

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 624

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Petr Cupák

Studium
biogenních poživ

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

Ing. Petr Cupák

STUDIUM BIOGENNÍCH POJIV

STUDY OF BIOGENOUS BINDERS

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE

OBOR	Strojírenská technologie - odbor slévárenství
VEDOUCÍ PRÁCE	Prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.
OPONENTI	Prof. Ing. Petr Jelínek, CSc., dr.h.c. Ing. Alois Neudert, Ph.D.
DATUM OBHAJOBY	7.4.2011

KLÍČOVÁ SLOVA

slévárenské formovací směsi, biogenní pojiva, kožní kliš, technická želatina, polyaromatické uhlovodíky

KEY WORDS

Foundry shaping mixtures, biogenic binders, skin glue, technical gelatin, polycyclic aromatic hydrocarbon

Místo uložení originálu dizertační práce

Areálová knihovna fakulty strojního inženýrství VUT Brno (Technická 2896/2, 616 69 Brno)

© Petr Cupák, 2011

ISBN 978-80-214-4289-4

ISSN 1213-4198

OBSAH

1.	ÚVOD	5
2.	OBSAH A CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE	5
3.	TEORETICKÁ ČÁST	6
3.1	Směsi s biogenními pojivy	6
3.2	Škodlivé látky používané při použití organických pojivových systémů	8
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	8
4.1	POUŽITÉ SUROVINY	8
4.1.1	Ostřivo	8
4.1.2	Pojivo	8
4.2	METODA WB	9
4.2.1	Složení zkušebních jádrových směsí pro metodu WB	9
4.2.2	Hodnoty pevnosti v ohybu zkušebních jádrových směsí při použití metody WB	10
4.3	METODA MIKROVLNNÉHO VYTVRZOVÁNÍ	12
4.3.1	Příprava zkušebních jádrových směsí pro metodu mikrovlnného vytvrzování	12
4.3.2	Výroba normalizovaných zkušebních trámeček pro metodu mikrovlnného vytvrzování	12
4.3.3	Hodnoty pevnosti v ohybu zkušebních jádrových směsí při použití mikrovlnného vytvrzování	13
4.4	ZBYTKOVÉ PEVNOSTI ZKUŠEBNÍCH JÁDROVÝCH SMĚSÍ A TGA POJIV	16
4.4.1	Zbytkové pevnosti směsí vytvrzených v teplém jaderníku	16
4.5	TGA VYBRANÝCH POJIV	16
4.6	RECYKLOVATELNOST SMĚSÍ S BIOGENNÍM POJIVEM TOPAZ SPECIÁL	17

4.7 ZKOUŠKY ODLÉVÁNÍ AI SLITINY DO SMĚSÍ S BIOGENNÍMI POJIVY	17
4.8 TEKUTOST JÁDROVÝCH SMĚSÍ S BIOGENNÍMI POJIVY.....	18
4.9 ZTRÁTA ŽÍHÁNÍM A VÝVIN PLYNŮ ZE SMĚSÍ S VYBRANNÝMI BIOGENNÍMI POJIVY	19
4.9.1 Ztráta žiháním zkušebních směsí s biogenními pojivy ve stavu po vytvrzení	19
4.9.2 Vývin plynů ze zkušebních směsí s biogenními pojivy	19
4.9.3 Srovnání ztráty žiháním se směsmi PUCB a FURAN ve stavu po vytvrzení	19
4.9.4 Vývin plynů ze srovnávacích směsí s pojivovými systémy PUCB a FURAN	20
4.10 OBALENÍ ZRN OSTŘIVA POJIVEM A POJIVOVÉ MŮSTKY	20
4.11 EKOLOGICKÉ VLASTNOSTI VYBRANÝCH BIOGENNÍCH POJIV	21
4.11.1 Obsah škodlivin v jádrových směsích s vybranými biogenními pojivy	21
4.11.2 Obsah škodlivin v plynných spalinách jádrové směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL	21
4.12 PROVOZNÍ ZKOUŠKA JÁDROVÉ SMĚSI S BIOGENNÍM POJIVEM KOŽNÍ KLIH K-2 PŘI ODLÉVÁNÍ ODLITKU Z AI SLITINY	22
5. ZÁVĚR	24
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INTERNETOVÝCH ZDROJŮ	25
7. VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST	27
8. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	28

1. ÚVOD

Slévárenská výroba, tvořící nedílnou součást strojírenství, je zdrojem produkujícím životnímu prostředí nebezpečné odpady. Jedná se o odpady pevné, plynné i kapalné. Podstatnou část těchto škodlivých odpadů ve slévárenství produkuje výroba forem a jader. Vyhnout se zcela produkci těchto odpadů není možné, je však možné je redukovat použitím vhodných technologií výroby a vhodných surovin používaných pro výrobu slévárenských forem a jader. Zdrojem škodlivin jsou především pojiva, tvrdidla a katalyzátory používané k pojení ostřiva. Zde musí docházet ke kompromisu mezi ekologičností procesu výroby a požadovanými technologickými vlastnostmi vyrobených forem a jader, také ekonomičnost výroby musí být přijatelná.

V současnosti používaná pojiva lze rozdělit na dvě skupiny, jež se poněkud liší svými vlastnostmi.

První skupinu (a historicky dříve rozšířenou) tvoří pojiva anorganická, k nimž patří především pojiva jílová, sodné silikáty (vodní skla), pojiva na bázi anorganických solí a v malé míře také cementy a sádra. Neustálý vývoj probíhající především v oblasti pojiv na bázi sodných silikátů (DESIL J, DILAB, CORDIS, INOTEC, AWB...) geopolymerů (RUDAL, GEOPOL...) a anorganických solí (HYDROBOND, BEACH BOX, LAEMPE KB...) vylepšil technologické vlastnosti těchto pojiv na úroveň často již srovnatelnou s druhou skupinou pojiv, kterou tvoří pojiva organická. Velkou výhodou pojiv anorganických je jejich minimální škodlivost pro životní prostředí. Technologické vlastnosti směsí s tradičními a hojně rozšířenými anorganickými pojivy však často zaostávají za směsmi pojenými organickými pojivy, což omezuje sortiment odlitků, pro které jsou tyto směsi použitelné.

Naopak směsi s organickými pojivy, jež tvoří druhou skupinu používaných směsí, dovolují díky svým lepším technologickým vlastnostem odlévat širší sortiment odlitků, ovšem za cenu mnohdy velmi negativních dopadů na životní prostředí a hygienu práce. Při používání organických pojivových systémů se během pracovního procesu uvolňují zdraví škodlivé exhalace (fenol, formaldehyd...) včetně polyaromatických uhlovodíků (benzen, toluen, xylen, naftalen...), které mohou mít i karcinogenní nebo mutagenní účinky. Také samotné komponenty organických pojivových směsí velmi často patří mezi škodlivé látky. Tyto skutečnosti mají i ekonomický dopad – deponie odpadů je drahá, provozy pracující s těmito látkami musí investovat značné částky na ochranu pracovního a životního prostředí. I v oblasti organických pojivových systémů však existují materiály, jejichž použití je šetrné k životnímu prostředí a které zachovávají většinu výhod, kvůli nimž jsou organická pojiva používána, patří do relativně nové skupiny tzv. biogenních pojiv (GMBOND®).

2. OBSAH A CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE

Disertační práce se zabývá zkoumáním použitelnosti v České republice dostupných surovin na bázi biopolymerů jako pojiv pro slévárenské formovací a jádrové směsi.

Cílem práce je zjistit technologické a ekologické vlastnosti několika biopolymerních materiálů na bázi kožního klihu a technické želatiny, jejich chování během technologického procesu výroby jader.

3. TEORETICKÁ ČÁST

Formovací a jádrové směsi používané v procesu výroby odlitků se skládají ze 2 hlavních komponent: z ostřiva (zrnitý materiál většinou minerálního původu), jež tvoří většinu objemu a hmotnosti (obvykle nad 90 %) těchto směsí a pojiva, které tvoří spojovací můstky mezi zrny ostřiva. Vlastnosti těchto můstků (velikost adheze a koheze) jsou rozhodující pro pevnostní vlastnosti vytvrzených směsí a také pro případnou regeneraci formovacích a jádrových směsí.

Vývoj pojiv se ubírá dvěma směry podle kterých lze pojiva rozdělit na skupiny. Jednu skupinu tvoří **pojiva anorganická** mezi něž patří především jíly a vodní sklo, menší míře jsou používány také sádra a cement. Výhodou těchto pojiv je jejich malá škodlivost pro životní prostředí, malý vývin plynů při odlévání. Značnou nevýhodou některých rozšířených pojiv z této skupiny (vodní skla) jsou jejich horší vlastnosti pevnostní (nižší pevnost po vytvrzení a naopak vyšší zbytkové pevnosti po odlití – mají horší rozpadavost), také jejich regenerovatelnost bývá podstatně horší ve srovnání s organickými pojivy. U nově vyvinutých anorganických pojiv, kam patří geopolymerní pojiva a pojiva na bázi anorganických solí se již podařilo výrazně zlepšit jejich vlastnosti a mohou tedy konkurovat druhé skupině pojiv, kterou tvoří **pojiva organická**. Organická pojiva se vyznačují vyššími pevnostmi po vytvrzení, nižšími zbytkovými pevnostmi, vyšším vývinem plynů při odlévání, lepší regenerovatelností ale také bohužel větším negativním vlivem na životní prostředí, výjimku tvoří materiály patřící do skupiny biogenních materiálů, jejichž vliv na životní prostředí není škodlivý.

3.1 Směsi s biogenními pojivy

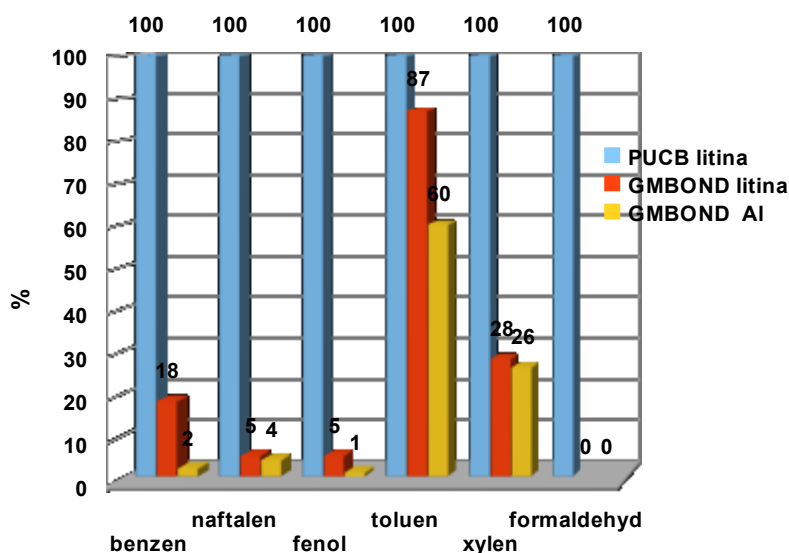
Pojiva těchto směsí tvoří biogenní látky, tedy látky vznikající při průběhu „živých procesů“ v živočišné nebo rostlinné říši (při růstu živých organismů nebo při jejich látkové výměně).

Takové pojivo vyvinula firma General Motors a vyrábí ho firma Hormel Foods Corporation pod názvem GMBOND[®] pro výrobu jader při výrobě odlitků především z Al slitin. Základem tohoto pojiva jsou proteiny (bílkoviny). Jsou to materiály pocházející z přírodních, obnovitelných zdrojů. Většinu pojivového systému tvoří kombinace různých typů polypeptidových molekul a dlouhých řetězců aminokyselin. Pro zrychlení termické degradace pojiva v jádrech po odlití je přidáno malé množství oxidů železa, zajišťujících dostatek kyslíku pro tepelnou degradaci. Tepelná degradace tak probíhá při teplotách nižších než 450 °C [3]. Pojivo GMBOND[®] bylo testováno Programem pro redukci slévárenských emisí (Casting Emission Reduction Program = CERP), což je výzkumná skupina spolupracující s různými americkými federálními agenturami včetně ministerstva obrany, a přitom bylo zjištěno, že při použití tohoto pojiva klesají emise organických těkavých látek o více než 90 % [4] v porovnání s použitím pojiv s fenolickými uretanovými reziny. Pojivo je naprosto netoxické. GMBOND[®] má formu vodou rozpustného prášku, který po rozpuštění ve vodě, nabalení na zrna ostřiva, a následném vysušení utváří biopolymerové vazby. Tyto vazby jsou reverzibilní, vadná jádra vyrobená za použití tohoto pojiva je tedy možné recyklovat.

Pojivo v odpadním písku není toxické a navíc biodegraduje, vyvážený písek tedy nemá charakter odpadu a je použitelný dokonce i v zemědělství [7]. Dle [8] při použití pojiva GMBOND[®] dochází ke snížení emisí polyaromatických uhlovodíků, těkavých organických sloučenin a dalších škodlivin ve srovnání s metodou polyuretanového CB (PUCB) o desítky procent.

V [9] je konkretizováno snížení emisí benzenu, naftalenu, fenolu, toluenu, xylenu a formaldehydu ve srovnání s použitím PUCB viz graf 1:

**SNÍŽENÍ EMISÍ BENZENU, NAFTALENU, FENOLU,
TOLUENU,
XYLENU A FORMALDEHYDU
PŘI POUŽITÍ POJIVA GMBOND VE
SROVNÁNÍ S PUCB**

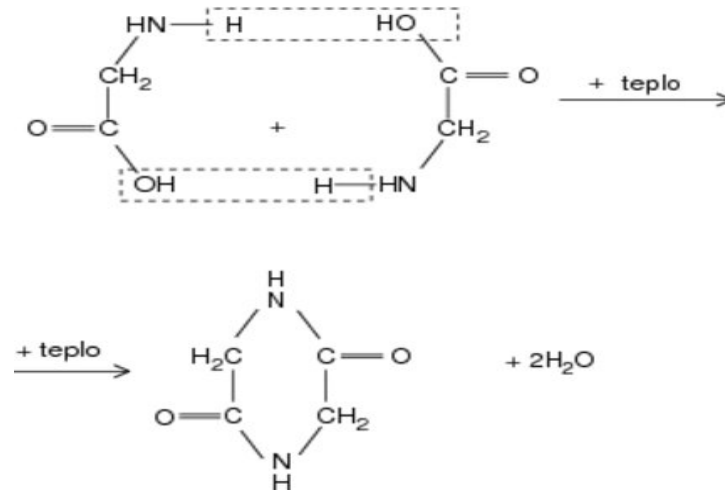


Graf 1: snížení emisí benzenu, naftalenu, fenolu, toluenu, xylenu a formaldehydu ve srovnání s použitím PUCB

Proteiny (bílkoviny) patří mezi biopolymery, skládají se z aminokyselin které jsou vzájemně spojeny peptidovou vazbou -CO-NH-. Proteiny obsahují více než 100 aminokyselin (obvykle několik set až několik tisíc) [10]. Biopolymery jsou přírodní, vysokomolekulární látky s relativní molekulární hmotností řádově 10^3 až 10^6 g/mol. Minimální molární hmotnost bílkovin je 10 000 g/mol, menší konjugáty aminokyselin se řadí mezi peptidy [11]. Proteiny jsou podstatou všech živých organismů, plní různé funkce, např.: stavební (kolagen, elastin, keratin), skladovací a transportní (hemoglobin, transferin)... [12]. Díky této své podstatě je toto pojivo netoxické (ovšem existují i jedovaté proteiny – jedy hadů a mořských živočichů), ve srovnání s ostatními organickými pojivy má mnohem nižší emise nebezpečných látek a také menší množství škodlivin v pevných odpadech. Molekuly proteinů mohou vytvářet protáhlé, vláknité, ve vodě nerozpustné struktury (skleroproteiny) a kulovité nebo elipsoidní, ve vodě rozpustné struktury (sferoproteiny) [12].

Pevnostní charakteristiky biopolymerního materiálu souvisí s obsahem různých aminokyselin. Dle [13] se jako vhodné jeví aminokyseliny: prolin, glycin, alanin, arginin, kyselina glutamová a kyselina asparagová. Naopak nevhodný je cystein, který tvoří disulfidové vazby a tak znemožňuje rozpouštění proteinové molekuly ve vodě, čímž brání použití vody jako ekologicky nezávadného rozpouštědla.

Vytvrzování pojiva na bázi biopolymeru probíhá dle schematu na obr. 1. Jedná se o děj fyzikální (dehydratace) a nikoliv chemický. Je to děj reverzibilní, což je výhodné z hlediska případné recyklace směsi s takovým pojivem. Nevýhodou ovšem je, že pojivo může navlhat během skladování a pevnost vytvrzené formovací nebo jádrové směsi s proteinovým pojivem může postupem času při nevhodných skladovacích podmínkách klesat.



Obr. 1: dehydratace pojiva na bázi biopolymerů [14]

3.2 Škodlivé látky používané při použití organických pojivových systémů

Tyto látky jsou buď obsažené v pojivových systémech, nebo se tvoří během tepelné expozice složek pojivových systémů při odlévání. Jedná se o aceton, alkohol, aminy, benzen, fenol, formaldehyd, furfurylalkohol, furan, metanol, metyletylketon, metylformiát, močovina, naftalen, SO₂, toluen, xylén.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité suroviny

4.1.1 Ostřivo: ostřivo ŠH 22

4.1.2 Pojivo: jako pojiva byly použity následující suroviny :

TOPAZ SPECIÁL

Je to kožní klič v suchém, zrnitém stavu, žluté až tmavohnědé barvy.

TOPAZ I

Je kožní klič v suchém zrnitém stavu, světle žluté barvy.

TECHNICKÁ ŽELATINA

Je velmi čistý a jemný kožní klič v suchém zrnitém stavu, žluté až tmavohnědé barvy.

KOŽNÍ KLIH K-2

Je kožní klich v suchém zrnitém stavu, žluté až tmavohnědé barvy.

KLIH MODIFIKOVANÝ

Je to modifikovaný kožní klich v suchém zrnitém stavu, medové barvy. Používá se jako rychleschnoucí nízkotavné lepidlo především v papírenském a polygrafickém průmyslu. Neobsahuje žádné nebezpečné látky ani látky podléhající povinnému označení [21].

Všechna uvedená pojiva jsou rozpustná ve vodě, po vysušení opět přechází v tuhou látku. Jsou vyráběna z přírodních surovin a neobsahují žádné nebezpečné látky. Jsou dobře biologicky odbouratelná, po naředění je lze likvidovat v biologické čistírně odpadních vod [20]. Pro vytvoření směsi s těmito pojivy je nutno odstranit vodu ze zkušebních směsí, kde je pojivo přítomno jako vodní roztok. Reálné možnosti k odstranění vody jsou buď dehydratací v teplém jaderníku (metody WB nebo HB) nebo působením mikrovlnného záření. Pro vytvoření zkušebních vzorků byly použity obě metody, jako první metoda WB.

4.2 METODA WB

4.2.1 Složení zkušebních jádrových směsí pro metodu WB

Složení zkoušených jádrových směsí je uvedeno v tabulce č. 1:

Číslo směsi	pojivo	Množství pojiva [hm.%]	ostřívo	Množství ostřiva [hm.%]	Voda [hm.%]
1	TOPAZ SPECIÁL	1	ŠH 22	99	4
2	TOPAZ I	1	ŠH 22	99	4
3	TECHNICKÁ ŽELATINA	1	ŠH 22	99	4
4	KOŽNÍ KLIH K-2	1	ŠH 22	99	4
5	KLIH MODIFIKOVANÝ	1	ŠH 22	99	4

Tabulka 1: složení zkušebních jádrových směsí

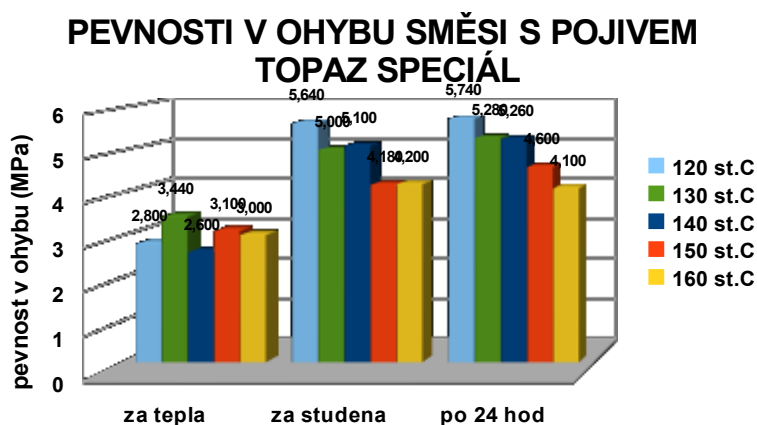
Voda je použita pouze jako rozpouštědlo, není součástí směsi po vytvrzení, proto je uváděna jako podíl nad 100 hmotnostních %.

Z jádrových směsí byly vyrobeny normalizované zkušební trámečky o čtvercovém průřezu 500 mm² a délce 170 mm. Vstřelovací tlak byl zvolen ve výši asi 2/3 maximálního možného vstřelovacího tlaku, konkrétně 0,6 MPa.

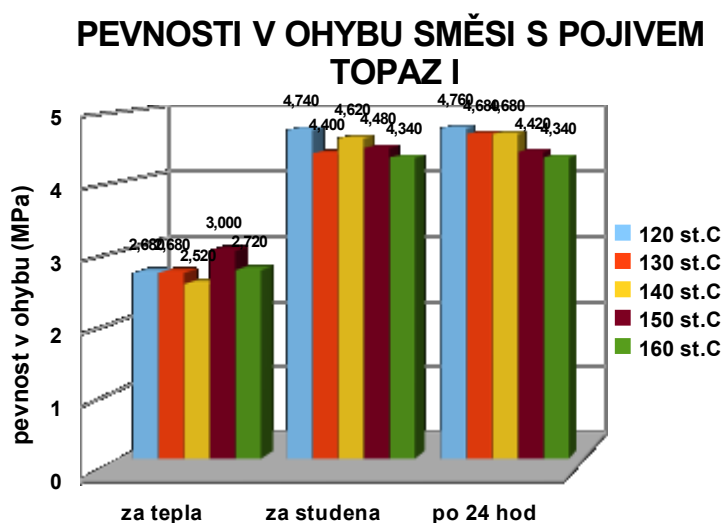
Všech pět pojiv bylo po vstřelení do jaderníku vytvrzováno postupně při teplotách 100, 110, 120, 130, 140, 150 a 160 °C a byly sledovány dosažené pevnosti v ohybu ihned po vytvrzení zkušebních vzorků (pevnost za tepla), pevnost po ochlazení vzorků na teplotu 25 °C (pevnost za studena) a pevnost po 24 hodinách. Měření bylo prováděno na hydraulickém pevnostním přístroji GF vždy v počtu pěti měření pro každou teplotu vytvrzování u každého pojiva, výsledky měření pevností jsou znázorněny i v grafech č. 2, 3, 4, 5 a 6. Tabulky se všemi naměřenými hodnotami jsou součástí disertační práce.

Všechny hodnoty získané měřením byly podrobeny statistické kontrole, Grubbsovu testu, který je schopen odhalit, zda odchylky krajních naměřených hodnot (minima a maxima) v sérii měření jsou důsledkem hrubé chyby při měření a je tedy nutné je ze souboru naměřených hodnot vyloučit, nebo zda jsou všechny výsledky měření použitelné. Byla zvolena úroveň pravděpodobnosti $p = 0,01$, tedy 99 %. Všechny naměřené hodnoty vyhovely Grubbsovu testu.

4.2.2 Hodnoty pevnosti v ohybu zkušebních jádrových směsí při použití metody WB

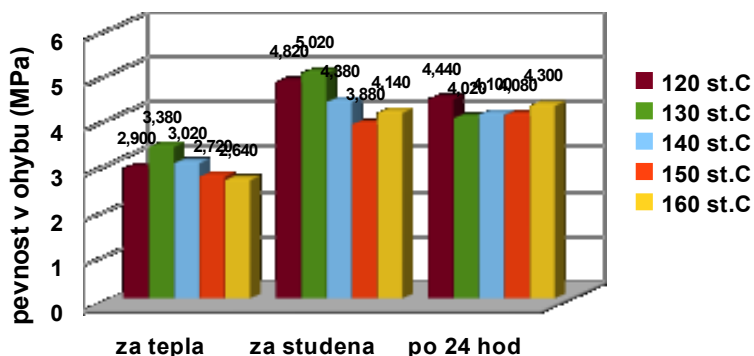


Graf 2: pevnosti v ohybu směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL



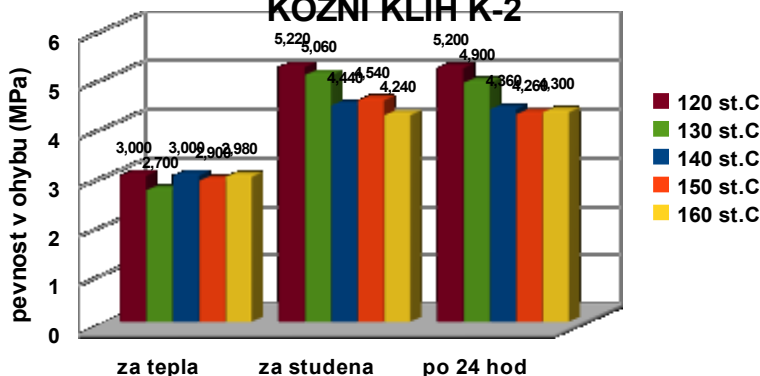
Graf 3: pevnosti v ohybu směsi s pojivem TOPAZ I

PEVNOSTI V OHYBU SMĚSI S POJIVEM TECHNICKÁ ŽELATINA



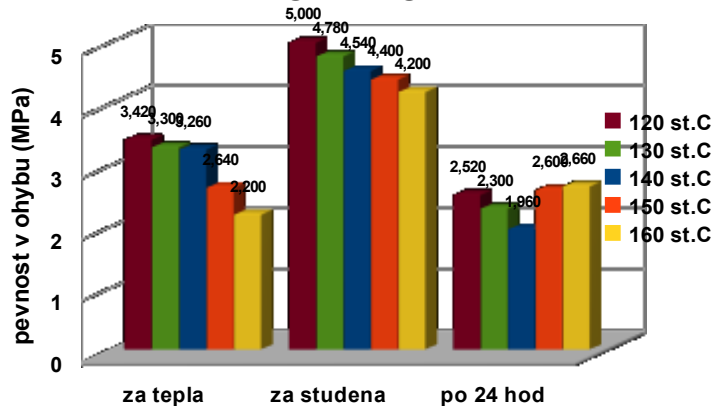
Graf 4: pevnosti v ohybu směsi s pojivem TECHNICKÁ ŽELATINA

PEVNOSTI V OHYBU SMĚSI S POJIVEM KOŽNÍ KLIH K-2



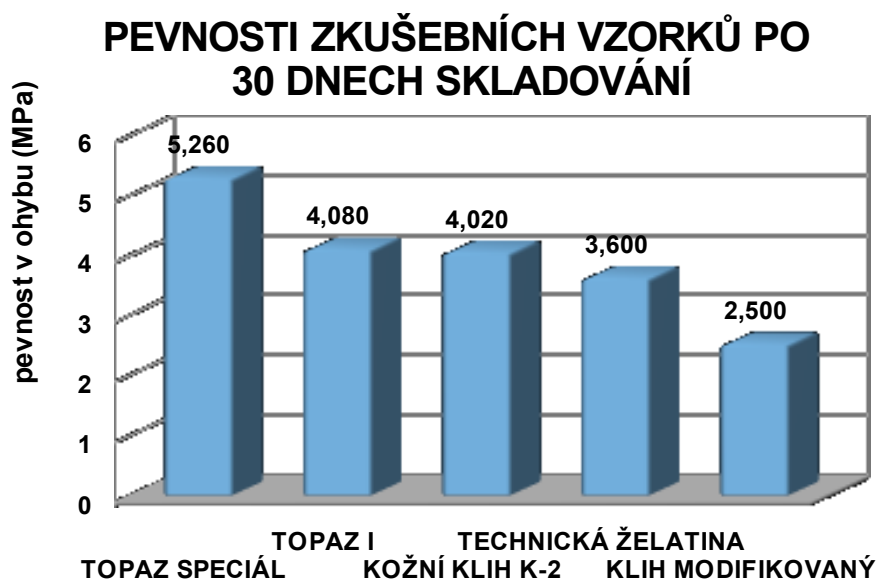
Graf 5: pevnosti v ohybu směsi s pojivem KOŽNÍ KLIH K-2

PEVNOSTI V OHYBU SMĚSI S POJIVEM KLIH MODIFIKOVANÝ



Graf 6: pevnosti v ohybu směsi s pojivem KLIH MODIFIKOVANÝ
Optimální teplota při vytvrzování v teplém jaderníku je 120 °C. Zkoušená pojiva vykazují

dostatečné pevnosti za tepla (což můžeme považovat za pevnost manipulační, nutnou k vyjmutí jádra z jaderníku) i za studena. Pro ověření průběhu pevnosti vytvrzených vzorků v závislosti na čase (což lze chápat jako skladovatelnost) byly vyrobeny další zkušební trámečky ze stejným složením směsí opět při vstřelovacím tlaku 0,6 MPa. Byly vytvrzovány při teplotě 120 °C po dobu 3 minut a byla změřena jejich pevnost po 30 dnech skladování. Během skladování vzorky ležely volně na laboratorním stole při teplotách 22 – 25 °C a vlhkosti vzduchu 70 – 75 % po uplynutí této doby byla opět změřena pevnost vzorků v ohybu na hydraulickém přístroji GF. Naměřené výsledky byly opět překontrolovány Grubbsovým testem na úrovni pravděpodobnosti $\alpha=0,01$. Získané výsledky jsou uvedeny v grafu č. 7.



Graf 7: pevnosti zkušebních vzorků po 30 dnech skladování

Z hodnot v grafu č. 7 plyne, že nejvyšší pevnost vykazuje směs s pojivem TOPAZ SPECIÁL, která nebyla délkou skladování téměř ovlivněna, a naopak nejnižší pevnost směs s pojivem KLIH MODIFIKOVANÝ.

4.3 METODA MIKROVLNNÉHO VYTVRZOVÁNÍ

4.3.1 Příprava zkušebních jádrových směsí pro metodu mikrovlnného vytvrzování

Bylo použito stejné složení směsí jako pro metodu WB. Složení směsí je uvedeno v tabulce č.1.

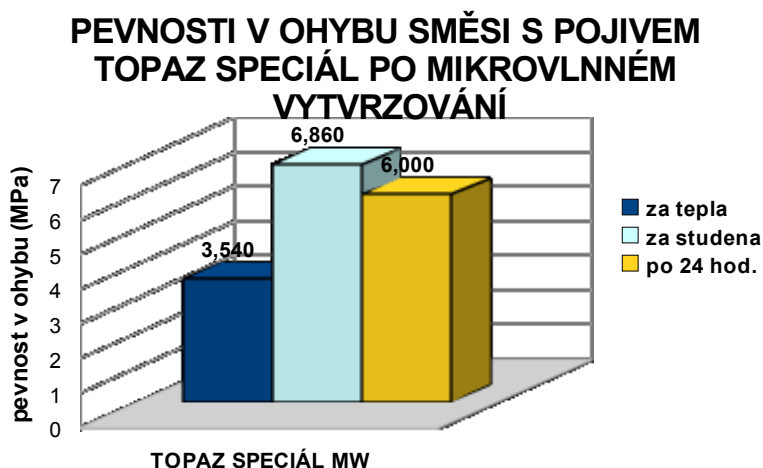
4.3.2 Výroba normalizovaných zkušebních trámeček pro metodu mikrovlnného vytvrzování

Jádra byla z namísených směsí ručně pýchována do rozebíratelného dřevěného jaderníku, zvláště vyrobenému pro tento účel. Mikrovlnný ohřev byl prováděn v mikrovlnné troubě IGNIS AKL 256/IG/WH o pracovní frekvenci 2450 MHz, max. příkonu 1250 W a maximálního výkonu 750 W s možností nastavení času a výkonu ohřevu.

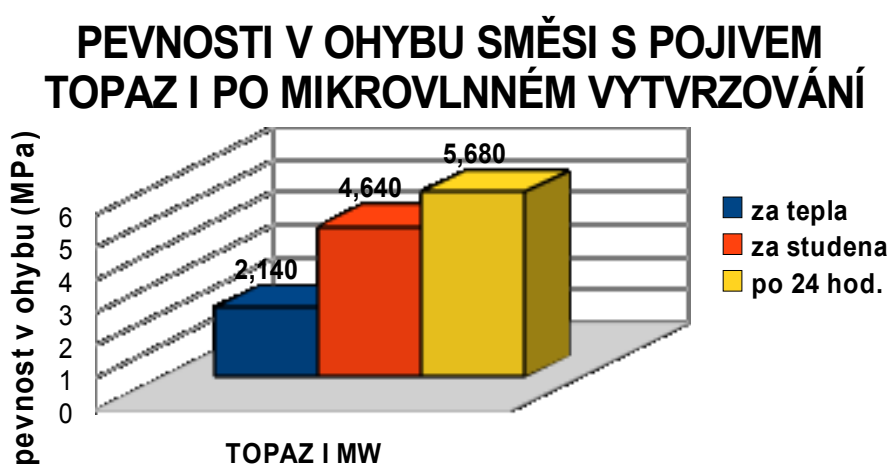
Bylo měřeno vždy opět 5 vzorků („za tepla“, „za studena“ a po odstátí 24 hodin), naměřené

výsledky byly opět kontrolovány Grubbsovým testem (opět na úrovni pravděpodobnosti $\alpha = 0,01$) kvůli vyloučení hrubých chyb měření. Zjištěné výsledky jsou uvedeny v grafech č. 8 – 12.

4.3.3 Hodnoty pevnosti v ohybu zkušebních jádrových směsí při použití mikrovlnného vytvrzování

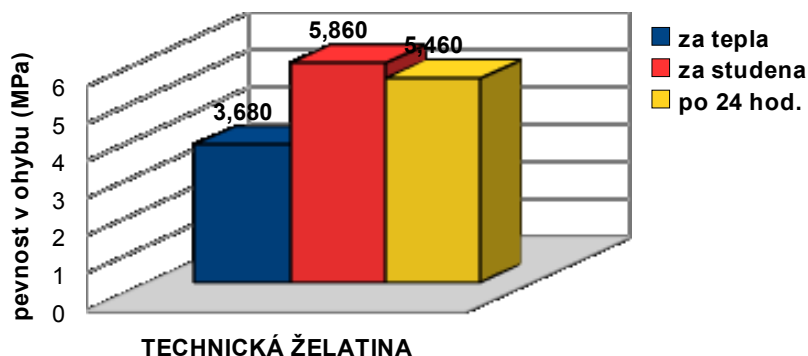


Graf 8: pevnosti v ohybu směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL po mikrovlnném vytvrzování



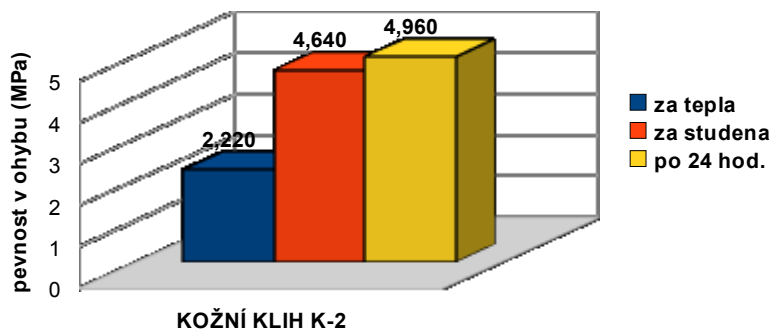
Graf 9: pevnosti v ohybu směsi s pojivem TOPAZ I po mikrovlnném vytvrzování

PEVNOSTI V OHYBU SMĚSI SPOJIVEM TECHNICKÁ ŽELATINA PO MIKROVLNNÉM VYTVRZOVÁNÍ



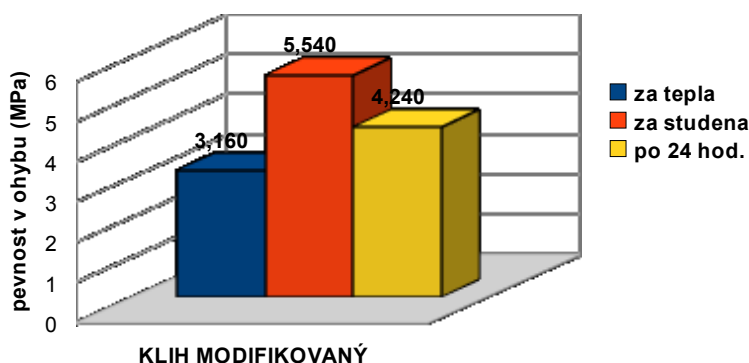
Graf 10: pevnosti v ohybu směsi s pojivem TECHNICKÁ ŽELATINA po mikrovlnném vytvrzování

PEVNOSTI V OHYBU SMĚSI S POJIVEM KOŽNÍ KLIH K-2 PO MIKROVLNNÉM VYTVRZOVÁNÍ



Graf 11: pevnosti v ohybu směsi s pojivem KOŽNÍ KLIH K-2 po mikrovlnném vytvrzování

PEVNOSTI V OHYBU SMĚSI S POJIVEM KLIH MODIFIKOVANÝ PO MIKROVLNNÉM VYTVRZOVÁNÍ

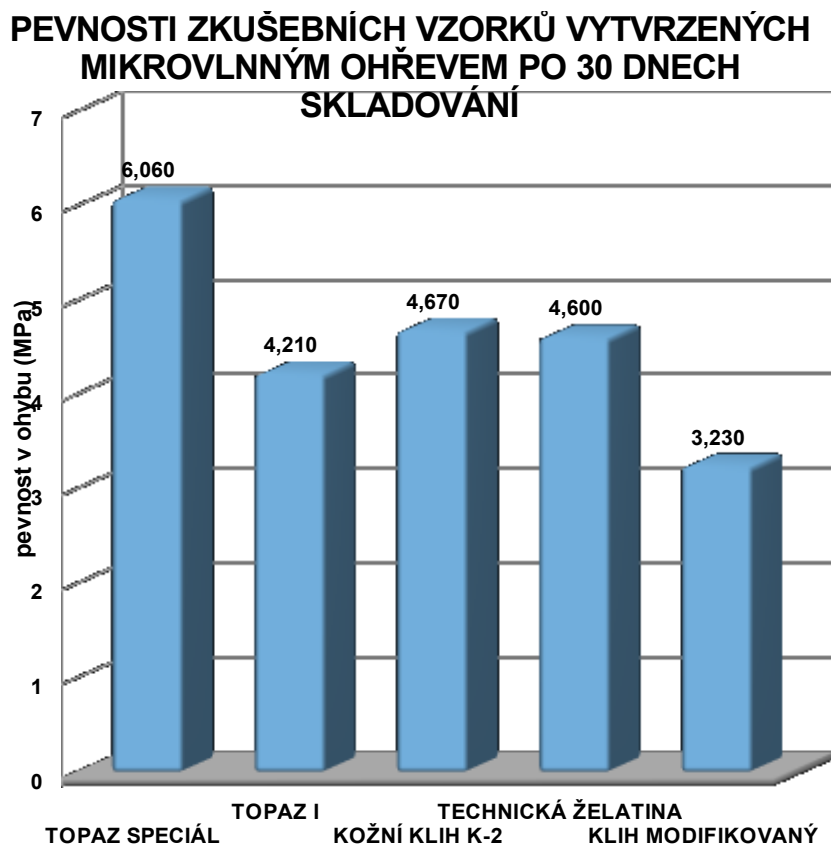


Graf 12: pevnosti v ohybu směsi s pojivem KLIH MODIFIKOVANÝ po mikrovlnném vytvrzování

Během skladování vzorky ležely opět 30 dní volně na laboratorním stole při teplotách 22 – 25 °C a vlhkosti vzduchu 70 – 75 %. Po uplynutí této doby byla opět změřena pevnost vzorků v ohybu .

Naměřené výsledky byly opět překontrolovány Grubbsovým testem na úrovni pravděpodobnosti $\alpha=0,01$

Získané výsledky jsou uvedeny v grafu č. 13.



Graf 13: pevnosti zkušebních vzorků vytvrzených mikrovlnným ohřevem po 30 dnech skladování

Vzorky vytvrzené mikrovlnným zářením mají vesměs vyšší pevnost než vzorky vyrobené technologií WB. Je to znatelné zvláště u směsí s pojivy TOPAZ SPECIÁL, TECHNICKÁ ŽELATINA a KLIH MODIFIKOVANÝ. U ostatních pojiv nejsou tyto rozdíly tak znatelné, nebo jsou dokonce pevnosti po mikrovlnném ohřevu o něco nižší než po ohřevu v teplém jaderníku. Vyšší pevnost v ohybu zkušebních trámečků vyráběných ručním pěstováním (použitým při výrobě zkušebních trámečků pro mikrovlnné vytvrzování) je pravděpodobně způsobena jejich vyšším zhutněním a **nelze proto říci, že mikrovlnný ohřev způsobuje vyšší pevnost vzorků.**

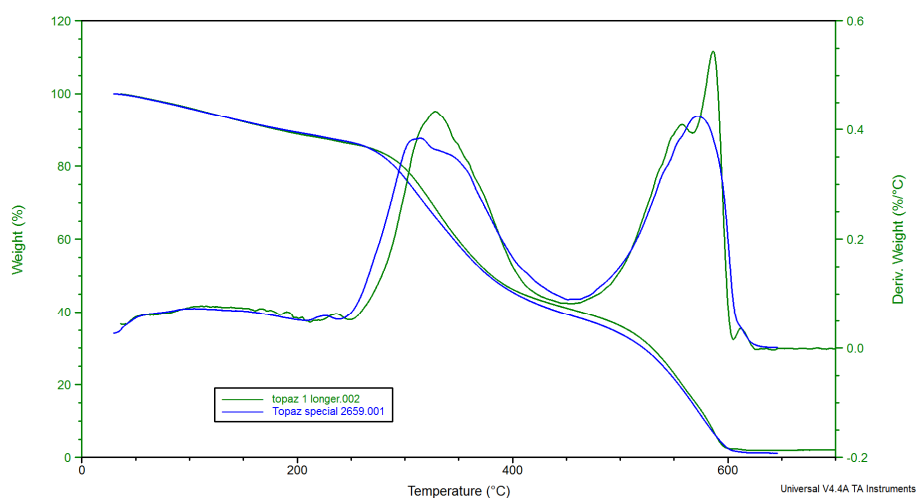
4.4 ZBYTKOVÉ PEVNOSTI ZKUŠEBNÍCH JÁDROVÝCH SMĚSÍ A TGA POJIV

4.4.1 Zbytkové pevnosti směsí vytvrzených v teplém jaderníku

Pro zjištění zbytkových pevností byly vyrobeny vstřelováním zkušební trámečky ze směsí se všemi pojivy o složení uvedeném v tabulce č. 1, byly opět vstřeleny pod tlakem 0,6 MPa do kovového jaderníku zahřátého na teplotu 120 °C, při které mají zkušební směsi nejvyšší pevnosti. Doba vytvrzování byla opět 3 minuty. Zkušební trámečky byly postupně podrobeny tepelnému zatížení 200 °C, 300 °C a 400 °C. Při teplotě 400 °C byly vzorky ze všech zkušebních směsí rozpadlé na několik kusů, to znamená, že teplota termodestrukce leží mezi teplotami 300 a 400 °C. Vzhledem k takto nízké teplotě termodestrukce se nabízí možnost používat zkoušená pojiva při odlévání slitin s nižší lící teplotou (slitiny Al), kde nedochází k tak vysokému tepelnému zatížení forem a jader jako při odlévání slitin železa.

4.5 TGA VYBRANÝCH POJIV

Pojiva TOPAZ SPECIÁL a TOPAZ I byly podrobeny TGA. Průběh křivek obou pojiv je podobný. Zelená křivka představuje hmotnost vzorku v % (TG), modrá je její teplotní derivace (DTG). DTG umožňuje lepší rozlišení jednotlivých kroků. Do teploty cca 200°C se uvolňují těkavější složky a přítomná vlhkost. Jak je vidět na DTG křivce, vykazuje dvě minima kolem 207 a 242°C. Těžko se rozlišuje, který z nich je počátek tepelné degradace pojiva. Minimum 207°C může být pouze náznak 2 kroku uvolnění těkavější frakce, je spojen s relativně malým úbytkem hmotnosti jak je vidět na TG křivce. Kolem 242 °C je patrný náhlý pokles hmotnosti, který lze přiřadit k degradaci. Ta, jak je vidět na grafu č. 14, proběhla ve 2-3 hlavních krocích naznačených na TG křivce (opět odpovídají minimum na DTG křivce). Celkový úbytek při 650°C je téměř 99 %, popel byl bílé barvy, jedná se pravděpodobně o minerální příměsi. Pro kontrolu bylo provedeno druhé měření, výsledek byl totožný.



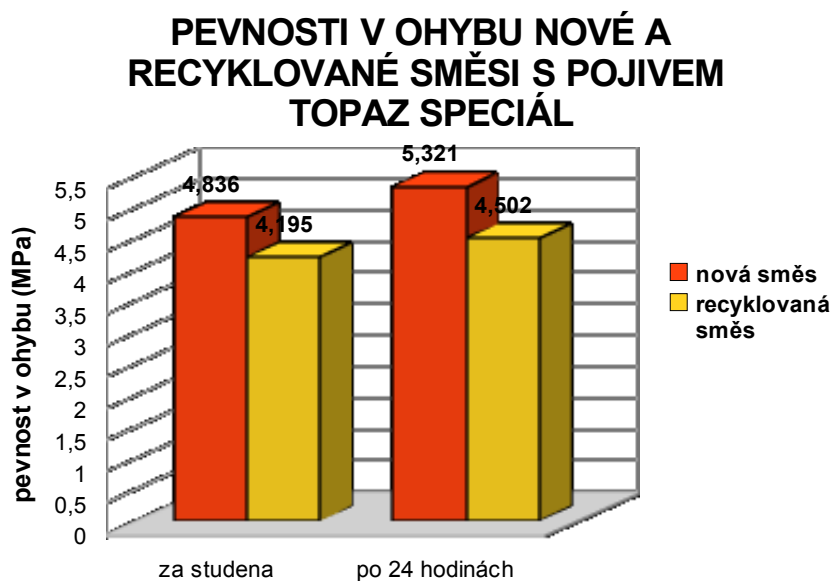
Graf 14: srovnání TGA pojiv TOPAZ SPECIÁL a TOPAZ I

4.6 RECYKLOVATELNOST SMĚSI S BIOGENNÍM POJIVEM TOPAZ SPECIÁL

Recyklací rozumíme opětovné použití směsi, která ještě neprošla tepelným zatížením při odlití formy a pojivo tak nebylo ovlivněno vysokou teplotou, která může způsobit až jeho termodestrukci. Recyklovaná směs bývá pouze rozdrčena a přidána jako větší či menší podíl ke směsi nově připravené. Rozpustnost biogenních pojiv, včetně pojiv zkoumaných v této práci, ve vodě dovoluje snadné odstranění pojiva z ostřiva a tedy regeneraci mokrou cestou.

Všechna zkoušená pojiva umožňují snadný rozklad vytvrzených nespálených jader ve vodě.

Pro recyklaci směsi je jednodušší, než pojivo rozpouštět ve vodě a pak směs sušit na přijatelnou vlhkost, použít pouhé rozdrčení směsi v suchém stavu (např. ve vibračním drtiči) a následné zavlhčení rozdrčené směsi. Směs s pojivem TOPAZ SPECIÁL byla podrobena zkoušce recyklovatelnosti. Ovlivnění pevnosti zkušebních trámečků použitím zrecyklované směsi (100 % recyklátu bez přídavku dalšího pojiva) je zřejmé z grafu č. 15. Je zřejmé, že použitím 100 % recyklátu došlo ke snížení pevnosti v ohybu o asi 15 % což je dobrý výsledek vzhledem k tomu, že běžně se přidává do nové směsi jen určitý podíl (např. 10 %) recyklátu. Snížení pevnosti je zřejmě ovlivněno jistým úbytkem pojiva během drcení (nechtěným odprašením jemných podílů pojiva setřeného během drcení ze zrn ostřiva).



Graf 15: Pevnosti v ohybu u nové a recyklované zkušební směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL

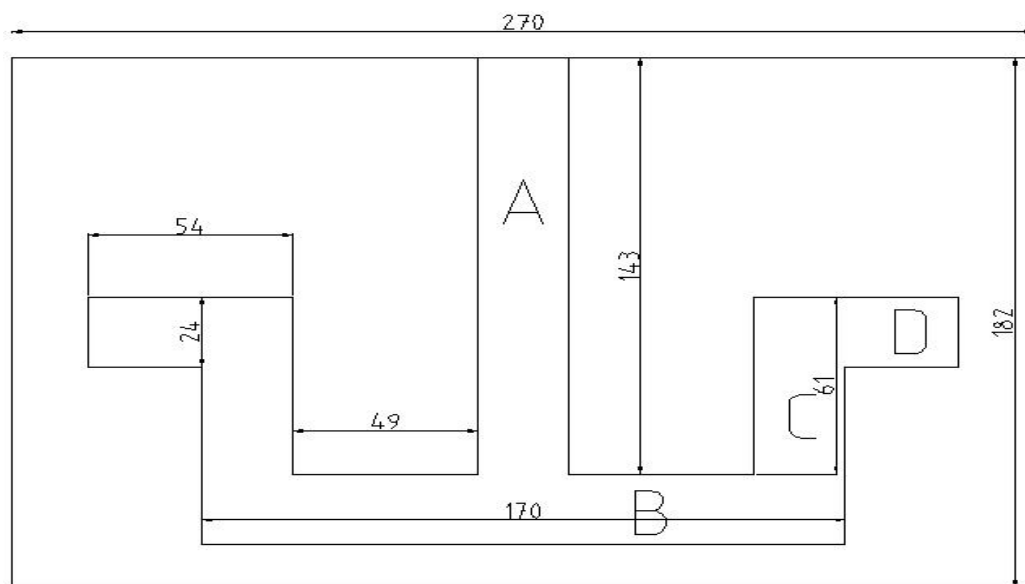
4.7 ZKOUŠKY ODLÉVÁNÍ AL SLITINY DO SMĚSÍ S BIOGENNÍMI POJIVY

Pojiva, která dosahovala dobré výsledky u předchozích zkoušek, konkrétně TOPAZ SPECIÁL, TOPAZ I a KOŽNÍ KLIH K-2, byla použita pro výrobu částí zkušební formy a jader pro odlévání Al slitiny. Trámečky s pojivem TOPAZ SPECIÁL byly použity jako součást zkušební formy schodovitého tvaru, přičemž byly umístěny do hran formy. Tyto hrany tvoří po odlití formy tekutým kovem vnitřní hrany odlitku a jsou tedy maximálně tepelně exponovány.

Forma byla odlita slitinou AlSi8Cu3, lící teplota byla 745 °C. Po odlití a vytlučení formy byly plochy odlitku, vytvořené pomocí zkušebních trámečků, bez připečenin nebo jiných slévárenských vad. Další zkouškou bylo použití zkušebních trámečků jako jader umístěných v tepelné ose nálitků aby se dosáhlo maximálního tepelného zatížení zkušebních směsí. Trámečky ze směsí s pojivy TOPAZ SPECIÁL, TOPAZ I a KOŽNÍ KLIH K-2 byly upevněny svisle do dna formy nálitků tak, že kopírovaly geometrickou a tedy i tepelnou osu nálitků. Opět nebyl použit žádný ochranný nátěr. Horní část jader nebyla nijak upevněna, jádra tedy byla fixována jen v jednom bodě ve dnu formy. Po odlití forem stejnou Al slitinou při stejné lící teplotě (stejná tavba), byly formy po ztuhnutí kovu a ochlazení na teplotu okolí otočeny spodkem nahoru, opatrně rozbity a z otvorů po jádrech v nálitcích byla vysypána jádrová směs se spáleným pojivem pro další zkoušky. Síla stěny odlitku okolo jader se pohybuje od 30 do 40 mm. Odlitky byly rozřezány v rovině procházející podélnou osou otvorů a byl hodnocen povrch a tvar otvorů. Otvory nebyly zdeformovány, přesně kopírovaly tvar, rozměry a orientaci jader, lze tedy potvrdit, že jádra se během lití a tuhnutí odlitku nezdeformovala. V otvorech se nenacházely žádné připečeniny.

4.8 TEKUTOST JÁDROVÝCH SMĚSÍ S BIOGENNÍMI POJIVY

Do zkušebního jaderníku (vyrobeného dle návrhu VŠB-TU Ostrava, katedra slévárenství) o průřezu dutiny 24 x 24 mm (viz obr. 2) byly vstřelovány zkušební jádrové směsi s pojivy TOPAZ SPECIÁL, TOPAZ I a KOŽNÍ KLIH K-2 při vstřelovacích tlacích 0,4 MPa, 0,5 MPa a 0,6 MPa.



Obr. 2: zkušební jaderník pro zkoušku tekutosti jádrových směsí

Zhodnocení tekutosti zkušebních jádrových směsí:

Nejlepších výsledků dosáhla směs s pojivem KOŽNÍ KLIH K-2, zaplnění jaderníku bylo nejlepší při použití všech tří vstřelovacích tlaků, vliv výšky vstřelovacího tlaku na zaplněnost jaderníku byl minimální. Jako druhá nejlepší směs se ukázala směs s pojivem TOPAZ SPECIÁL. Nejhorších výsledků dosáhla směs s pojivem TOPAZ I, při tlaku 0,5 MPa došlo k vytvoření značných „stínů“ v poli C jaderníku. Směs s tímto pojivem nejvíce lepila na jaderník.

4.9 ZTRÁTA ŽÍHÁNÍM A VÝVIN PLYNŮ ZE SMĚSÍ S VYBRANNÝMI BIOGENNÍMI POJIVY

Hodnota zkoušky ztráty žíháním formovacích a jádrových směsí je důležitý parametr směsí, ze kterého lze usuzovat, jak vysoké bude nebezpečí vzniku vad typu bublin způsobených formovacími a jádrovými směsmi v odlitcích do těchto směsí odlévaných. Směsi s pojivy TOPAZ SPECIÁL, TOPAZ I a KOŽNÍ KLIH K-2 byly podrobeny této zkoušce ve stavu směsí po vytvrzení.

4.9.1 Ztráta žíháním zkušebních směsí s biogenními pojivy ve stavu po vytvrzení

Zprůměrované hodnoty ztráty žíháním ze tří měření jsou pro jednotlivé směsi následující:

směs s pojivem TOPAZ SPECIÁL 1,11 %

směs s pojivem TOPAZ I 1,09 %

směs s pojivem KOŽNÍ KLIH K-2 1,10 %.

Hodnoty se tedy pohybují těsně nad 1 %, což lze považovat za velice dobrý výsledek.

4.9.2 Vývin plynů ze zkušebních směsí s biogenními pojivy

Jádrové směsi s pojivy TOPAZ SPECIÁL TOPAZ I a KOŽNÍ KLIH K-2 byly podrobeny (na VŠB-TU Ostrava, katedře slévárství) zkoušce na vývin plynů, byla zjišťována kinetika vývinu plynů. Průběh vývinu plynů z jednotlivých zkušebních směsí se příliš neliší (zvláště mezi pojivy TOPAZ SPECIÁL a TOPAZ I není prakticky žádný rozdíl).

4.9.3 Srovnání ztráty žíháním se směsmi PUCB a FURAN ve stavu po vytvrzení

Pro srovnání bylo provedeno měření ztráty žíháním i u směsí s pojivovým systémem polyuretanového CB (PUCB) a u samotuhnoucí furanové směsi (FURAN). Provedení zkoušky bylo stejné jako v případě směsí s biogenními pojivy.

Zprůměrované hodnoty ztráty žíháním ze tří měření jsou pro jednotlivé směsi následující:

směs s pojivovým systémem PUCB 1,35 %

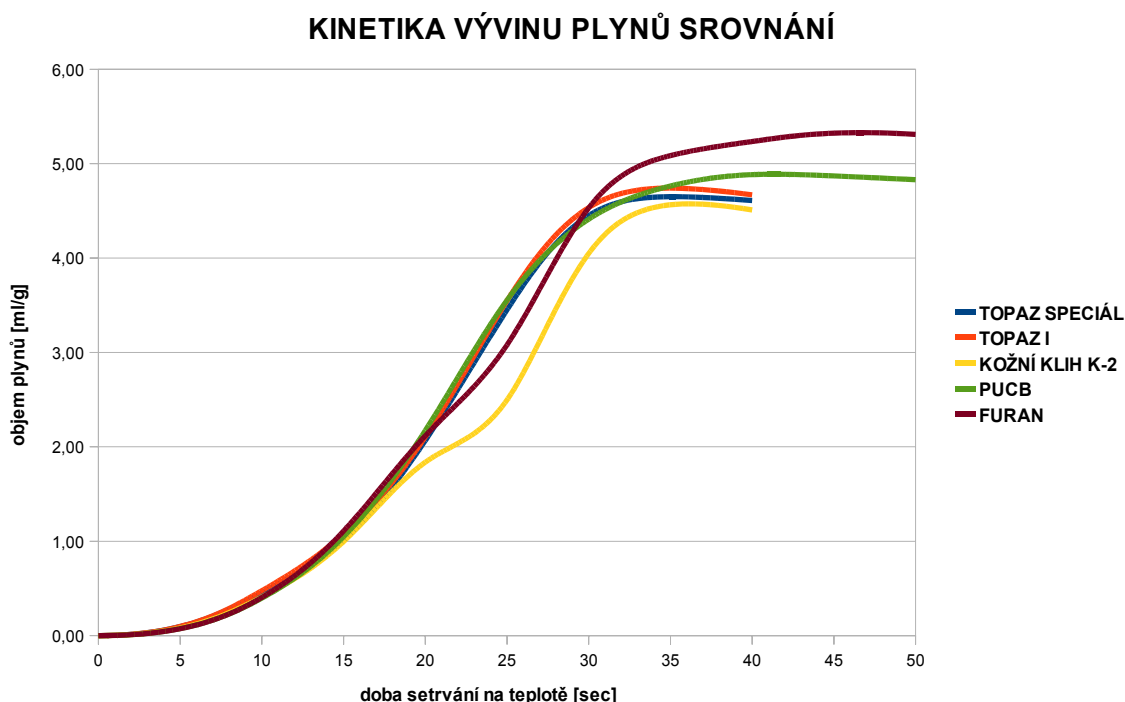
směs s pojivovým systémem FURAN 1,70 %

Ztráty žíháním těchto směsí jsou tedy vyšší než u biogenních pojiv. Množství pojiv a katalyzátorů použitých u těchto směsí bylo ovšem vyšší než u směsí s biogenními pojivy, konkrétně 1,2 % pojiva a 1,2 % tvrdidla u směsi PUCB a 1,2 % pojiva a 0,84 % aktivátoru u směsi FURAN.

4.9.4 Vývin plynů ze srovnávacích směsí s pojivovými systémy PUCB a FURAN

Za stejných podmínek jako u biogenních směsí byl zkoumán i vývin plynů ze směsí PUCB a FURAN.

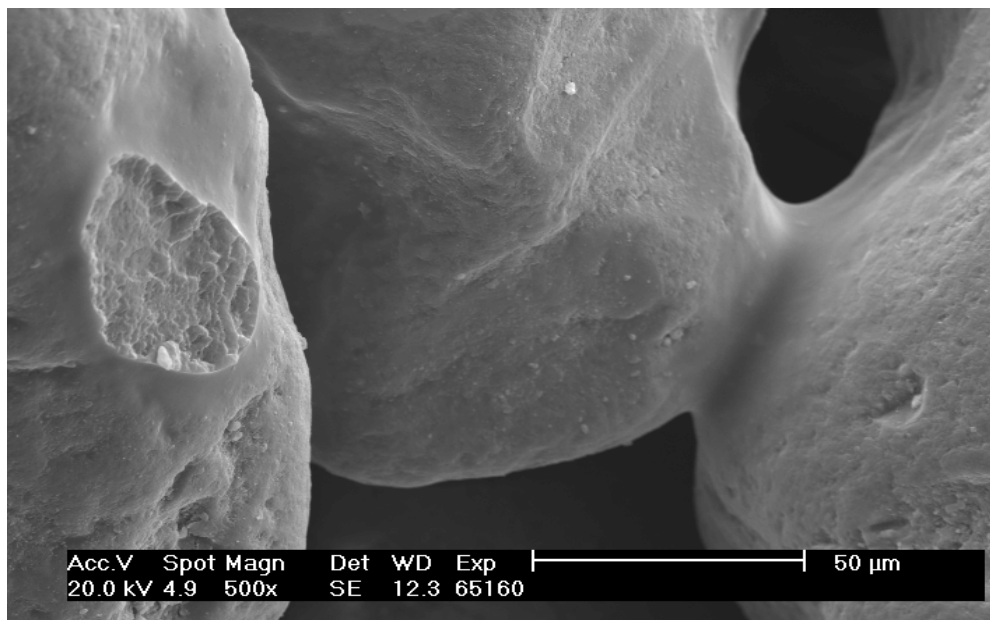
Ze srovnání křivek z které je provedeno v grafu č. 16 je zřejmé, že pojivové systémy PUCB a FURAN mají posunut vrchol křivky vývinu plynů asi o 10 vteřin (na dobu asi 40 až 45 vteřin od počátku měření).



Graf 16: srovnání kinetiky vývinu plynů ze směsí s biogenními pojivy a ze směsí PUCB a FURAN

4.10 OBALENÍ ZRN OSTŘIVA POJIVEM A POJIVOVÉ MŮSTKY

Lomová plocha zkušebního trámečku z jádrové směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL byla po destrukci (zlomení trámečku v přístroji LRU-D) nasnímaná elektronovým rastrovacím mikroskopem pro zjištění kvality obalení zrn ostřiva (ŠH 22) a pro zjištění druhu destrukce pojivových můstků. Na obrázku č. 3 je patrné, že obalení zrn pojivem je výborné (napomáhá tomu jistě i kulatý tvar zrn ostřiva). Porušení pojivových můstků mezi zrny je převážně adhezního typu.



Obr. 3: pojivový můstek mezi zrny ostřiva a stopa po adhezním odtržení pojivového můstku od zrna ostřiva

4.11 EKOLOGICKÉ VLASTNOSTI VYBRANÝCH BIOGENNÍCH POJIV

4.11.1 Obsah škodlivin v použitých jádrových směsích s vybranými biogenními pojivy

Jádrové směsi, použité pro výrobu zkušebních jader do formy odlité Al slitinou byly po odlití zkušebních odlitků ve tvaru náliček také analyzovány na obsah PAU, organického uhlíku a spalitelné síry. Analýzu provádělo akreditované pracoviště. Souhrnné hodnoty PAU u jednotlivých pojiv jsou:

TOPAZ SPECIÁL:	max. 0,0194 mg/g
TOPAZ I:	max. 0,0188 mg/g
KOŽNÍ KLIH K-2:	max. 0,0234 mg/g

Hodnoty jsou uváděny jako maximální proto, že obsah některých měřených polyaromatických uhlovodíků byl nižší než citlivost měřicího zařízení. V součtu byly proto použity hodnoty citlivosti zařízení. Srovnání těchto naměřených hodnot PAU s hodnotami uvedenými v Příloze č. 5 k vyhlášce č. 341/2008 Sb. [28] ukazuje, že použité („spálené“) jádrové směsi patří do třídy I dle této vyhlášky (v této třídě je povolené maximální množství PAU 3 mg/g) a dle Přílohy č. 6 k vyhlášce č. 341/2008 Sb. [29] jsou tedy použitelné „pro použití na povrchu terénu užívaného nebo určeného pro zeleň u sportovních a rekreačních zařízení včetně těchto zařízení v obytných zónách s výjimkou venkovních hracích ploch“. S deponiemi takového odpadu by tedy neměl být zásadní problém. Přítomnost PAU ve „spálené“ jádrové směsi je pravděpodobně způsobena nedokonalým spalováním pojiva v jádře v důsledku nedostatku kyslíku (vzduchu) přítomného v mezizrnových prostorech (pórech) jádra.

4.11.2 Obsah škodlivin v plynných spalinách jádrové směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL

Obsah škodlivin, konkrétně PAU ve spalinách byl z finančních důvodů měřen pouze u jádrové směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL, měření prováděla akreditovaná firma.

Průměrné hodnoty PAU (průměr ze 3 měření) ve spalinách jsou následující:

benzen	0,02627 mg/m ³
toluen	<0,00628 mg/m ³
ethylbenzen	<0,00628 mg/m ³
meta- & para- xylen	<0,00628 mg/m ³
ortho-xylen	<0,00628 mg/m ³
suma xylenů	<0,01256 mg/m ³
suma BTEX	0,03612 mg/m ³
cis-1,2-dichlorethen	<0,01256 mg/m ³
trichlorethen	<0,01256 mg/m ³
tetrachlorethen	0,05154 mg/m ³

Suma BTEX ve spalinách je maximálně 0,03612 mg/m³ (hodnoty u některých polyaromatických uhlovodíků byly opět nižší než práh citlivosti zkušební metody). Vztažení na objem spalin není příliš vypovídající hodnota, neboť ji lze ovlivnit objemem odtahovaných spalin nicméně uvádí ji i Příloha č. 1 k Nařízení vlády č. 615/2006 Sb. která se zabývá emisními limity v plynných odpadech. V této příloze není uveden limit PAU pro slévarenskou výrobu, pouze pro zdroje emisí při zpracování uhlí a tento limit činí pro tzv. velký zdroj 0,2 mg/m³. Tento limit je tedy o řád vyšší než naměřené hodnoty. Při vztažení na hmotnost zkoušené jádrové směsi jde o 0,008394 mg/kg jádrové směsi.

4.12 PROVOZNÍ ZKOUŠKA JÁDROVÉ SMĚSI S BIOGENNÍM POJIVEM KOŽNÍ KLIH K-2 PŘI ODLÉVÁNÍ ODLITKU Z AI SLITINY

Pro provozní zkoušku jádrových biogenních pojiv bylo použito (z provozních důvodů) pouze pojivo KOŽNÍ KLIH K-2. Byla namísena jádrová směs (100 kg) o složení:

- 100 hmotnostních dílů ostřiva (70 % ŠH 32 a 30 % ŠH 30)
- 1,2 hmotnostních dílů pojiva KOŽNÍ KLIH K-2
- 1,9 hmotnostního dílu vody

Z této směsi bylo vstřeleno jádro hlavy motoru (viz obr. 4), teplota jaderníku se během procesu výroby jádra (vstřelení a vytvrzení) pohybovala v rozmezí 130 až 145 °C. Jádro bylo použito k odlití odlitku za slitiny AlSi7Mg0,3, licí teplota byla 710 – 720 °C.

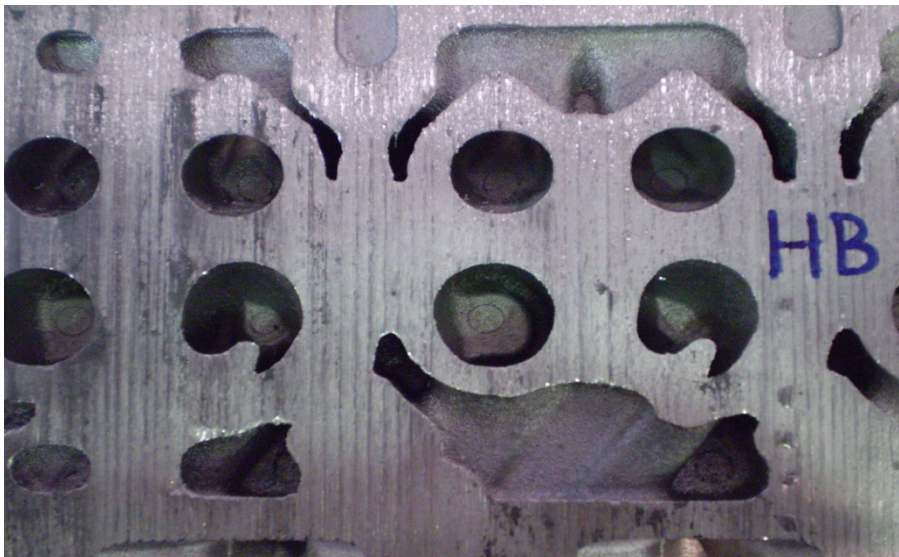


Obr. 4: jádro hlavy motoru

Odstranění jádrové směsi z odlitého odlitku bylo bezproblémové. Odlitek byl rozříznut aby bylo možno zkontrolovat kvalitu povrchu otvorů vytvořených zkušebním jádrem (viz obr. 5). Nebyla zjištěna žádná vada povrchu otvorů. Bylo provedeno i vizuální srovnání s povrchem otvorů v odlitku odlitého s běžně používaným jádrem vyrobeným technologií HB (viz obr. 6) a nebyl zjištěn žádný viditelný rozdíl.



Obr. 5: otvory v odlitku vytvořené jádrem s pojivem KOŽNÍ KLIH K-2



Obr. 6: otvory v odlitku vytvořené pomocí jádra vyrobeného technologií HB

5. ZÁVĚR

Dizertační práce se zabývá zkoumáním možnosti použití biogenních látek jako pojiv slévárenských jádrových směsí. Zaměřuje se na materiály běžně dostupné na domácím trhu, vyráběné tuzemskou firmou TANEX Vladislav. Byly zkoušeny technologické vlastnosti jádrových směsí, ve kterých byly jako pojiva použity látky na bázi kožního klišu a technické želatiny s názvy TOPAZ SPECIÁL, TOPAZ I, KOŽNÍ KLIH K-2, KLIH MODIFIKOVANÝ a TECHNICKÁ ŽELATINA. Jádrové směsi byly vytvrzovány teplem, pojivo rozpuštěné ve vodě bylo teplem dehydrováno a směs tak získala pevnost. Ohřev byl prováděn pomocí kovového přehřátého jaderníku (metoda WB) a také pomocí mikrovlnného záření. Ze srovnání pevností dosažených oběma metodami vyplývá, že pevnosti dosažené oběma způsoby jsou obdobné. Po provedení části zkoušek byly materiály KLIH MODIFIKOVANÝ a TECHNICKÁ ŽELATINA z dalších zkoušek vyřazeny z těchto důvodů:

KLIH MODIFIKOVANÝ - rychlý pokles pevnosti v ohybu v závislosti na čase, pomalé rozpouštění ve vodě při přípravě vodního roztoku pojiva.

TECHNICKÁ ŽELATINA - vysoká lepivost směsi na horký jaderník, připékání pojiva na jaderník a obtížné vyjímání jádra z jaderníku.

Zbylé tři materiály jsou použitelné pro výrobu jader k odlévání Al slitin. Rozpustnost pojiv ve vodě dovoluje snadnou recyklaci jádrové směsi s nespáleným pojivem (TOPAZ SPECIÁL) a také snadné a k odlitkům šetrné odstranění těch částí jader, které nebyly dostatečně prohřáté aby se rozpadly. Jádrové směsi s těmito pojivy nepodléhají během odlévání Al slitin tepelným deformacím, mají dostatečnou pevnost po vytvrzení, vysokou rozpadavost po odlití, hotová jádra lze skladovat. Směsi mají malý úbytek žíháním, při ohřevu vyvíjí málo plynů a mají příznivou kinetiku vývinu plynů ve srovnání s používanými pojivy technologie HB.

Důležitou vlastností je, že samotná pojiva i použité jádrové směsi se spálenými pojivy obsahují velmi malá množství PAU, dle Přílohy č. 5 k vyhlášce č. 341/2008 Sb. [28] patří použité („spálené“) jádrové směsi do třídy I dle této vyhlášky a dle Přílohy č. 6 k vyhlášce č. 341/2008 Sb. [29] jsou tedy použitelné „pro použití na povrchu terénu užívaného nebo určeného pro zeleň u sportovních a rekreačních zařízení včetně těchto zařízení v obytných zónách s výjimkou venkovních hracích ploch“. Deponie takového odpadu tedy nepůsobí ekologické škody, což by se mělo příznivě projevit i v ekonomičnosti výroby.

Plynné spaliny směsi s pojivem TOPAZ SPECIÁL obsahují o jeden řád nižší emise PAU než povoluje Příloha č. 1 k Nařízení vlády č. 615/2006 Sb. I když se tento limit netýká přímo slévárenské výroby, srovnání naměřených a povolených hodnot ukazuje, že použití biogenních pojiv je i v oblasti plyných odpadů ekologicky příznivé. Pro používání zkoušených biogenních pojiv není nutné investovat do nového zařízení, lze použít zařízení pro metodu HB nebo WB buď zcela bez úprav nebo s přidáním finančně nenáročného zařízení pro profukování vstřelených jader v jaderníku horkým vzduchem (pro urychlení vytvrzování).

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INTERNETOVÝCH ZDROJŮ:

- [1] JELÍNEK, P.: *Slévárenské formovací směsi II. Část -Pojivové soustavy formovacích směsí*. VŠB Ostrava, 1996. 180 s. s.164 -166. ISBN 80-7078-326-5
- [2] RUSÍN, K.: *Disperzní formovací materiály*, SNTL Praha, 1985, 184 s. s. 153 – 156
- [3] EASTMAN, J.: *Protein Based Binder Update:Performance Put to the Test*, Modern Casting, October 2000, s. 32 – 34
- [4] PARKER, D.: *Benefits of organic sand binder in the core making process*, *Foundry Trade Journal*, 2004. ISSN 0015-9042
- [5] *Testing by the Casting Emission Reduction Program has proven that GMBOND reduces VOC emissions by more than 90% in baseline comparisons to cores made with phenolic urethane resins* Dostupné na Internetu: <www.gmbond.com> , 2005
- [6] GIESE, S., R., THIEL, G., R.: *Influence of GMBOND[®] Coated Olivine Core Sands on Olivine Green Sand Molding Properties* Dostupné na Internetu: <www.gmbond.com> , 2005
- [7] PARKER, D., HERREID, R.: *Staying competitive with enviromentally friendly sand binders*, Dostupné na Internetu: <www.gmbond.com> , 2005
- [8] *Government – funded testing program finds GMBOND[®] sand binder significantly reduces casting emissions*, Dostupné na Internetu: <www.gmbond.com/info/cerpsummary.pdf>, 2001
- [9] *Six Foundry Chemicals and Their Effect on Human Health*, Health Shorts, Dostupné na Internetu: <www.gmbond.com/info_kit.html>, 2010
- [10] VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ, J.: *Chemie potravin I*, OSSIS, 2009, s. 3. ISBN 978-80-86659-15-2
- [11] KODÍČEK, M.: *Biochemické pojmy: výkladový slovník*, Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, s. 130. ISBN 80-7080-551-X

- [12] REISENAUER, R.: *Co je to? Příručka pro každý den*, Praha, 1982 s. 260.
- [13] KRAMÁŘOVÁ, D.: *Možnosti využití biopolymerů jako složek pojiv IV. Generace*, Disertační práce, VUT FCH, Brno, 2003, s.55
- [14] SHI, J.,HUANG,T., SHI, H., HE, Z.: *Technology and mechanism of a New Protein-based Core Sand for Aluminium Casting*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, August 2001, Vol. 11, No. 4, p. 488 – 491
- [15] Canadian Centre for Occupational Health and Safety: *Health Effects of Acetone* , Dostupné na Internetu: <http://ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/acetone/heath_ace.html>, 2010
- [16] International Agency of Research on Cancer: *Benzene – Summaries & Evaluations* , Dostupné na Internetu: <www.inchem.org/documents/iarc/suppl7/benzene.html>, 2010
- [17] Integrovaný registr znečišťování, Dostupné na Internetu: <www.irc.cz/latky/formaldehyd>, 2007
- [18] Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě, MŽP ČR, 1996, ISBN 80-7212-000-X
- [19] Integrovaný registr znečišťování, Dostupné na Internetu: <www.irc.cz/latky/naftalen>, 2007
- [20] *Bezpečnostní list ŽIVOČIŠNÝ KLIH "TOPAZ" – TECHNICKÁ ŽELATINA* , TANEX Vladislav, a.s., 1999
- [21] *Bezpečnostní list GLUTINOVÉ LEPIDLA "GLUTAM DRY"*, TANEX Vladislav, a.s., 1999
- [22] GRUBBS, F.: *Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples*, Technometrics, February 1969, Vol. 11, No. 1, p. 1-21
- [23] Dostupné na Internetu: <www.romill.cz> , 2010
- [24] Dostupné na Internetu: <www.hlpc/Validace/Prilohy_validace.htm>, 2010
- [25] VONDRÁČEK, R., GIENIEC, A.: *Výroba jader metodou Hot box*, Slévárenství, 2000, č. 4, s.183 -185
- [26] CUPÁK, P., RUSÍN, K.: *Zkušenosti s výrobou a použitím jader s biogenním pojivem*. Slévárenství, 2006, č. 1, s. 19–21, ISBN 0037-6825.
- [27] LAICHMAN, L.: *Pojiva formovacích směsí IV. generace na bázi biogenních polymerů*, Dizertační práce, VUT FCH, Brno, 2008, s. 60.
- [28] Příloha č. 5 k vyhlášce č. 341/2008 Sb.
- [29] Příloha č. 6 k vyhlášce č. 341/2008 Sb.

7. VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST

- [1] CUPÁK, P., RUSÍN, K.: *Zkušenosti s výrobou a použitím jader s biogenním pojivem*, Slévárství, Vol.LIV, (2006), No.1/2006, pp.19-21, ISSN 0037-6825, Svaz sléváren článek v časopise
- [2] CUPÁK, P., TOMÁŠ, K.: *Zkušenosti s použitím nekřemenných ostřiv při výrobě ocelových odlitků*, Moderní formovací materiály, pp.101-112, ISBN 80-02-01818-4, (2006), Sand Team článek ve sborníku akce: Moderní formovací materiály, Milovy, 19.04.2006-20.04.2006
- [3] CUPÁK, P., TOMÁŠ, K.: *Zkušenosti s nekřemennými ostřivy ve slévárně oceli Šmeral Brno, a.s.*, Slévárství, Vol.LIV, (2006), No.6/2006, pp.222-226, ISSN 0037-6825, Svaz sléváren článek v časopise
- [4] CUPÁK, P., TOMÁŠ, K.: *Využití záporné tepelné dilatace lupkového ostřiva ke snížení zbytkových pevností formovacích směsí s vodním sklem*, Slévárství, Vol.LIV, (2006), No.12/2006, pp.462-464, ISSN 0037-6825, Svaz sléváren článek v časopise
- [5] CUPÁK, P., TOMÁŠ, K.: *Použitelnost korundového nátěru pro výrobu odlitků z vysokolegované manganové oceli*, Formovací materiály, pp.121-126, ISBN 978-80-02-01925-1, (2007), Sand Team článek ve sborníku akce: Formovací materiály, Žďár nad Sázavou, 17.04.2007-18.04.2007
- [6] CUPÁK, P.; TOMÁŠ, K.: *Oblast použitelnosti korundového nátěru pro výrobu odlitků z vysokolegované manganové oceli*, Slévárství, Vol.LVI, (2008), No.11-12, pp.512-514, ISSN 0037-6825, Svaz sléváren článek v časopise
- [7] CUPÁK, P.: *Biogenní pojiva jako ekologická alternativa k metodám HB a WB*, ISBN 978-80-904020-6-5, [CD-ROM], 2010, prezentace

8. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MEKP	metyletylketon peroxid	[-]
ppm	jedna miliontina celku (1% = 10 000 ppm)	[-]
CERP	Casting Emission Reduction Program, výzkumná skupina v USA	[-]
psi	jednotka tlaku (libra na čtvereční palec), 1 psi \approx 6 894,757 Pa	[lb _f /inch ²]
PUCB	metoda polyuretanového Cold – Boxu	[-]
PAU	polyaromatické uhlovodíky	[-]
pH	kyselost	[-]
ADV	Acid Demand Value = stanovení čísla kyselosti dle spotřeby kyseliny	[ml Hcl]
Engler	jednotka kinematické viskozity (1 Engler = 7,581 x 10 ⁻⁶ m ² /s)	[m ² /s]
HB	metoda Hot – Box	
WB	metoda Warm – Box	
hm.%	hmotnostní procento	
MW	metoda mikrovlnného ohřevu	
TGA	termogravimetrická analýza	
TG	křivka změny hmotnosti vzorku při TGA	[%]
DTG	derivace změny hmotnosti vzorku při TGA dle teploty	[% /°C]
BTEX	suma exhalací PAU	[mg/m ³]
TOC	organický uhlík	
TS	spalitelná síra	

ŽIVOTOPIS

Jméno: Petr
Příjmení: Cupák
Titul: ing.
Datum narození: 30.10.1967
Adresa: Ibsenova 8, 638 00 Brno
Telefon: 728 199 209
541142659
e-mail: cupak@fme.vutbr.cz

Nejvyšší dosažené vzdělání: VUT BRNO, Fakulta strojního inženýrství,
obor Slévárenská technologie (abs. v roce 1991)

Přehled pracovní praxe:

10/1991 – 5/1993	Zetor Brno, a.s.: projektant slévárenských zařízení.
6/1993 – 1/1996	Šmeral Brno, a.s.: vedoucí pískového hospodářství
2/1996 – 3/1997	Royal Club (reklamní agentura): produkční
4/1997 – 2/1998	Formservis, s.r.o.: samostatný technický pracovník
3/1998 – 8/2008	Šmeral Brno, a.s.: vedoucí pískového hospodářství a zástupce vedoucího oddělení technické kontroly odlitků
9/2008 – dosud	VUT FSI Brno: asistent na ÚST odbor slévárenství

Ing. Petr Cupák

ABSTRAKT

Slévárenská výroba, která tvoří nedílnou součást strojírenského průmyslu, je zdrojem odpadů s negativním dopadem na pracovní a životní prostředí. Tlak na ekologizaci výroby ve všech výrobních odvětvích průmyslu se nevyhýbá ani slévárenství a techničtí pracovníci hledají možnosti jak snížit negativní dopady výroby odlitků na životní prostředí. Významným zdrojem ekologicky závadných odpadů ve slévárenském provozu je používání organických látek při přípravě formovacích a jádrových směsí. Jejich nahrazení materiály, jejichž použití zajistí podobné technologické vlastnosti formovacích a jádrových směsí jako doposud používané organické materiály a přitom sníží množství pevných, kapalných i plynných ekologicky škodlivých látek používaných nebo vznikajících při přípravě a použití formovacích a jádrových směsí, by mělo velký význam pro snížení ekologické zátěže, která je svázána s výrobou odlitků. Perspektivní skupinou materiálů, využitelných jako komponenty formovacích a jádrových směsí, jsou biopolymerní materiály, které mohou nahradit organické pojivové systémy používané pro výrobu slévárenských jader tzv. horkými procesy Hot-Box a Warm-Box. Tato práce se zabývá zkoumáním technologických a ekologických vlastností několika biopolymerních materiálů dostupných na domácím trhu, které mají potenciál stát se plnohodnotnou alternativou doposud používaných pojiv na bázi močovino-formaldehydových, melamino-formaldehydových, fenol-formaldehydových a furanových pryskyřic.

ABSTRACT

Foundry production, which forms an integral part of the engineering industry, is a source of waste with a negative impact on the working and living environment. The pressure on greening the production in all production branches of industry does not dodge the foundry industry and technical engineers seek out possibilities of decreasing the negative impact of the production of casting on the environment. An important source of environmentally dangerous waste in foundry operation is the use of organic compounds during the preparation of shaping and core mixtures. Their substitution with materials that would ensure similar technological features of the shaping and core mixtures as the organic materials used hitherto and at the same time decrease the amount of solid, liquid and gaseous ecologically undesirable compounds used in or arising during the preparation and use of shaping and core mixtures, would be significant for decreasing the ecological burden connected to casting production. A promising group of materials usable as components of shaping and core mixtures are the biopolymer materials which can substitute the organic connective systems used in the production of foundry cores by the means of the so-called hot processes – Hot-Box and Warm-Box. This work focuses on the exploration of the technological and ecological features of several biopolymer materials available on the domestic market which have the potential to become a full alternative of the binders used so far on the basis of urea-formaldehyde, melamine-formaldehyde, phenol-formaldehyde and furan resins.