

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství
Ústav materiálového inženýrství – odbor slévárenství

Ing. Michal Tegel

**SLÉVÁRENSKÉ FORMOVACÍ SMĚSI
S CEMENTOVÝMI POJIVY**

FOUNDRY MOULD SAND WITH CEMENT BINDER

ZKRÁCENÁ VERZE PHD THESIS

Obor: Strojírenská technologie
Školitel: Prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.
Oponenti: Prof. Ing. Jiří Brandštetr, DrSc.
Prof. Ing. Petr Jelínek, CSc.
Ing. Zdeněk Zvěřina

Datum obhajoby: 20. prosince 2001

KLÍČOVÁ SLOVA

slévárenství, formovací směs, kalorimetrie, regenerace, cement

KEY WORDS

Foundry, Mould Sand, Colorimetry, Regeneration, Cement

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Knihovna FSI VUT Brno

© 2001 Michal Tegel
ISBN 80-214-2040-5
ISSN 1213-4198

1 OBSAH PRÁCE

| | |
|--|----|
| 1 OBSAH PRÁCE..... | 3 |
| 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY..... | 5 |
| 3 CÍLE PRÁCE | 6 |
| 4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ..... | 6 |
| 4.1 Metody použité v experimentu I..... | 6 |
| 4.1.1 <i>Metoda měření pevnosti v tlaku a deformační vlastnosti cementové směsi s ostřivem.....</i> | 6 |
| 4.1.2 <i>Vicatova metoda - měření počátku tuhnutí cementové pojivové směsi bez ostřiva</i> | 7 |
| 4.1.3 <i>Kalorimetrická metoda, měření hydratačního tepla cementu.....</i> | 8 |
| 4.2 Metody použité v experimentu II | 10 |
| 4.2.1 <i>Termochemická analýza (roztoková kalorimetrie).....</i> | 10 |
| 5 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE | 12 |
| 5.1 Hlavní výsledky práce v experimentu I..... | 12 |
| 5.1.1 <i>Pevnostní vlastnosti cementových směsí.....</i> | 12 |
| 5.1.2 <i>Deformační vlastnosti cementových směsí</i> | 13 |
| 5.1.3 <i>Posouzení vlivu rychlosti uvolňování hydratačního tepla na pevnost v tlaku reagujících cementových formovacích směsí, při použití různých druhů cementů a přísad do těchto směsí.....</i> | 14 |
| 5.2 Hlavní výsledky práce v experimentu II | 17 |
| 6 ZÁVĚR..... | 18 |
| 7 SUMMARY..... | 21 |
| 8 LITERATURA | 24 |
| 9 SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ TÝKAJÍCÍCH SE TÉMATU DISERTAČNÍ PRÁCE..... | 25 |
| 10 AUTOROVO CV | 26 |

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Samotvrdnoucí formovací směsi patří v současné době k vysoce produktivním technologiím výroby slévárenských forem pro odlévání odlitků především vyšších hmotností.

Požadavkům vysoké kvality odlitků nejlépe vyhovují pojivové systémy na základě syntetických organických pojiv – furanových, fenolových, alkydových nebo jiných kombinací.

Nevýhodou těchto organických pojivových systémů je, že zapříčiňují velké zhoršení již tak dost problematického pracovního prostředí ve slévárenských provozech a mají nepříznivý dopad na životní prostředí při deponování tohoto odpadu. Vezmeme – li v úvahu stále se zpřísnující požadavky na zachování nezávadného životního prostředí, může být tato skutečnost v budoucnu rozhodující při výběru technologií pro výrobu forem a jader.

Cementové formovací směsi se používaly v našich slévárnách do konce 80. let. Tato technologie patřila k ekologicky velmi příznivým, přesto se v našich slévárnách nerozšířila. Hlavním důvodem byla: nízká produktivita výroby forem, pomalá počáteční reakční rychlost vytvrzování, špatná deformační vlastnost cementové formovací směsi v období plasticity při vyjímání tvarově složitějších modelů z forem a proměnlivé technologické vlastnosti, především pevnostního charakteru při použití přísad pro urychlení nárůstu počátečních pevností těchto směsí.

Náplní disertační práce je zkoumání tepelně – fyzikálních a mechanicko - fyzikálních jevů, které se odehrávají v cementové formovací směsi od okamžiku smíchání jednotlivých komponent směsi. Důsledky těchto vzájemných reakčních procesů často rozhodují o dalších zejména mechanických vlastnostech těchto směsí. Konkrétně se část práce zabývá posouzením vlivu rychlosti vývinu hydratačního tepla cementové směsi v počátečním stádiu hydratačního procesu na průběh pevnostní charakteristiky v počátečním stádiu vytvrzování [1], [3], [2], [5]. Toto počáteční stádium vytvrzování je charakterizované okamžikem nárůstu počátečních pevností, které zároveň často upozorňuje na konec doby zpracovatelnosti směsi. Pro posouzení těchto fyzikálních jevů jsou použity a vzájemně hodnoceny metody:

- kalorimetrická metoda s použitím isoperibolického kalorimetru, který slouží pro měření hydratačního tepla reagující cementové formovací směsi, které se uvolňuje během procesu vytvrzování těchto směsí [20]
- Vicatova metoda měření počátku tuhnutí reagující cementové pojivové směsi bez ostřiva ČSN EN 196 - 3
- mechanicko – fyzikální metoda měření pevnosti v tlaku cementových formovacích směsí s ostřivem ČSN 72 1077

Práce tedy hledá metodu, kterou lze rychle a účinně hodnotit vliv přísad do cementových směsí na pevnostní vlastnosti těchto směsí v počátečním stádiu vytvrzování.

Vliv rychlosti vývinu hydratačního tepla cementových směsí během procesu hydratace na průběh pevnostní charakteristiky je tedy hodnocen pro různé druhy cementů a přísad, které zlepšují pevnostní a deformační vlastnosti těchto směsí.

Součástí práce je také hledání vhodných přísad pro zlepšení pevnostních a deformačních vlastností cementových formovacích směsí v období plasticity [4], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14].

V současné době používané metody pro hodnocení kvality regenerátů a účinnosti regenerace neumožňují stanovit množství zbytků pojiva na povrchu regenerovaných ostřiv. Účinnost regenerace se hodnotí na základě analýzy změn vlastností regenerovaného ostřiva před a po regeneraci.

Pro hodnocení stavu povrchu ostřiva před a po regeneraci ukázala dobré výsledky metoda termochemické analýzy (roztoková kalorimetrie) [16], [17], [18]. Tato metoda umožňuje u recyklovaných formovacích směsí polokvantitativně určit množství anorganického pojiva na povrchu regenerovaného ostřiva a tím posoudit jakost regenerovaného ostřiva a účinnost regenerace.

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této disertační práce je zlepšení fyzikálně – chemických vlastností cementových formovacích směsí a zlepšení hodnocení účinnosti regenerace formovacích směsí s použitím minerálních pojiv. Jedná se zejména o použití portlandského cementu, jako efektivní možnost náhrady ekologicky problematických organických pojivových systémů, což přispěje k zlepšení pracovního prostředí sléváren. Byly stanoveny tyto dílčí cíle práce:

1. Zlepšení fyzikálních (pevnostních a deformačních) vlastností cementových směsí v období plasticity použitím vhodných přísad pro zlepšení deformační vlastnosti směsí a přísad urychlujících tuhnutí a tvrdnutí směsí, při maximálně možném snížení vodního součinitele směsí.

2. Najít a posoudit metodu, kterou lze rychle a účinně hodnotit vliv přísad na pevnostní vlastnosti cementových formovacích směsí v počátečním stádiu vytvrzování. Toto stádium vytvrzování je charakterizované okamžikem nárůstu počátečních pevností, které rovněž často označuje konec doby zpracovatelnosti směsí.

3. Navrhnout novou metodu hodnocení účinnosti regenerace použitého ostřiva anorganických pojivových systémů aplikací roztokové kalorimetrie (termochemické analýzy).

4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

4.1 Metody použité v experimentu I.

V této části experimentu byly řešeny tyto cíle:

- **Zlepšení fyzikálních (pevnostních a deformačních) vlastností cementových směsí s ostřivem v období plasticity.**
- **Posouzení vlivu rychlosti uvolňování hydratačního tepla na pevnost v tlaku reagujících cementových formovacích směsí, při použití různých druhů cementů a přísad do těchto směsí.**

4.1.1 Metoda měření pevnosti v tlaku a deformační vlastnosti cementové směsi s ostřivem

Pevnost v tlaku cementové směsi s ostřivem byla měřena na universálním přístroji pro měření pevnosti v tlaku, tahu, ohybu a stříhu od polské firmy WADAP, označení Lru – 1. Pevnost v tlaku je vyjádřena v kPa.

Deformační vlastnost cementové směsi s ostřivem byla hodnocena pomocí tzv. deformačního modulu E_0 [14] na upraveném universálním přístroji pro měření pevnosti v tlaku, tahu, ohybu a stříhu od polské firmy WADAP, označení Lru – 1, který byl doplněn měřicími čidly firmy Mitutoyo. Deformační vlastnost je vyjádřena v kPa.

Zkušební těleso pro měření pevnosti v tlaku a deformační vlastnosti cementové směsi s ostřivem je standardní zkušební váleček ČSN 72 1077.

Zkušební válečky byly připravovány v dvoudílném plastovém jaderníku, zhotoveného ze speciálního materiálu na bázi tvrzené pryskyřice, který umožňuje zhotovit 12 zkušebních válečků najednou. Pro dosažení rovnoměrného upěchování jednotlivých zkušebních válečků, bylo zhotoveno pomocné lisovací zařízení.

Pevnost v tlaku a deformační vlastnost cementové směsi jsme měřili v časových intervalech (podle typu směsi) : 0,5 – 1 – 1,5 – 2 – 3 – 4 – 6 a 24 hodin, myšleno od doby smíchání sypkých a tekutých komponent směsi.

Výsledné naměřené hodnoty pevnosti v tlaku se vynášejí jako závislost pevnosti v tlaku směsi [kPa] na době vytvrzování [h]. Ze získané pevnostní charakteristiky lze za předpokladu dostatečně velkého souboru naměřených hodnot s určitou přesností získat:

- časový okamžik odpovídající **počátku tuhnutí** (vytvrzování) (t_p).
Jako počátek tuhnutí zkušební vzorku z cementové směsi považujeme okamžik, při kterém zkušební vzorek nabývá pevnosti v tlaku 20 kPa.
- ze sklonu vytvrzovací charakteristiky lze stanovit **maximální rychlost vytvrzování zkoumané směsi** v_{max} [kPa.h⁻¹] (maximální přírůstek pevnosti v tlaku $\Delta\sigma$ v závislosti na časovém přírůstku Δt), což je *okamžik vhodný pro vyjmutí modelu z formy* (konec období plasticity)
- **konečnou pevnost směsi** (σ_{24}) s ostřivem tj. pevnost po 24 hodinách vytvrzování, vhodnou pro odlévání dostatečně vytvrzených forem.

Jednotlivé pevnostní charakteristiky cementových formovacích směsí s ostřivem jsme z důvodu relativně nízkého počtu měření srovnávali pouze vizuálně podle průběhu naměřených hodnot.

Pro průběh pevnostní charakteristiky byly stanoveny tyto požadavky:

- pevnostní charakteristika cementové směsi se musí svým tvarem v prvních hodinách vytvrzování (do 4 hodin) co nejvíce přibližovat tvaru pevnostní charakteristiky furanových směsí tzn. počátek nárůstu pevností musí nastat nejpozději do 2 hodin od smíchání jednotlivých komponent směsi
- doba vhodná pro rozebírání forem (konec období plasticity) charakterizovaná minimální pevností v tlaku zkušební směsi 300 kPa by měla nastat nejpozději do uplynutí 4 hodin vytvrzování směsi
- pevnosti v tlaku po 24 hodinách vytvrzování by měly být vyšší než 1000 kPa.

Požadavky byly stanoveny po prostudování literatury, konzultaci a na základě zkušeností s jinými systémy na bázi samotvrdnoucích směsí.

Způsob hodnocení deformačních vlastností podle deformačního modulu E_0 je podrobně popsán v [14]. Pro zlepšení názornosti výsledků měření jsme porovnávaly jednotlivé cementové formovací směsi také podle *deformačního úhlu* β , který je úměrný směrnici regresní přímky.

4.1.2 Vicatova metoda - měření počátku tuhnutí cementové pojivové směsi bez ostřiva

Počátek tuhnutí cementové pojivové směsi bez ostřiva byl stanoven na automatickém osmipolohovém přístroji Vicatovou metodou ČSN EN 196 – 3. Pro měření byla použita ocelová korozivzdorná jehla s průměrem $1,13 \pm 0,05$ mm.

Metoda je založena na měření odporu proti vnikání ocelové jehly stálou rychlostí do materiálu připravené cementové pojivové směsi bez ostřiva.

Touto metodou nelze hodnotit směsi s ostřivem (zvýšení třecí síly mezi čelní plochou a pláštěm penetrační jehly a tím neuniformní zvyšování odporu materiálu směsi proti vnikání ocelové jehly, nerovnoměrná rychlost pronikání jehly materiálem vzorku a tím falešné výsledky měření).

Odpor proti vnikání jehly do zkušební vzorku se vyjadřuje jako vzdálenost čela jehly od skleněné podložky (po spuštění závaží) v mm, s rozsahem 0 – 40 mm, což odpovídá výšce zkušební vzorku a také jaderníku pro zhotovení zkušebních vzorků tzv. Vicatova prstence (rozměry: $\varnothing_1 = 80 \pm 5$, $\varnothing_2 = 70 \pm 5$, $h = 40 \pm 0,2$ [mm]).

Naměřené hodnoty se vynášejí do grafu závislosti vzdálenosti mezi jehlou a skleněnou destičkou po spuštění závaží [mm] na čase měření [min.]. Počátkem tuhnutí ($t_{\text{poč}}$) se rozumí doba, která uplyne od smíchání vodného roztoku přísad s cementem tzv. nulový čas, do okamžiku kdy vzdálenost mezi jehlou a skleněnou destičkou po spuštění závaží činí 4 ± 1 mm.

4.1.3 Kalorimetrická metoda, měření hydratačního tepla cementu

Metoda je založena na měření uvolněného hydratačního tepla během procesu hydratace cementové směsi. Pro tento účel byl na VUT – fakulta chemická, ústav chemie materiálů v Brně, zkonstruován osmimístný kalorimetr pracující v isoperibolickém režimu [20]. Konstrukce přístroje umožňuje odečítání naměřených hodnot jako změny teploty reagující směsi T [$^{\circ}\text{C}$] v závislosti na čase t [h] (rychlost změny teploty reagující směsi v kalorimetru).

Charakteristické body kalorimetrické křivky byly stanoveny s využitím matematické analýzy, pomocí diferenciálního počtu větách o derivaci funkce jedné proměnné a integrálního počtu jedné proměnné [21] (**obr.1**). Na **obr. 1** je uveden také počátek tuhnutí stanovený Vicatovou metodou.

T_1 ($^{\circ}\text{C}$)..... teplota minima na kalorimetrické křivce ($[dT/dt]_{T_1} = 0$)

t_1 [h].....čas minima na kalorimetrické křivce

T_2 ($^{\circ}\text{C}$).....teplota při maximální změně teplotní rychlosti ($[dT/dt]_{T_2} = \max$)

t_2 [h].....čas při maximální změně teplotní rychlosti

T_3 ($^{\circ}\text{C}$)..... teplota konce tuhnutí (II. maxima) ($[dT/dt]_{T_3} = 0$)

t_3 [h].....čas na konci tuhnutí

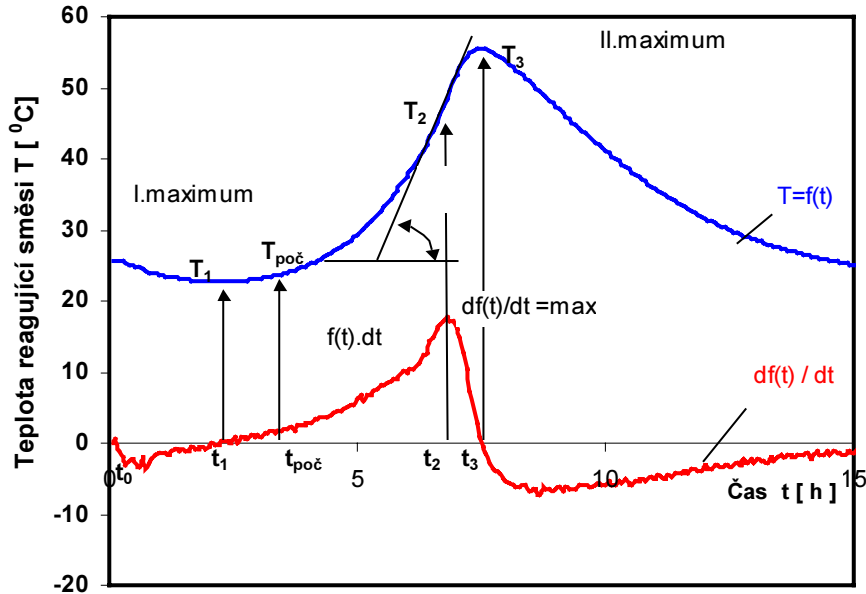
v_{\max} ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) .. nejvyšší reakční rychlost při změně teploty ($v_{\max} = [dT/dt]_{T_2}$)

α_{\max} ($^{\circ}$).....sklon křivky při maximální reakční rychlosti ($\alpha_{\max} = \cotg[dT/dt]_{T_2}$)

$\int f(t).dt$plošná změna teploty směsi v kalorimetru od okamžiku nulového času měření tuhnutí (t_0) do konce tuhnutí (t_3) v závislosti na čase

$T_{\text{poč}}$ ($^{\circ}\text{C}$)..... teplota počátku tuhnutí podle Vicatovy metody

$t_{\text{poč}}$ (h).....čas počátku tuhnutí podle Vicatovy metody



Obr. 1 Způsob určování důležitých charakteristik kalorimetrické křivky. Časový interval mezi jednotlivými měřeními $\Delta t = 0,0667$ hod.

--- $T = f(t)$ – kalorimetrická křivka, --- $dT = df(t)/dt$ – I.derivace kalorimetrické křivky (rychlost změny teploty reagující směsi v kalorimetru).

Měření kalorimetrickou metodou jsme prováděli na pojivových směsích bez ostřiva a směsích s ostřivem. O cementové směsi s ostřivem lze hovořit jako o maximálně zředěné cementové pojivové směsi, kterou lze charakterizovat optimálními fyzikálně – mechanickými vlastnostmi. Nejlepší řešení by bylo porovnávat pevnostní charakteristiky cementových směsí s ostřivem s kalorimetrickými křivkami cementovými směsí s ostřivem. Teplotní projev procesu hydratace cementových směsí s ostřivem se pohybuje v rozmezí $1 - 3$ °C, přímo souvisí s použitým isolačním materiálem a tím je velmi citlivý na jakékoliv změny teploty okolního prostředí. Důsledkem změn teploty jsou nevýrazné a různým způsobem deformované charakteristické zlomy kalorimetrické křivky. Na ovlivnění tvaru kalorimetrické křivky cementové směsi s ostřivem má největší vliv stupeň zředění cementové pojivové směsi ostřivem, ochlazovací účinek ostřiva, výměna tepla mezi měřenou soustavou a okolím a nedostatečně stálá teplota laboratoře.

Z těchto důvodů byly pevnostní charakteristiky cementových směsí s ostřivem porovnávány přednostně s kalorimetrickými křivkami cementových pojivových směsí bez ostřiva, při zachování stejných poměrů jednotlivých komponent směsí obou systémů, s přihlédnutím také ke změně vodního součinitele.

Stanovení okamžiku počátku tuhnutí cementových pojivových směsí bez ostřiva z průběhu kalorimetrické křivky lze s určitou přesností stanovit souběžným měřením kalorimetrické metody s Vicatovou metodou (ČSN EN 196 – 3). U obou metod se použije tatáž připravená cementové pojivová směsi bez ostřiva. Hmotnost zkušebních vzorků a výchozí čas měření (t_0) musí být pro obě metody stejný. Počátek tuhnutí stanovený Vicatovou metodou ($t_{poč}$) se poté vynese do kalorimetrické křivky jak je znázorněno na **obr. 1**.

4.2 Zvolené metody zpracování v experimentu II.

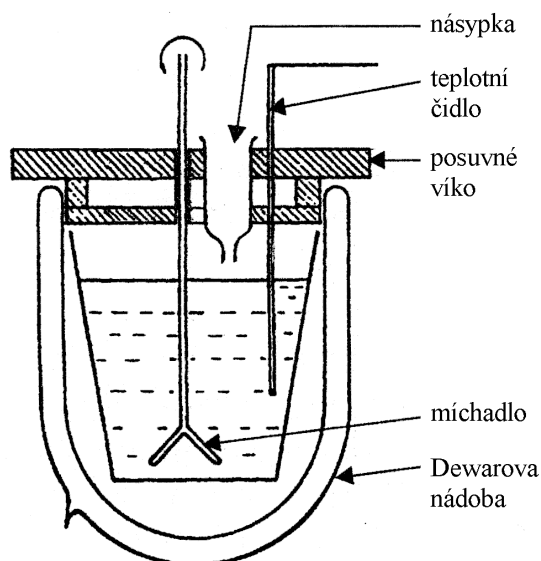
V této části experimentu byly řešeny tyto cíle:

- Stanovení zbytků cementových pojivových obálek na zrnech regenerovaného křemenného ostřiva neutralizační reakcí v zředěné HCl.
- Stanovení zbytků alkalických podílů pojivových obálek vodního skla na zrnech regenerovaného křemenného ostřiva neutralizační reakcí v zředěné HCl.

4.2.1 Termochemická analýza (roztoková kalorimetrie)

Princip metody spočívá v měření tepelného efektu doprovázejícího reakce v roztocích mezi stanovovanou složkou a činidlem, kde tento tepelný efekt je úměrný obsahu stanovované složky tzn. zbytků anorganických pojivových obálek na zrnech regenerovaného ostřiva.

Měřicí zařízení, roztokový reakční kalorimetr – Entalpiograf, může být buď s jednou reakční kádinkou anebo se dvěma, kdy druhá slouží jako srovnávací k vykompenzování tepla přiváděného mícháním a výměně tepla mezi měřicí soustavou a okolím. Reakční kádinka z pěnového polystyrenu o objemu 200 ml, hmotnosti 2 gramy, s minimální tepelnou kapacitou je umístěna v tepelně izolačním obalu (**obr.2**). V posuvném víku je umístěno míchadlo, teplotní čidlo (termistor) a ponorná pipetka nebo dávkovač navážky tuhého vzorku (násypka).



Obr.2 Schéma reakční nádoby roztokového kalorimetru

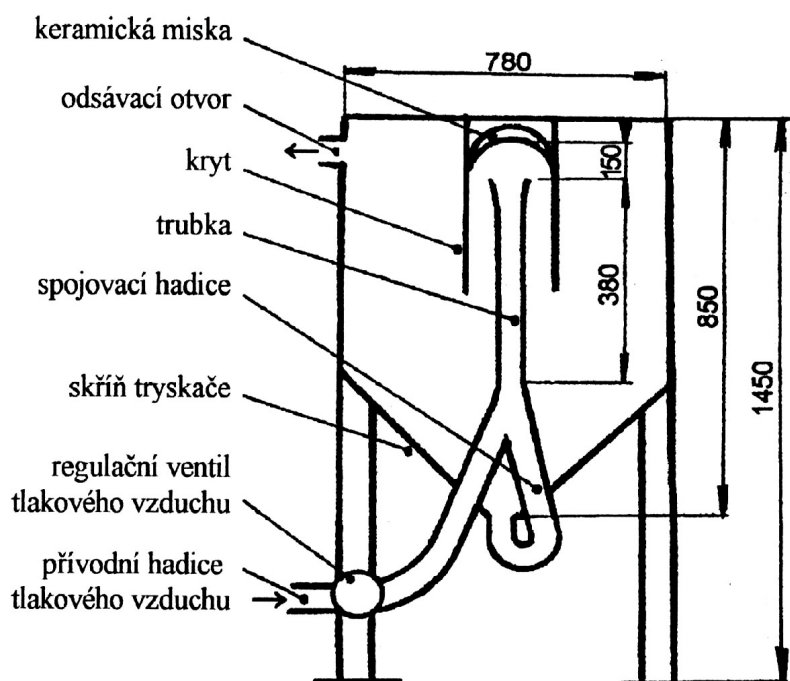
Teplu uvolněné při neutralizační reakci se obvykle vyjadřuje jako změna teploty ΔT reagující směsi v kalorimetru [$^{\circ}\text{C}$], popř. změna napětí ΔU [mV], která je úměrná přírůstku teploty roztokového kalorimetru ΔT [$^{\circ}\text{C}$].

Roztok činidla [zředěná HCl (2 mol / liter)] vytemperovaný na laboratorní teplotu se odměřuje do reakční kádinky (100 ml) odměrnou baňkou. V případě dvoukádinkového zařízení se měří rozdíl mezi teplotami roztoků v obou reakčních nádobkách. Použije-li se při měření počítače, lze měřit odpor teplotního čidla (termistoru) korigovaný na lineární závislost změny odporu čidla s teplotou. S dostatečnou přesností lze měřit i teplotní impulsy řádově v $0,1^{\circ}\text{C}$.

Pro stanovení alkalických zbytků pojivových obálek na zrnech regenerovaného ostřiva je nutné sestavit kalibrační křivku. Kalibrační křivka vyjadřuje závislost stoupající navážky pojivové směsi bez ostřiva upravené za stejných podmínek jako zkoumaný vzorek regenerovaného ostřiva.

Jako součást měření je nutné provést reakci navážky samotného nepoužitého ostřiva se zředěnou HCl (2 mol/l) tzv. slepý pokus, kterým se stanoví alkalicky reagující minoritní složky ostřiva. Tuto hodnotu je proto nutno od naměřeného obsahu cementového pojiva na regenerovaném ostřivu odečíst. Toto stanovení může tedy do jisté míry charakterizovat čistotu daného původního ostřiva, poněvadž čistý křemenný písek s zředěnou HCl nereaguje.

Pro přípravu regenerovaného ostřiva z použité cementové formovací směsi bylo úpravou tlakovzdušného tryskače zkonstruováno modelové zařízení pro suchou pneumatickou regeneraci (obr.3).



Obr.3 Schéma zařízení pro suchou pneumatickou regeneraci

Formovací materiál se po odlití, vychladnutí, vytlučení z formy, mechanickém rozrušení a vysušení nasype do skříňového zásobníku s víkem. Tlakový vzduch přichází do zařízení přes regulační ventil, sloužící k nastavení potřebného pracovního tlaku. Formovací směs je proudem stlačeného vzduchu nasávána ze zásobníku spojovací hadicí do trubky, kde se v proudu vzduchu urychluje. Po výstupu z trubky naráží na keramickou mísu, kde dochází k rozrušení pojivových obálek na povrchu zrn ostřiva. Jisté množství nejmenších prachových částic je z tryskače odsáváno sacím otvorem.

Parametry použité regenerace: tlaky nastavené na regenerační jednotce 0,1 - 0,2 - 0,3 a 0,5 MPa ; doba regenerace směsi 5, 10 a 20 minut. Použité ostřivo bylo po regeneraci rozděleno na frakce sadou sít o velikosti ok 1,6 - 0,8 - 0,63 - 0,4 - 0,315 - 0,2 - 0,1 a menší než 0,1 mm.

Pro zjištění zbytků cementových pojivových obálek na zrnech regenerovaného ostřiva byla použita formovací směs, která zbyla po odlití zkušebního odlitku oběžného kola o složení uvedeném v **tabulce 1** (č.2).

Před vlastní regenerací byla degradovaná, tepelně ovlivněná cementová směs z vytlučené formy nejprve ochlazená na teplotu okolí, poté rozrušena pomocí tvarových těles, tak aby byly vzájemně od sebe odděleny jednotlivá zrna a vysušena (105 °C / 2 hod.) pro dosažení větší účinnosti regenerace.

5 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

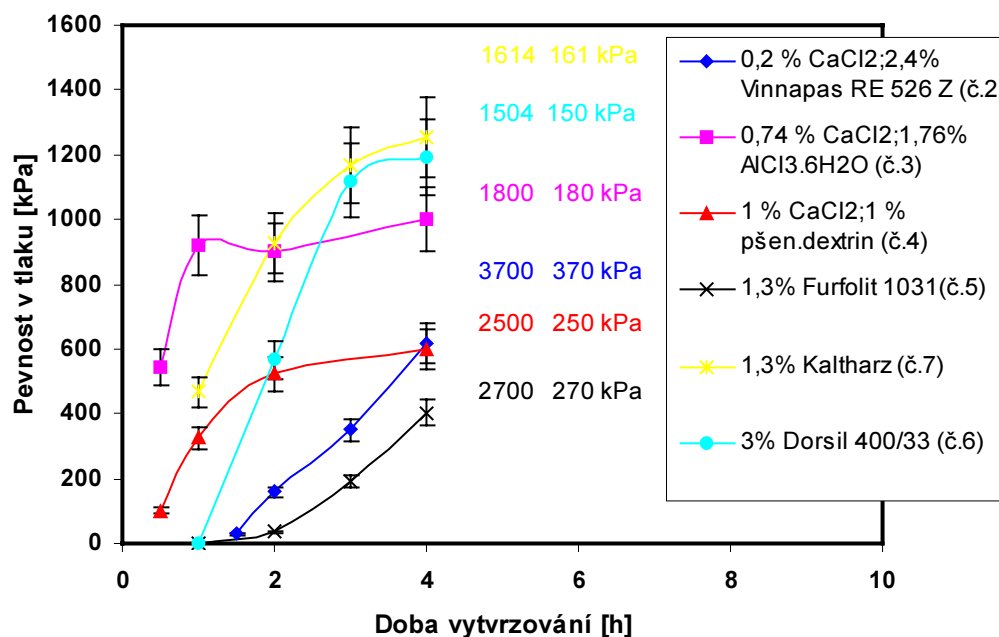
5.1 Hlavní výsledky práce v experimentu I.

5.1.1 Pevnostní vlastnosti cementových směsí

Při sledování vlivu různých druhů přísad pro urychlení tuhnutí a tvrdnutí cementových směsí bylo celkem provedeno 486 měření s přibližně 30 druhy přísad. U každé pevnostní charakteristiky jsou uvedeny pevnosti v tlaku směsí po 24 hodinách vytvrzování a také je zde znázorněna hranice pevnosti v tlaku 20 kPa, která upozorňuje na počátek vytvrzování.

Každé měření u všech typů směsí bylo provedeno na každém zkušebním válečku třikrát, z naměřených hodnot byl proveden aritmetický průměr. Naměřené hodnoty se od aritmetického průměru lišily maximálně o $\pm 10\%$. Pevnostní charakteristiky jsou opatřeny chybovými úsečkami s odchylkami od střední hodnoty $\pm 10\%$, což plně vyhovuje normované metodice podle SVÚM [19], kde se uvádí odchylka tří měření od střední hodnoty o $\pm 15\%$.

Na **obr.4** je uvedeno celkové srovnání pevnostních charakteristik dvou furanových směsí (č. 5 a 7), směsí na bázi vodního skla - Esterol (č. 6) a tří cementových směsí (č. 2, 3 a 4). Složení formovacích směsí je uvedeno v **tabulce 1**.



Obr. 4 Porovnání pevnostních charakteristik vybraných systémů na bázi samotvrdnoucích směsí.

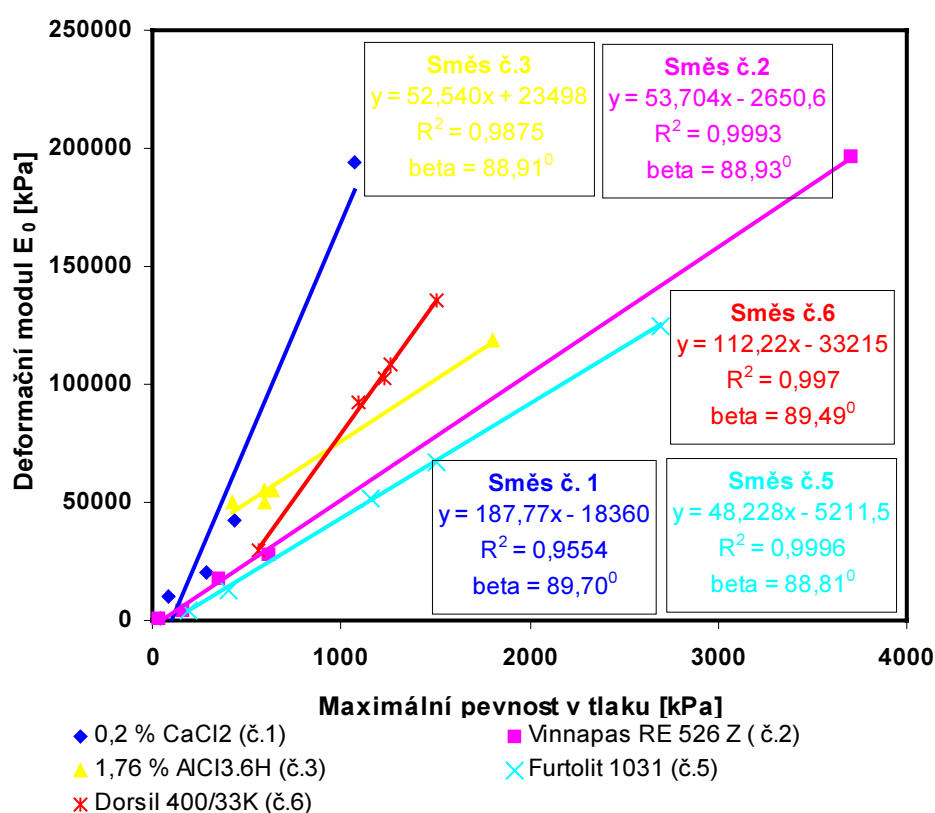
Furanová směs č. 5 patří mezi pomalu tvrdnoucí směsi avšak dosahuje vynikajících deformačních vlastností [14]. Furanová směs č. 7 patří naopak mezi nejrychleji tvrdnoucí směsi. Formovací směs č. 6 na bázi vodního skla s Esterolem se snaží úspěšně v současné době částečně konkurovat organickým pojivovým systémům. Její pevnostní charakteristika je podobná směsi č. 7. Cementové směsi zde uvedené nebyly vybrány podle nejvyšších počátečních rychlostí vytvrzování a konečných pevností, nýbrž podle nejlepších deformačních charakteristik, které jsou na **obr.5**, protože ty rozhodují hlavně o použití cementových směsí pro výrobu tvarově složitých odlitků. Z **obr.4** je patrné, že pevnostní charakteristiky vybraných cementových směsí leží mezi furanovou směsí č.5 a 7. Vybrané cementové směsi mají ve srovnání s furanovými směsmi

srovnatelné počáteční vytvrzovací rychlosti, kratší dobu zpracovatelnosti směsi, vysokou povrchovou pevnost směsi a dosahují srovnatelných pevností po 24 hodinách vytvrzování.

5.1.2 Deformační vlastnosti cementových směsí

Celkem bylo provedeno okolo 80 měření. V grafech jednotlivých směsí jsou uvedeny naměřené hodnoty pro jednotlivé směsi. Každé jednotlivé měření (po určité době vytvrzování) bylo provedeno třikrát a teprve průměrná hodnota z těchto tří měření byla zanesena do grafu. Hodnoty vynesené do grafu jsou proloženy regresní přímkou, pro každou tuto přímkou je zde uvedena hodnota regresního koeficientu, která charakterizuje aproximaci naměřených hodnot regresní přímkou a deformační úhel β , který charakterizuje sklon deformační přímky podobně jako hodnota směrnice tečny regresní přímky. Složení směsí je uvedeno v **tabulce 1**.

Na **obr. 5** je znázorněné porovnání deformačních charakteristik tří formovacích systémů na bázi samotvrdnoucích směsí.



Obr. 5 Porovnání deformačních charakteristik vybraných samotvrdnoucích formovacích směsí. Doba vytvrzování směsí je maximálně 24 hodin.

Na **obr. 5** je uvedena deformační charakteristika směsi furanové pryskyřice FURTOLIT 1031 na bázi furfurylalkoholu, vytvrzované katalyzátorem 100 T3 na bázi vodného roztoku kyseliny paratoluensulfonové (č.5). Tato směs byly vybrána záměrně, protože směsi s furanovou pryskyřicí FURTOLIT 1031 mají podle [14] nejmenší sklon regresní přímky a mají tedy nejlepší deformační schopnost z používaných furanových směsí. Je zde uvedena také deformační křivka pojivového systému na bázi vodní sklo (Dorsil 400 / 33K) vytvrzované estery kyseliny octové (Esterol) (č. 6), který patří mezi používaný anorganický pojivový systém pro výrobu forem. Dále jsou zde uvedeny tři směsi na bázi cementového pojiva: směs s jedním urychlovačem tuhnutí (0,2 % CaCl₂) bez plastifikační přísady (č. 1), směs s jedním urychlovačem tuhnutí (0,2 % CaCl₂) s

plastifikační přísadou Vinnapas RE 526 Z (č.2) a směs se dvěma urychlovači tuhnutí cementových směsí (0,74 % CaCl_2 a 1,76 % $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bez plastifikační přísady (č. 3). Ze vzájemného porovnání deformačních křivek plyne, že nejlepší deformační chování pod napětím (nejmenší sklon deformační křivky) má podle předpokladu furanová formovací směs. Nejhorší deformační chování má cementová směs bez přísad. Deformační úhel cementové formovací směs se dvěma typy přísad urychlujících tuhnutí (CaCl_2 a $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a cementové směsi s plastifikační přísadou Vinnapas RE 526 Z se přibližuje svou velikostí deformačnímu úhlu furanové směsi.

5.1.3 Posouzení vlivu rychlosti uvolňování hydratačního tepla na pevnost v tlaku reagujících cementových formovacích směsí, při použití různých druhů cementů a přísad do těchto směsí

Při hledání metody pro rychlé a účinné hodnocení vlivu přísad na pevnostní vlastnosti cementových formovacích směsí byla použita kalorimetrická metoda využívající izoperibolického kalorimetru. Přístroj slouží pro měření hydratačního tepla reagující cementové formovací směsi, které se uvolňuje během procesu vytvrzování těchto směsí.

Pro posouzení vlivu rychlosti uvolňování hydratačního tepla kalorimetrickou metodou na pevnost v tlaku reagujících cementových formovacích směsí v počátečním stádiu vytvrzování jsme vytvořili 5 typů modelů charakterizující tuto závislost (viz disertační práce - tabulka 9). Základ modelů tvoří průběh kalorimetrických křivek cementových pojivových směsí bez ostřiva (**obr.6**), který je blíže specifikován důležitými body těchto křivek včetně počátku tuhnutí (t_0) stanoveného Vicatovou metodou. Pevnostní charakteristiky modelů (**obr.7**), jsou popsány přibližným odhadem doby zpracovatelnosti směsí, rychlostí nárůstu počátečních pevností a pevností po 24 hodinách vytvrzování.

Vzájemné závislosti výše uvedených fyzikálních jevů, byly hodnoceny na pěti systémech cementových formovacích směsí, při použití různých druhů cementů a přísad pro zlepšení pevnostních a deformačních vlastností těchto směsí.

Vliv rychlosti uvolňování hydratačního tepla na pevnostní vlastnosti cementových směsí, podle daných modulů lze shrnout v těchto bodech:

1. U cementových formovacích směsí jejichž průběh kalorimetrické křivky je charakterizován **velmi vysokou** rychlostí uvolňování hydratačního tepla v intervalu tuhnutí (I. maximum kalorimetrické křivky chybí nebo je nevýrazné), mohou nastat dvě možnosti pevnostního chování:

a) Pojivové můstky formovací směsi **jsou** porušeny již během přípravy v mísiči \Rightarrow rychlý nárůst a proměnlivé pevnosti v počátku vytvrzování směsi a nízké pevnosti po 24 hodinách vytvrzování.

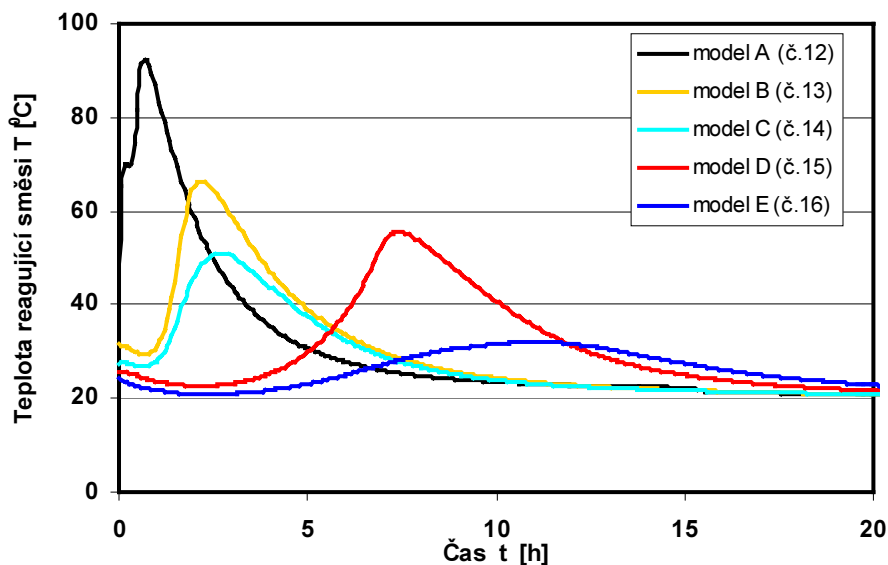
b) Pojivové můstky formovací směsi **nejsou** porušeny během přípravy v mísiči \Rightarrow krátká doba zpracovatelnosti směsi, rychlý nárůst a vysoké počátečních pevností směsi a vysoké pevnosti po 24 hodinách vytvrzování.

2. U cementových formovacích směsí jejichž průběh kalorimetrické křivky je charakterizován **vysokou** rychlostí uvolňování hydratačního tepla v intervalu tuhnutí (I. maximum kalorimetrické křivky je viditelné) lze očekávat:

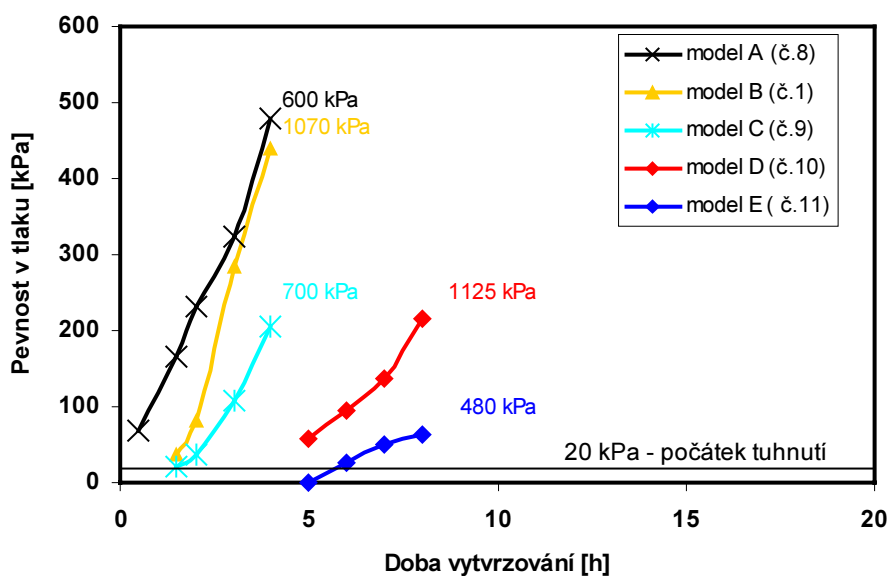
Pojivové můstky formovací směsi **nejsou** porušeny během přípravy v mísiči \Rightarrow delší doba zpracovatelnosti směsi, rychlý nárůst a vyšší počáteční pevnosti a vysoké pevnosti po 24 hodinách vytvrzování.

3. U cementových formovacích směsí jejichž průběh kalorimetrické křivky je charakterizován **nízkou** rychlostí uvolňování hydratačního tepla v intervalu tuhnutí lze očekávat:

Pojivové můstky formovací směsi *nejdou* porušeny během přípravy v mísiči \Rightarrow dlouhá doba zpracovatelnosti směsi, pomalý nárůst a nižší počáteční pevnosti a nízké i vysoké pevnosti po 24 hodinách vytvrzování.



Obr.6 Kalorimetrické křivky cementových pojivových směsí bez ostřiva navržených 5 typů modelů.



Obr.7 Pevnostní charakteristiky navržených 5 typů modelů s uvedením pevnosti po 24 hodinách vytvrzování.

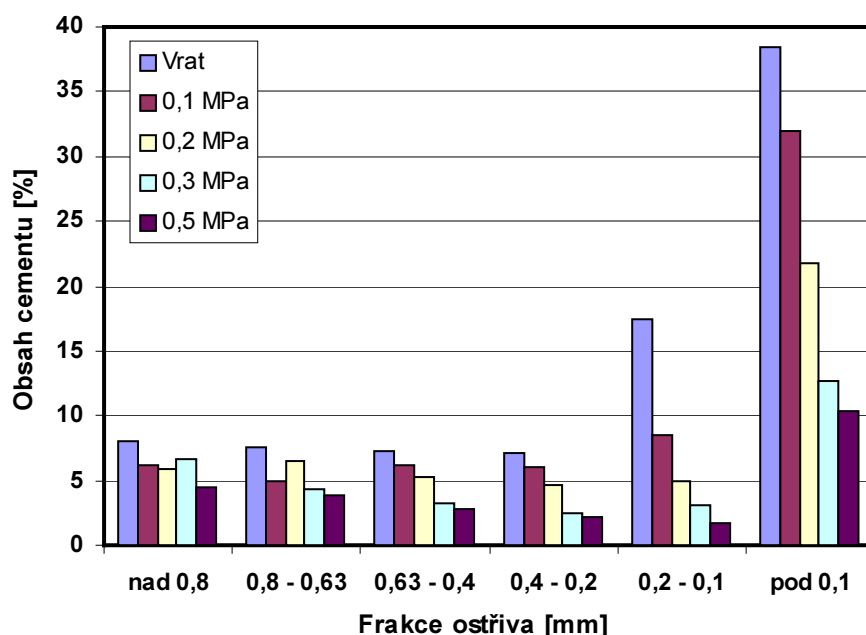
Tabulka 1 Složení vybraných formovacích směsí s uvedením hodnoty vodního součinitele w .

| č. směsi | Složení směsí [hmot.%] | w [%] |
|----------|--|----------|
| | cementové formovací směsi s ostřivem | |
| 1 | DL 36 (88,3 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + voda (3,5 %) + CaCl ₂ (0,20 %) | 0,44 |
| 2 | DL 36 (85,90 %) + CEM I 52,5 R 8,00 %) + voda (3,50 %) + CaCl ₂ (0,20 %) + Vinnapas RE 526 Z (2,4 %) | 0,44 |
| 3 | DL 36 (85,00 %) + CEM I 52,5 R (8,00 %) + voda (3,50 %) + VHC 71 (1,00 %) + AlCl ₃ .6H ₂ O (1,76 %) + CaCl ₂ (0,74 %) | 0,39 |
| 4 | DL 36 (85,00 %) + CEM I 52,5 R (8,00 %) + voda (5,00 %) + CaCl ₂ (1,00 %) + dextrin (1,00 %) | 0,63 |
| | ostatní formovací směsi s ostřivem | |
| 5 | ŠH 35 (98,05 %) + Furtolit 1031 (1,30 %) + aktivátor 100 T3 (0,65 %) | |
| 6 | ŠH 35 (96,70 %) + Dorsil 400 / 33 (3,00 %) + Esterol (0,30 %) | |
| 7 | DL 36 (98,05 %) + Kaltharz U404 U (1,30 %) + aktivátor 100 T3 (0,65 %) | |
| | cementové formovací směsi s ostřivem | |
| 8 | DL 36 (87,50 %) + CEM I 52,5 R (8,00 %) + voda (3,50 %) + CaCl ₂ (1,00 %) | 0,44 |
| 9 | DL 36 (88,3 %) + CEM II/A-S 42,5 (8,0 %) + voda (3,5 %) + CaCl ₂ (0,20 %) | 0,44 |
| 10 | DL 36 (88,5 %) + CEM I 52,5 R (8,0%) + voda (3,5%) | 0,44 |
| 11 | DL 36 (88,5 %) + CEM II/B-S 32,5 R (8,0%) + voda (3,5 %) | 0,44 |
| | cementové pojivové směsi bez ostřiva | |
| 12 | CEM I 52,5 R (66,45 %) + voda (25,25 %) + CaCl ₂ (8,31 %) | 0,38 |
| 13 | CEM I 52,5 R (71,18 %) + voda (27,04 %) + CaCl ₂ (1,78 %) | 0,38 |
| 14 | CEM II/A-S 42,5 (71,18 %)+ voda (27,04 %)+ CaCl ₂ (1,78 %) | 0,38 |
| 15 | CEM I 52,5 R (72,46 %) + voda (27,54 %) | 0,38 |
| 16 | CEM II/B-S 32,5 R (72,46 %) + voda (27,54 %) | 0,38 |

5.2 Hlavní výsledky práce v experimentu II.

Po prostudování výsledků regenerace použitého ostřiva jsme učinili závěr, že optimální nastavení parametrů regenerační jednotky za daných podmínek je tlak 0,2 MPa po dobu 10 min.

Zbytky cementového pojiva na zrnech regenerovaného ostřiva stanovené termochemickou analýzou před a po pneumatické regeneraci při různě nastavených parametrech regenerační jednotky jsou uvedeny na obr.8. Kalibrační křivka tepelně ovlivněného zhydratovaného cementu (po dobu 24 hod.) je uvedena na obr. 9.

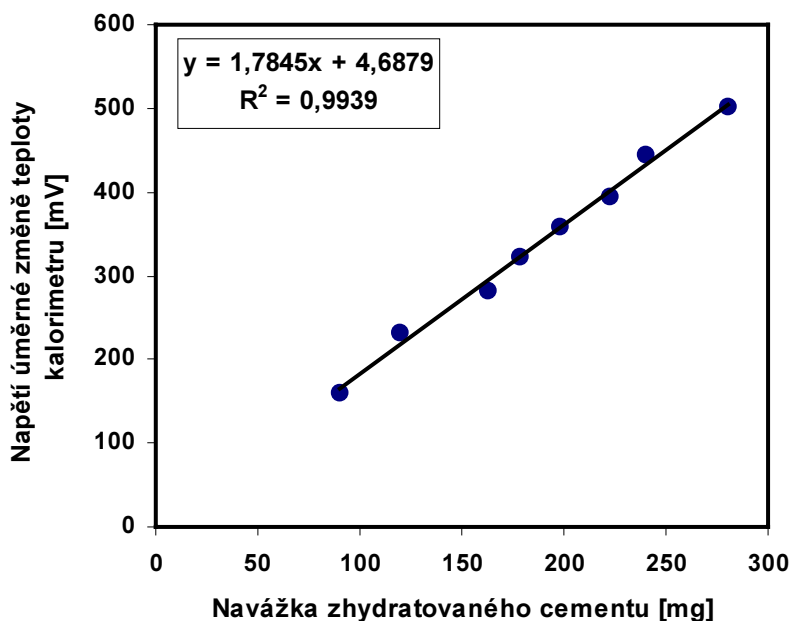


Obr.8 Obsah cementového pojiva na zrnech jednotlivých frakcí regenerovaného ostřiva při době regenerace 10 minut a tlacích 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,5 MPa.

Poznámka: Vrat – tepelně ovlivněné ostřivo se zbytky pojiva získané vytlučením a mechanickým rozrušením materiálu formy po odlití a vychladnutí zkušebního odlitku v rotačním bubnu s vhodnými tvarovými tělesy pro rozrušení celistvosti směsi

Z obr. 8 je patrný úbytek cementového pojiva na zrnech jednotlivých frakcí regenerovaného ostřiva při stoupajících regeneračních tlacích. Větší podíl cementu na jemných frakcích (0,2 - 0,1 a pod 0,1 mm) je důsledek rozrušení pojivových obálek při regeneraci. Část jemnějšího podílu o velikosti částic pod 0,1 mm je odstraněna z regeneračního prostoru odsáváním. Uvedeným způsobem regenerace dochází podle hodnoty nastaveného tlaku také k částečnému rozrušení samotných křemenných zrn ostřiva. Jemné prachové podíly, obsahující jak cementové pojivo, tak i křemenný prach, lze výhodně uplatnit jako efektivní mikroostřivo v maltách a betonech.

Nutno také poznamenat, že všechna pojiva vlivem vysoké teploty při odlévání podlehnou nestejnou měrou tepelnému rozkladu, který je ovlivněn vzdáleností směsi od tuhacího odlitku, což snižuje také přesnost stanovení, které má proto pouze polokvantitativní charakter. Z těchto důvodů je nutné každé stanovení provádět minimálně třikrát.



Obr.9 Kalibrační křivka pro stanovení obsahu zbytku cementového pojiva na zrnech regenerovaného ostříva, reakce ve 100 ml zředěné HCl (2 mol / l).

Reakce navážky ostříva DL 36 s ředěnou HCl (2 mol / liter) tzv. slepý pokus ukázala, že alkalicky reagující složky v tomto ostřívu odpovídají přibližně 1 % obsahu cementového pojiva. Tuto hodnotu je proto nutno od naměřeného obsahu cementového pojiva na regenerovaném ostřívu odečíst.

Metoda byla dále aplikována na pojivový systém vodního skla s Esterolem. Výsledky jsou uvedeny v disertační práci (viz experiment II.).

6 ZÁVĚR

Disertační práce se zabývala zlepšením fyzikálně – chemických vlastností cementových formovacích směsí a způsobem zlepšení hodnocení účinnosti regenerace formovacích směsí s použitím minerálních pojiv (zejména portlandského cementu). Cementové směsi mohou sloužit jako efektivní možnost náhrady ekologicky problematických organických pojivových systémů, což přispěje k zlepšení pracovního prostředí sléváren a životního prostředí.

Část práce se zabývala studiem vhodných přísad pro zlepšení pevnostních a deformačních vlastností cementových formovacích směsí. V úvahu byly brány hlediska:

- zkrácení okamžiku počátku tuhnutí směsi, při zachování určité doby zpracovatelnosti směsi,
- zvýšení pevnosti a deformační vlastnosti směsi v období plasticity, při zachování vysokých pevností po 24 hodinách vytvrzování.

Požadavky na průběh pevnostní charakteristiky byly formulovány tak, aby se tato svým průběhem co nejvíce přibližovala pevnostní charakteristice směsí na bázi organických pryskyřic.

Hlavní požadavky pro použití plastifikačních přísad byly stanoveny tak, aby:

- přísady výrazně nesnižovaly pevnost v tlaku cementových směsí
- deformační charakteristiky cementových směsí se svými parametry (velikostí deformačního úhlu β) blížily deformační charakteristice směsí na bázi organických pryskyřic.

V experimentální části pro zlepšení pevnostních vlastností bylo provedeno přes 300 měření při různých poměrech jednotlivých komponent směsí.

Samotné směsi portlandských cementů s vodou bez přísad pro zlepšení pevnostních vlastností nejsou vhodné pro přípravu formovacích směsí, protože proces vytvrzování probíhá pomalu a směsi dosahují nízkých počátečních a konečných pevností.

Určitou možnost použití mohou představovat směsi s rychletuhnoucími cementy na bázi portlandských, které dosahují vysokých počátečních pevností během krátké doby vytvrzování.

CaCl_2 při použití do 0,2 % je vhodná přísada urychlující všechny druhy, zaručující ovládané vytvrzování cementových směsí. Při vyšším obsahu CaCl_2 než 0,2 % se stávají pevnostní vlastnosti cementových směsí proměnlivé, v důsledku velmi malé doby zpracovatelnosti směsí. Směsi lze charakterizovat vysokou počáteční vytvrzovací rychlostí, která způsobuje vytvrzování směsí již během přípravy směsí.

Cementové směsi s kombinací přísad 1,76 % $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,74 % CaCl_2 dosahují vysokých počátečních a konečných pevností, při době zpracovatelnosti maximálně 5 minut. Proto jsou vhodné pro přípravu cementových směsí v průběhových mísičích. Tyto směsi mají také dobré deformační vlastnosti v období plasticity.

Cementové směsi s přísadou pšeničného žlutého dextrinu pro zvýšení počátečních pevností, zkrácení doby počátku tuhnutí směsí a zlepšení deformačních vlastností nejsou příliš vhodné. Příklad přísady pšeničného dextrinu pevnostní vlastnosti sice výrazně zlepšuje, ovšem obsahuje vysoké procento zbytkové vlhkosti po 24 hodinách vytvrzování a jeho deformační vlastnosti také nebyly prokázány.

Deformační vlastnosti cementových směsí byly hodnoceny pomocí tzv. deformačního modulu E_0 . Tato metoda byla vypracována na našem ústavu a umožňuje řídit deformační vlastnosti formovacích směsí optimálním výběrem pojivového systému a přísad pro zlepšení elasticko – plastických vlastností formovacích směsí.

Pro zlepšení deformační schopnosti směsí na bázi cementového pojiva byly vyzkoušeny na základě doporučení vybrané druhy plastifikačních přísad pod obchodním označením Umaform (Synthesia a.s.) a Vinnapas (Wacker Chemie GmbH).

Plastifikační polymerní přísady vodných dispersí na bázi esterů kyselina akrylové a styrolu Vinnapas LL 496 a Vinnapas LL 6002, stabilizované povrchově aktivní látkou nejsou při daném složení cementové směsi vhodnou přísadou, protože zpomalují proces vytvrzování cementových směsí. Směsi s plastifikační polymerní přísadou ve formě vodné disperse na bázi esterů kyselina akrylové a styrolu Vinnapas LL 478/1, stabilizovanou polyvinylalkoholem také zpomalují proces vytvrzování cementových směsí.

Redispergovatelné práškové přísady Vinnapas RE 526 Z, Vinnapas RE 543 Z a Vinnapas RI 551 Z na bázi polymeru, pozitivně ovlivňují deformační schopnosti cementových směsí. Při obsahu přísady Vinnapas nad 1,5 % (z celkové hmotnosti směsí) zlepšují výrazně deformační schopnost, zlepšují vytvrzovací schopnost směsí (směsi dosahují vyšších pevností) a také zlepšují povrchovou pevnost zkušebních vzorků.

Vybrané plastifikační přísady Umaform (Synthesia a.s.) nejsou při daném poměru jednotlivých komponent ve složení směsí vhodnými přísadami pro zlepšení deformační schopnosti směsí.

Cementové směsi s vhodně zvolenými poměry přísad pro zlepšení pevnostních a deformačních vlastností, podle výsledků této práce, jsou na srovnatelné úrovni se směsí na bázi organických pryskyřic a vodních skel.

Dobrých pevnostních a deformačních vlastností, důležitých pro možnost konkurence ostatním formovacím systémům samotrvdnoucích směsí dosáhly formovací cementové směsi tohoto složení:

[DL 36 (88,5 %) + Chronolith 1 (8,0 %) + voda (3,5 %)]

[DL 36 (88,3 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + voda (3,5 %) + CaCl₂ (0,2 %)]

[DL 36 (85,0 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + voda (3,5 %) + VHC 71 (1,0 %) + AlCl₃.6H₂O (1,76 %) + CaCl₂ (0,74 %)]

[DL 36 (85,9 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + voda (3,5 %) + CaCl₂ (0,2) + Vinnapas RI 551 Z nebo Vinnapas RE 543 Z nebo Vinnapas RE 526 Z (2,4 %)]

Pro ověření zlepšení deformačních a pevnostních vlastností cementové formovací směsi byla úspěšně zhotovena a odlita forma oběžného kola tvarově složitější odlitku. Byla použita směs s přísadou Vinnapas RI 551 Z (2,0 %). Tento typ odlitku se jinak vyrábí např. litím do keramických forem metodou SHAW.

Pro rychlé a účinné hodnocení vlivu přísad na pevnostní vlastnosti cementových formovacích směsí v počátečním stádiu vytvrzování byla použita kalorimetrická metoda, využívající isoperibolického kalorimetru. Při posouzení vlivu rychlosti vývinu hydratačního tepla cementové směsi v počátečním stádiu hydratačního procesu na průběh pevnostní charakteristiky v počátečním stádiu vytvrzování byly použity a vzájemně konfrontovány: kalorimetrická metoda, Vicatova metoda a metoda měření pevnosti v tlaku. Pro posouzení výše uvedených vlastností cementových formovacích směsí bylo vytvořeno 5 typů charakteristických modelů.

Vzájemné vlastnosti, byly hodnoceny na pěti systémech cementových formovacích směsí, při použití různých druhů cementů a přísad pro zlepšení pevnostních a deformačních vlastností těchto směsí.

Pro přesné vyhodnocení a vzájemné porovnávání kalorimetrických křivek různých směsí, byl navržen způsob hodnocení těchto křivek pomocí matematické analýzy, prostřednictvím charakteristických bodů, vyplývajících z průběhu kalorimetrické křivky.

S využitím modelů vlastností cementových směsí, lze podle průběhu kalorimetrické křivky a polohy počátku tuhnutí stanoveného Vicatovou metodou usuzovat na dobu zpracovatelnosti cementových směsí, rychlost nárůstu počátečních pevností a pevností po 24 hodinách vytvrzování.

Použitím kalorimetrické metody lze rychle upozornit na druhy cementů a přísady, které se pro další výzkum vůbec nehodí a tím přinést značné časové a materiální úspory pro další měření. Isoperibolickým kalorimetrem lze také hodnotit kvalitu vstupních surovin ve slévárenském provozu i po delší době uskladnění, a tím zachovat neměnnou jakost cementových formovacích směsí.

Isoperibolický kalorimetr je stále ve vývoji. V současné době je opatřen novým tepelně – izolačním pláštěm, který zmenší tepelné ztráty mezi měřenou soustavou a okolím. Toto umožní dosažení větší přesnosti při opakovaných měřeních a přesnější analýzu výsledků kalorimetrických křivek směsí s ostřivem. Pro přesnější porovnávání kalorimetrických křivek cementových směsí s ostřivem je nutné se zaměřit na dosažení menších rozptylů teploty laboratoře (maximálně v rozmezí $\pm 0,2$ °C), například umístěním přístroje do termostátové skříně.

Pro stanovení zbytků pojivových obálek na zrnech regenerovaného ostřiva byla aplikována metoda termochemické analýzy (roztoková kalorimetrie) založena na měření teplotních impulsů, které jsou projevem neutralizační reakce alkalicky reagující složky pojiva ve zředěné HCl.

Metoda byla použita pro stanovení zbytků pojivových obálek na zrnech regenerovaného ostřiva u anorganických pojivových systémů, na bázi portlandského cementu a vodního skla s Esterolem. Metodu lze použít i pro bentonitové směsi.

Stanovení zbytků pojivových obálek je polokvantitativního charakteru. Stanovení umožňuje posoudit účinnosti daného způsobu regenerace a tím také nastavení parametrů regenerační jednotky.

Na základě získaných výsledků lze optimalizovat vhodný podíl regenerovaného ostřiva do nové formovací směsi. Toto přispěje k šetření přírodních minerálních zdrojů. Metoda rovněž umožňuje posuzovat mineralogickou čistotu křemenného ostřiva.

Uvedené výsledky disertační práce jistě přispějí k opětovnému používání technologie samotvrdnoucích formovacích směsí na bázi cementového pojiva mezi ostatní v současné době používané technologie, pro výrobu těžších forem. Pro podporu tohoto snažení lze konstatovat, že i v odborné literatuře se po 15 letech opět začínají objevovat články zabývajících se výzkumem této ekologicky přátelské technologie [53].

Disertační práce byla řešena v rámci projektu GA ČR č. 106/96/0422.

7 SUMMARY

This dissertation focused on the improvement of physical-chemical properties of cement molding mixtures and ways of improving the efficiency of re-bonding mixtures using a mineral bonding agent, namely Portland cement. Cement mixtures can serve as effective replacements of environmentally questionable organic binders. Such replacement contributes to improved working conditions in foundries and a cleaner environment.

Part of the study was focused on the search for suitable ingredients in order to improve the strength and deformation resistance of the cement molding mixtures. The following criteria were applied:

- Shortening the hardening time of the mixture, while keeping a certain working time with the mixture.
- Increasing strength values and deformation values of the mixture during the plasticity phase, while keeping high strength after 24 hours of hardening.

The requirements for the strength curve were defined such that the curve would be as close as possible to the curve of the organic resin based mixture.

The main requirements for the use of plastification ingredients were determined such that:

- The ingredients would not substantially decrease the compression strength of the cement mixtures.
- The deformation characteristics of the cement mixture (deformation angle β) would be as close as possible to the curve of mixtures based on organic resin.

In the experimental phase of the search for improved strength values, more than 300 measurements were taken with different ratios of the mixture components.

Mixtures of Portland cements with water but without additives for improved strength are not suitable for the preparation of molding mixtures due to their slow hardening process and the mixtures' low starting and final strengths.

In some cases it is possible to use mixtures with the fast - hardening Portland based cements, which reach a high starting strength during a short hardening time.

CaCl₂ with content up to 0.2% is a suitable ingredient for accelerating the hardening of all cements, with guaranteed controlled hardening. With concentrations of CaCl₂ greater than 0.2%, the strength values become variable, resulting in a very short workability time with the mixture. These mixtures can be characterized as having a high starting hardening speed, as the process of hardening starts during mixture preparation.

Cement mixtures with a combination of ingredients 1,76 % AlCl₃.6H₂O + 0,74 % CaCl₂ reach high starting and final strength and workability is 5 minutes maximum. Therefore, these mixtures are suitable for preparation in continuous mixers. These mixtures also have good deformation values in the period of plasticity.

Cement mixtures with wheat yellow dextrin added to increase starting strength, shorten the start of hardening and improve deformation values are not very suitable. The addition of wheat yellow dextrin significantly improves the strength values, but its negative impact is the high percentage of remaining moisture after 24 hours of hardening. In addition, this additive's deformation values have not been demonstrated.

The deformation values of the cement mixtures have been evaluated by the deformation module Eo. This method, developed in our institute, enables the control of the deformation values of the mixtures using an optimal selection of the bonding agent and other ingredients in order to improve elastic-plastic values.

In order to improve the deformation values of the cement based mixtures, we have tested the recommended plastification ingredients Umaform (Synthesia) and Vinnapas (Wacker Chemie GmbH).

Polymer plastification ingredients based on esters of acrylic acid and styrol Vinnapas LL 496 and LL 6002, stabilized by the surface active substance, are not suitable ingredients in the given composition of the cement mixture, because they slow down the hardening process. Mixtures with the plastification polymer ingredient in the form of water dispersion, based on esters of acrylic acid and styrol Vinnapas LL478/1, stabilized by polyvynilalcohol, also slow down the hardening process.

Redispersation powder ingredients Vinnapas RE 526Z, RE 543 Z and RI 551 Z based on polymer, improve deformation abilities of the cement mixtures. With a concentration of Vinnapas over 1.5 % (of the total weight), they significantly increase deformation ability, improve the hardening ability of the mixture (the mixture reaches a higher strength), and also increase the surface strength of the samples.

Umaform (Synthesia a.s.) plastification ingredients are not suitable at given ratios for the improvement of the mixture's deformation ability.

According to the results of this project, cement mixtures with appropriately chosen ratios of the ingredients for improved strength and deformation values are comparable to mixtures based on organic resin and water glass.

Good strength and deformation values, which are necessary in order to compete with other molding, self-hardening mixtures, were achieved in the following cement mixtures:

[DL 36 (88,5 %) + Chronolith 1 (8,0 %) + water (3,5 %)]

[DL 36 (88,3 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + water (3,5 %) + CaCl₂ (0,2 %)]

[DL 36 (85,0 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + water (3,5 %) + VHC 71 (1,0 %) + $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,76 %) + CaCl_2 (0,74 %)]

[DL 36 (85,9 %) + CEM I 52,5 R (8,0 %) + water (3,5 %) + CaCl_2 (0,2 %) + Vinnapas RI 551 Z or Vinnapas RE 543 Z or Vinnapas RE 526 Z (2,4 %)]

In order to measure the improved deformation and strength values of the cement molding mixture, the form of a moving wheel with a complicated casting shape was successfully produced and casted. A mixture with 2% of Vinnapas RI 551 was used. Another way to produce such casting is to use a ceramic form and the SHAW method.

For the evaluation of the ingredient's influence on the strength values in the early hardening stage, the calorimetric method was used with the aid of an isoperibolic calorimeter. For the measurement of the speed of hydration heat generation in the first stage of the hydration process as a function of the strength characteristics, the calorimetric method, the Vicat method and a measurement of the compression strength were used and then compared/cross checked. In order to evaluate the above-listed values of the cement molding mixtures, five typical models were applied. The tests were performed on 5 cement molding mixtures containing different cements and different ingredients for improving the strength/deformation values.

In order to accurately evaluate and compare the calorimetric curves of the different mixtures, a mathematical analysis was made using the typical points which result from the calorimetric curve.

With the use of these models it is possible, based on the calorimetric curve and Vicat method, to determine the start of hardening and estimate workability time, strengthening speed at the beginning, and strength after 24 hours of hardening.

Using the calorimetric method it is possible to quickly determine which cements and ingredients are not suitable for further investigation, resulting in significant savings of time and money. An isoperibolic calorimeter can also be used to determine the quality of raw materials in the foundry even after longer storage periods and thus to keep constant the quality of the molding mixtures.

The isoperibolic calorimeter is still under development. Currently it is equipped with a new thermal insulation shell, which decreases thermal loss between the measured subject and the environment. This results in increased accuracy during repeated measurements and more accurate analysis of the calorimetric curve of mixtures with sand. In order to achieve higher accuracy when comparing calorimetric curves of mixtures with sand, it is necessary to minimize temperature changes in the laboratory. As the maximum allowed change is ± 0.2 °C, the measurement device can be placed in a thermostatic box, for example.

In order to determine the residue of the binder on the recycled sand, thermochemical analysis (solution calorimetry) was applied. This method is based on the measurement of the thermal pulses which occur during the neutralization process of the alkalic reacting binder in diluted HCl.

This method was used on the inorganic bonding systems based on Portland cement and water glass with Esterol. This method can also be used for bentonite sands.

The determination of the residual envelopes is a semi-quantitative principle. This method can be used to evaluate the effectiveness of the re-bonding and, based on the results of the measurement, the re-bonding unit can be optimally set up.

Based on these results, the ratio of the re-bonded grog being added into the new molding mixture can be optimized. This contributes to the conservation of natural resources. This method also enables the evaluation of the mineralogical purity of quartz sands.

The thesis results summarized above will surely contribute to the re-inclusion of self-hardening cement binders based on molding mixtures into other technologies currently used for the preparation of more heavy moulds. This opinion can also be supported by the fact that after 15 years, this environmentally-friendly technology is again being discussed in professional literature [15].

This dissertation was prepared as part of the GA CR106/96/0442.

8 LITERATURA

- [1] Šauman, Z. Maltoviny I. 1. vydání. Brno: PC-DIR spol. s r. o. , 1993. 198 s. ISBN 80 – 214 – 0509 - 0
- [2] Pytlík, P. Technologie betonu. 1. vydání. Brno: VUT Brno, 1997. 346 s. ISBN 80 – 214 – 0779 - 4
- [3] Kosa, L. Prehľad kalorimetrických metód. Silikáty. 1977, 21. ročník, č. 4, s. 367 – 387.
- [4] Flemming, E., Tilch, W.: Formstoffe und Formverfahren. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig – Stuttgart, 1993. 435 s.
- [5] Bárta, R. Chemie a technologie cementu. 1. vydání. Praha: NČSAV, 1961.
- [6] Macásek, I., Rusín, K., Fiala, A. Rychle tuhnutí formovací směsi na podkladě cementových pojiv. Knižnice odborných a vědeckých spisů, svazek B- 30, VUT Brno, 1973. 32 s.
- [7] Paříková, M. - Schlattauer, P. Marketingový trh s produkty stavební chemie. Výzkumná zpráva VÚM Praha. 1997. 136 s.
- [8] Skála, M. - Pekárek, L. Použití cementových směsí pro výrobu ocelářských kokil. Slévárenství. 1974, 22, č. 11, s. 452 - 454.
- [9] Pekárek, L., Skála, M. Možnosti náhrady vodního skla v samotvrdnoucích formovacích směsích. Závěrečná zpráva výzkumného úkolu č. K – 214 – 70 / 234, VÚHŽ Dobruška, 1973. 200 s.
- [10] Jelínek, P. Studium obecných zákonitostí destrukcí slévárenských formovacích směsí. Slévárenství. 1973, 21, č. 12, s. 514 – 518.
- [11] Adler, K., Wacker - Chemie GmbH, Munich: Thermoplastic polymers in cement-based materials - an ideal partnership. 1997.
- [12] Schulze, J., Jodlbauer, F., Wacker - Chemie GmbH, Burghausen: Vinnapas - Redispersible powders for building renovation. 1997.
- [13] Wacker – Chemie GmbH, München: Vinnapas – Dispersionen für die bauchemische Industrie. 1997.
- [14] Čechák, P. Technologické vlastnosti formovacích směsí s regenerovanými ostřivy. PhD Thesis. VUT, Brno, 1998. 162 s.
- [15] Tempki J., Wiczorek C., Zakiewicz S. Linia przygotowania i dystrybucii mas z cementem v odlewni Zakladu Metalurgicznego ALSTOM Power w Elblagu. Przegląd Odlewnictwa. 2001, Nr. 2, s. 67 - 68.
- [16] Brandštetr, J. Roztoková termochemická analýza silikátů a jiných nerostných surovin. Silikáty. 1982, 26, s. 369 - 384.
- [17] Brandštetr, J. Použití roztokové termochemické analýzy při zkouškách kvality silikátových surovin, maltovin a skla. Sklář a keramik. 1984, 34, s. 33 – 37.
- [18] Brandštetr, J., a kol. Termochemická analýza. Státní výzkumný úkol č. IV – 2 – 3/01, část 3, Brno, 1985.
- [19] Jabůrek, M., Dlezek, J., a kol.: Metody pro zkoušení slévárenských formovacích látek. Výzkumná zpráva SVÚM Brno, Z – 78 – 3914, 1978.

- [20] Brandštetr, J., Polcer, J., Havlica, J. Vícemístný isoperibolický kalorimetr pro sledování průběhu hydratace maltovin. Kalorimetrický seminář. 1. vydání. Pardubice 1997.
- [21] Mezník, I., Karásek, J., Miklíček, J. Matematika I pro strojní fakulty. 1. vydání. Praha: SNTL Praha, 1992. 504 s. Polygrafia, a.s. ISBN 80 – 03 – 00313 – X

9 Seznam autorových publikací týkajících se tématu disertační práce

Branštetr, J., Rusín K., Tegel M. Možnosti využití použitých slévárenských písků ve stavebnictví. In: Využití a zpracování použitých slévárenských směsí, Česká slévárenská společnost, 1998, Brno.

Tegel M., Rusín K. Vývoj hydraulicky tuhoucích pojivových systémů pro slévárství na bázi cementového pojiva. In: Materiálové vědy na prahu 3. Milénia – posterová sekce, VUT - FS, 1999, Brno.

Tegel M., Rusín K. Hydraulicky tuhoucí pojivové systémy pro slévárství. In: 36. Slévárenské dny - posterová sekce, VUT – FS, 1999, Brno.

Tegel M., Brandštetr J., Rusín, K. Termochemická analýza jakosti povrchu regenerovaných ostřiv. In: Mezinárodní konference o ostřivech, SAND TEAM, 2000, Mílovy.

Tegel M., Brandštetr J., Rusín, K. Termochemická analýza jakosti povrchu regenerovaných ostřiv. In: Pedagogicko – vědecká konference – posterová sekce, VUT – FSI, 2000, Brno.

Tegel M., Brandštetr J., Rusín, K. Použití roztokové kalorimetrie pro zjišťování zbytků anorganických pojivových obálek na zrnech regenerovaného ostřiva. Slévárství, 2001, č. 4, s.236 – 241.

Brandštetr J., Rusín, K., Tegel M. The use of calorimetric methods for the evaluation of the properties of moulding sands. In: 16th international conference on production research ICPR – 16 – poster section, ČSVTS, 2001, Praha.

Brandštetr J., Rusín, K., Tegel M. New possibilities of properties evaluation of moulding sands. In: 41th foundry conference in Portorož, Slovenian foundrymens society, 2001, Portorož.

Brandštetr J., Rusín, K., Tegel M. Neue Möglichkeiten für Verwertung der Formsände, Gesserei – Rundschau, 2001, **v tisku**.

10 AUTOROVO CV

Osobní údaje: Ing. Michal Tegel, narozen 7. února 1973 v Brně, svobodný

Dosažené vzdělání:

- 1979 – 1987 *Vzdělávací instituce:* Základní škola v Brně
- 1987 – 1991 *Vzdělávací instituce:* SPŠ slévárenská v Brně
Obor: Slévárenská technologie a metalurgie
Druh a rok závěrečné zkoušky: maturita, 1991
- 1991 – 1997 *Vzdělávací instituce:* VUT Brno - FSI, ÚMI
Obor: Slévárenská technologie
Druh a rok závěrečné zkoušky: státní zkouška, 1997
- 1997 – 2000 *Vzdělávací instituce:* VUT Brno - FSI, ÚMI
Druh studia: Doktorandské postgraduální studium
Obor: Strojírenská technologie, užší specializace slévárenství
Druh a rok závěrečné zkoušky: státní zkouška, 26. 6. 2000

Vědecká a odborná činnost:

Podílel jsem se na řešení grantového úkolu ČR č. 106/96/0422: Vývoj hydraulicky tuhnuocích pojivových systémů pro slévárenství, který byl obhájěn v roce 1998.

V roce 1998 jsem získal a úspěšně obhájil fakultní úkol VUT FP 380010/98: Výzkum krystalizace a tuhnutí hydraulicky tuhnuocích pojivových systémů pro slévárenství.

V roce 1999 jsem získal a úspěšně obhájil fakultní úkol VUT FP 390011: Využití roztokové reakční kalorimetrie pro regeneraci formovacích směsí.

V odborné literatuře jsem publikoval celkem 10 prací, z toho 3 v časopisech a 7 ve sbornících z konferencí.

Pedagogická činnost:

V současné době mám 4 roky pedagogické praxe. V průběhu let jsem vedl cvičení v těchto předmětech: Dílenská cvičení, Technologie, Řízení jakosti a Jakost a metrologie.

Od září 2000 pracuji na ÚMI, odbor slévárenství jako asistent.

V Brně 14.6. 2001

Ing. Michal Tegel