [79], [80]	43
Tabulka 3-2 Rozkladné teploty některých látek [5].....	50
Tabulka 3-3 Orientační hodnocení různých procesů tvorby plynů procentuálně z celkového množství plynů při liti [5]	50
Tabulka 4-1 Výsledky výpočtů uvolněných plynů z uvedených reakcí.....	70
Tabulka 4-2 Výsledky výpočtů změn Gibbsovy energie.....	76
Tabulka 5-1 Přehled vzorků pro měření plynotvornosti (I. etapa experimentů).....	90
Tabulka 5-2 Přehled vzorků pro měření plynatosti (II. etapa experimentů)	93
Tabulka 5-3 Přehled vzorků pro měření plynotvornosti (III. etapa experimentů).....	95
Tabulka 5-4 Přehled vzorků pro měření plynotvornosti (IV. etapa experimentů)	96
Tabulka 6-1 Přehled prováděných experimentálních měření dilatace	115
Tabulka 6-2 Ukázka vybraných naměřených a vypočítaných hodnot získaných z jednoho měření dilatačních změn.....	119
Tabulka 6-3 Hodnoty teplot T a dilatace a k vypočítané příslušné hodnoty součinitele teplotní roztažnosti, ST 52 PAP 3 % NOVANOLU (ohřev šokem na teplotu 800 °C).....	129
Tabulka 6-4 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. I (ST 52 PAP).....	130
Tabulka 6-5 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. II. (ST 53 PAP)	130
Tabulka 6-6 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. III. (ST 54 PAP)	131
Tabulka 6-7 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. IV. (ST 55 PAP).....	131
Tabulka 6-8 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. V. (ST 56 PAP).....	131
Tabulka 6-9 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VI (Het-bílá 50 %/50 %).....	132
Tabulka 6-10 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VII (Het-bílá 75%/25%) ...	132
Tabulka 6-11 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. VIII	132
Tabulka 6-12 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. IX	132
Tabulka 6-13 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. X.....	133
Tabulka 6-14 Vypočítané součinitele teplotní roztažnosti pro směs č. XI	133