



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

ZMĚNA NÁKLADŮ A EKOLOGIE VÝROBY CHEMICKY VÁZANÝCH JÁDROVÝCH SMĚSÍ PŘI VÝROBĚ ODLITKŮ Z LITINY S KULIČKOVÝM GRAFITEM

CHANGE IN COSTS AND ECOLOGY OF PRODUCTION OF SELF-HARDENING MOLDING MIXTURES IN THE
PRODUCTION OF SPHEROIDAL GRAPHITE IRON

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eliška Šindlerová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Studentka:	Bc. Eliška Šindlerová
Studijní program:	Slévárenská technologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Změna nákladů a ekologie výroby chemicky vázaných jádrových směsí při výrobě odlitků z litiny s kuličkovým grafitem

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Odlitky z litiny jsou nejčastěji odlévány do bentonitových formovacích směsí s jádry zhotovenými pomocí technologie samotuhnoucích směsí. Pro výrobu jader jsou používány nejčastěji jádrové směsi s pojivovými systémy na bázi pryskyřic, které jsou vstřelovány do jaderníků. Vytvrzování těchto jádrových směsí pak probíhá buď profouknutím směsi plynným katalyzátorem nebo vytvrzením směsi za tepla. Druh organického pojiva, jeho množství i použitý katalyzátor má vliv zejména na mechanické a technologické vlastnosti jádrové směsi. Velmi důležitým aspektem při použití organických pojiv je také jejich vliv na pracovní prostředí a účinek na lidský organismus. Při termodestrukci organických pojiv v jádrových směsích dochází k tvorbě aromatických derivátů, jako jsou například benzen, toluen a xylen (BTX). Ty jsou pro lidský organismus karcinogenní, a proto se výrobci pojivových systémů pro formovací a jádrové směsi snaží vývin těchto látek z formovacích směsí při odlévání a chlazení odlitků snižovat.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je provést literární rešerši v oblasti jádrových směsí používaných při výrobě litinových odlitků jak z hlediska jejich složení, mechanických a technologických vlastností a také způsobu jejich přípravy a technologie výroby jader. Dále provést hodnocení mechanických vlastností jádrových směsí vytvrzovaných aminy (např. COLD BOX) v závislosti na použité pryskyřici a jejím množství. Dále bude cílem posoudit vlastnosti jádrových směsí z hlediska jejich termodestrukce pomocí termické analýzy a složení produktů jejich spalování při ohřevu.

Seznam doporučené literatury:

ROUČKA, J. Metalurgie litin. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1998. ISBN 80-214-1263-1.

DOBOSZ, ST.M., K. MAJOR-GABRYS, A. GRABARCZYK. New Materials in the Production of Moulding and Core Sands. Archives of Foundry Engineering 15(4), pp. 25 - 28, 2015. ISSN 1897-3310.

STEFANESCU, D.M. Penetration of Liquid Steel in Sand Molds, Part I: Physics and Chemistry of Penetration and Mathematical Modeling - Metal Side. AFS Transactions 2001, vol. 109, pp. 1347 - 1363. ISBN 0-87433-248-6.

ELBEL, T. Vady odlitků ze slitin železa. 1. vyd. Brno: MATECS, 1992, 340 s.

CAMPBELL, J. Casting. Butterworth - Heinemann, Oxford, 2000. ISBN 0-7506-1696-2.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

Ing. Jan Zouhar, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na zkoumání vlastností jádrových směsí. Jádrové směsi jsou připravovány z organických pojiv a zpracovány technologií cold-box/amin. Směsi jsou připravovány celkem ze 3 různých organických pojivových systémů od 2 výrobců. Hodnocení je provedeno z hlediska jejich pevnosti v ohybu ve stanovených časových intervalech a výsledky jsou srovnány se stanovenými pevnostními kritérii. Dále je zkoumán vliv vodního nátěru na pevnost v ohybu těch jádrových směsí, které vyhověly v prvním experimentu všem pevnostním kritériím. V poslední experimentální části práce jsou směsi hodnoceny z hlediska jejich ekologičnosti. Pomocí analýzy DSC/TG je zkoumáno, zda se při ohřevu vzorků jádrových směsí z nich uvolňují nějaké látky. Následně byly směsi podrobeny GC-MS analýze, aby byla možná identifikace uvolňujících se látek.

Klíčová slova

Organická pojiva, Cold-box/amin, pojiva II. generace, pevnost jádrové směsi v ohybu, DSC/TG analýza, GC-MS analýza

ABSTRACT

This master thesis is focused on the study of the properties of core mixtures. The core mixtures are prepared from organic binders and processed by cold-box / amine technology. The mixtures are prepared of 3 different organic binder systems from 2 manufacturers. The evaluation is performed in terms of their flexural strength at specified time intervals and the results are compared with the specified strength criteria. Furthermore, the effect of water coating on the flexural strength of those core mixtures that met all the strength criteria in the first experiment is investigated. In the last experimental part of the work, the mixtures are evaluated in terms of their environmental friendliness. DSC / TG analysis is used to investigate whether any substances are released when the core mixture samples are heated. Subsequently, the mixtures were subjected to GC-MS analysis in order to identify the substances released.

Key words

Organic binders, Cold-box/amine, IInd binders generation, flexural strength of the core mixture, DSC/TG analysis, GC-MS analysis

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ŠINDLEROVÁ, Eliška. *Změna nákladů a ekologie výroby chemicky vázaných jádrových směsí při výrobě odlitků z litiny s kuličkovým grafitem* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139823>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Změna nákladů a ekologie výroby chemicky vázaných jadrových směsí při výrobě odlitků z litiny s kuličkovým grafitem vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího práce.

V Olomouci, 20. 5. 2022

místo, datum

Bc. Eliška Šindlerová

jméno, příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za jeho veškerou pomoc, cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování diplomové práce. Navíc děkuji panu Ing. Michalu Tegelovi, Ph.D. za jeho rady, trpělivost, ochotu a čas, který mi věnoval. Dále děkuji ASK Chemicals, za poskytnutí jejich laboratoře k práci na experimentech. Mé poslední poděkování patří panu doc. RNDr. Pavlu Brožovi, Ph.D. a Mgr. Petru Macháčovi za výpomoc při měření DSC/TG a GC-MS.

OBSAH

Abstrakt	
Bibliografická citace	
Prohlášení	
Poděkování	
OBSAH	
ÚVOD	9
1 Formulace problému.....	10
2 Cíle práce.....	12
3 Současný stav řešené problematiky	13
3.1 Ostřiva	13
3.2 Jednotná bentonitová směs JBS	14
3.3 Pojivové systémy pro výrobu forem a jader.....	17
3.4 Technologie výroby jader metodou Cold-Box	17
3.4.1 Historický vývoj	18
3.4.2 Princip technologie Cold-Box	18
3.4.3 Obecná funkce složek systému Cold-Box	20
3.5 Nátěry	20
3.5.1 Žáruvzdorné látky	21
3.5.2 Nositelé tekutosti	21
3.5.3 Funkce a druhy nátěru	23
3.5.4 Metody nanášení nátěrů.....	23
4 Emise	25
4.1 Zdroje emisí ve slévárně.....	25
4.2 Složení organického pojivového systému	27
4.3 Charakteristika vybraných skupin škodlivých látek ze sléváren.....	27
4.3.1 Skupina látek VOC	27
4.3.2 BTEX.....	28
4.3.3 Organický uhlík TOC a DOC	30
4.4 Termická analýza (TA) jako nástroj pro měření škodlivin	31
4.4.1 Metody termické analýzy	31
4.4.2 Termogravimetrická analýza (TG)	32
4.4.3 Příprava měření a jeho výstup	33
5 Experimentální část	35
5.1 Měření pevností jádrových směsí.....	35
5.1.1 Materiály použité v experimentu.....	35
5.1.2 Příprava vzorků.....	37
5.1.3 Metodika měření.....	38
5.1.4 Výsledky měření.....	40
5.2 Srovnání pevnostních vlastností jádrových směsí při aplikaci nátěru.....	53
5.2.1 Materiály použité v experimentu.....	53
5.2.2 Příprava vzorků.....	54
5.2.3 Metodika měření.....	56
5.2.4 Výsledky měření.....	57

5.3	Měření množství emisních látek.....	61
5.3.1	Materiály použité v experimentu.....	61
5.3.2	Příprava vzorků pro DSC/TG analýzu.....	62
5.3.3	Metodika měření pomocí DSC/TG analýzy	62
5.3.4	Výsledky měření DSC/TG analýzy	62
5.3.5	Materiály použité v experimentu GC-MS	66
5.3.6	Příprava vzorků pro GC-MS.....	66
5.3.7	Metodika měření pomocí GC-MS	66
5.3.8	Výsledky měření GC-MS	68
	ZÁVĚR.....	85
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ [48].....	87
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	91
	SEZNAM PŘÍLOH.....	92

ÚVOD

Slévárenská výroba jako celek patří k velmi náročným výrobním procesům, ať už po stránce fyzické tak vědomostní. Jednou z velmi důležitých a náročných disciplín, bez které se nelze obejít je samotná metalurgie. Bez znalosti správného vedení jednotlivých taveb by byly možnosti slévárenské výroby velmi omezené. Při odlévání dostávají kovové součásti svůj tvar litím tekutého kovu do forem a jejich tuhnutím. Teplotní rozsah, ve kterém se nejdůležitější technické slitiny stávají slévatelnými, se pohybuje u slitin železa, litiny a oceli od 1 350 až do 1 600 °C. Ve chvíli, kdy je tavenina metalurgicky zpracována dle požadavků a je připravena k odpichu, přichází na řadu další velmi významná část slévárenské výroby, tou je slévárenská forma. Používané formy musí odolávat vysokým teplotám tavenin a být kvalitně připraveny, protože například nekontrolovaný únik tekutého kovu představuje značné riziko. Formy by také měly splňovat velké množství dalších požadavků a být co možná nejméně emisní. Často se zdá, že proces výroby slévárenských forem spolu s pískovým hospodářstvím jdou občas na takzvanou druhou kolej i přes to, že dost významně ovlivňují vlastnosti konečného odlitku.

Slévárenská forma je neméně důležitou a samozřejmě nutnou součástí slévárenské výroby. Někdy si lze těžko představit, kolik práce za správnou výrobou a dosažením požadovaných technologických vlastností formy stojí. Jaké různé suroviny do procesu její výroby vstupují a jsou jen těžko nahraditelné. Slévárenská forma přímo ovlivňuje vlastnosti odlitku. Záleží na druhu použitého ostřiva, pojivového systému a také na kompatibilitě těchto složek. Dále záleží, jak rychle dokáže forma odvádět teplo z odlitku a zda některé složky forem interagují s roztaveným kovem. Dalšími faktory ovlivňujícími kvalitu formy jsou úroveň jejího zhuštění, míra prodyšnosti, kterou ovlivňuje zejména velikost zrn ostřiva a množství jemných částic, dále množství pojiva, použítá aditiva. V neposlední řadě hraje roli i množství uvolněných emisí do ovzduší a zbytky emisních látek, které se zachytí ve formě a zůstávají v odpadní formovací směsi.

Jednou z nepostradatelných součástí slévárenské formy jsou jádra. Ta slouží především k výrobě vnitřních dutin v odlitcích. Jde o nejvíce tepelně i mechanicky namáhané součásti formy, proto je důležité jejich výrobě věnovat velkou pozornost. Nejběžněji jsou používána jádra písková. K dosažení správných mechanických a technologických vlastností jader je důležitý jejich způsob výroby, technologie, jakou se vyrábějí. Metod pro výrobu jader dnes existuje velké množství, zvolit ovšem tu správnou, je často dost obtížné.

Jednou z dnes velmi často používaných technologií pro výrobu jader je technologie cold-box, dříve nazývaná metoda studeného jaderníku. Uplatnění nejčastěji nachází ve slévárnách vyrábějících odlitky pro automobilní průmysl, a to zejména díky její vysoké produktivitě. V tomto odvětví průmyslu je téměř vždy rozhodujícím faktorem cena odlitku. V dnešní době neustálého zdražování všech komodit a energií je velmi těžké udržet takovou cenu, kterou je zákazník ochoten za výrobek zaplatit. To pro mnohé slévárny znamená neustálou snahu o snižování nákladů na vlastní výrobu, aby byly konkurenceschopné. Jednou z mnoha možností, jak snížit celkové náklady ve výrobním procesu je snížení nákladů na formovací směs. Problematika snížení nákladů, konkrétně na jádrovou směs pro cold-box je řešena v této diplomové práci.

1 FORMULACE PROBLÉMU

Slévárna MAT Foundries Europe se zabývá výrobou litinových odlitků pro automobilový průmysl. Nejčastěji vyráběnou litinou je litina s kuličkovým grafitem. Pro lití využívá slévárna bentonitové formy, které jsou zhotovovány na bezrámových formovacích linkách se svislou dělicí rovinou DISAMATIC. Slévárna je vybavena celkem třemi linkami DISAMATIC, aktuálně jsou v provozu pouze dvě. Některé odlitky vyžadují použití jader, která jsou do forem zakládána ručně.

Slévárna je vybavena celkem 3 elektrickými indukčními pecemi a jednou udržovací pecí o objemu 50 t. Tavení probíhá na všech třech agregátech současně. Z nich je roztavený kov přemísťován do udržovací pece a z té jsou v pravidelných časových intervalech (5 min) odebrány požadované dávky taveniny pro obě DISA linky. Tavenina je převážena v transportních pánvích pomocí motorových vozíků k linkám, kde je přelita do pánví Tundish. Jelikož jde o výrobu litiny s kuličkovým grafitem je nutno taveninu modifikovat i naočkovat. Modifikace je zahájena v pánvi při odpichu taveniny z udržovací pece a očkování probíhá na lince do proudu kovu. Jedna DISA linka je vybavena automatizovanou zátkou a celý odlévací cyklus je řízen počítačem, na druhé DISA lince se provádí zvedání zátky mechanicky.

Dříve bylo zmíněno, že některé odlitky se neobejdou bez jader. Jádra jsou vyráběna na jaderně technologii cold-box. Jádrová směs je připravována z ostřiva GL27 a pojiva Ecocure Blue HE 30/60. K její přípravě je využíván lopatkový S-mísic s maximální dávkou 50 kg písku. Jaderna je vybavena třemi vstřelovacími stroji s nutností ruční obsluhy a dvěma robotickými pracovišti. Připravená směs je rozvážena do jednotlivých vstřelovacích zařízení pomocí automatizovaného vozíku. Doba zpracování jedné připravené dávky je 3 – 5 min. Jádrová směs je vstřelována do kovových jaderníků a vytvrzována zplyněným terciálním aminem DMPA. Hotová jádra jsou po vyjmutí z jaderníku máčena v nátěru.

Slévárna nyní využívá 2 druhy nátěrů, a to nátěr na lihové a na vodní bázi. Nátěry na lihové bázi jsou aplikovány na jádra ručně, smočením v lázni. Vodní nátěry jsou na jádra aplikovány taktéž smočením v lázni, ale na robotických pracovištích. Nátěry se dále nechají na jádrech schnout ve skladu jader. Doba skladování jader je za standardního provozu minimálně 3 dny.

Příprava bentonitové formovací směsi probíhá ve dvou velkých mísičích typu Eirich. Každá DISA linka má svůj mísič, ve kterém je pro ni připravována formovací směs. Bentonitová formovací směs je připravována z ostřiva Grudzeń Las GL21 a GL16. Dalšími složkami bentonitové formovací směsi jsou bentonit, voda, nosiče lesklého uhlíku, grafit, dřevěná moučka.

Po odlití dojde k termodestrukci pojiva a jádra se rozpadnou. Jádra se spolu s bentonitovou formou rozpadnou na vibračním dopravníku. Jádrová směs se stane součástí bentonitové formovací směsi, kterou je pak nutno oživit přidáním nového ostřiva GL16. Takto jemné ostřivo je přidáváno z důvodu vyššího podílu jemných částic. Ty jsou v bentonitové směsi nutnou složkou, aby slévárenská forma měla správné mechanické a technologické vlastnosti.

Hlavním parametrem, který se v pískové laboratoři slévárny MAT Foundries Europe sleduje je pevnost jádrové směsi v ohybu. Pro měření pevnosti směsi využívá laboratoř metodu tříbodového ohybu. Měření provádí okamžitě po vytvrzení jádrové směsi, po 2 h a po 24 h.

Do nedávna bylo prioritou slévárny MAT použití vysoce ekologických pojivových systémů s cílem maximálního snížení obsahu volného fenolu a formaldehydu, zápachu na jaderně, zápachu a dýmu při odlévání a hodnot BTEX v bentonitové směsi po odlití. V důsledku rapidního nárůstu cen všech komodit pro výrobu odlitků v průběhu let 2020-2021 hledá slévárna cestu ke snížení výrobních nákladů. Také z tohoto důvodu změnila slévárna prioritu ve vztahu k použití technologie cold-box pro výrobu pískových jader. Slévárna se rozhodla

testovat více druhů cold-boxových systémů s cílem snížení výrobních nákladů. V současné době je pro výrobu jader používán pojivový systém Ecocure Blue HE 30/60, který patří k ekologickým variantám slévárenských pojiv. Jeho cena na trhu je však vyšší než u ostatních pojivových systémů.

Tato skutečnost přiměla slévárnu uvažovat o změně pojiva pro výrobu jader. Slévárna má zájem o porovnání mechanických vlastností standardních aromatických cold-boxových pryskyřic od firem ASK a HA s ekologickým pojivovým systémem Ecocure Blue HE 30/60. Předpokládá se, že aromatické cold-boxové systémy poskytnou vyšší pevnosti jádrové směsi, jak ekologické pojivo při použití stejného dávkování. Z tohoto předpokladu vychází myšlenka na možné snížení dávkování aromatického pojivového systému na minimum, které by stále bylo schopno zajistit stanovené požadavky na minimální pevnosti jádrové směsi. To by následně vedlo ke snížení nákladů na tuto surovinu pro výrobu jader.

Dalším vysokým nákladem je pro slévárnu MAT ostřívo GL16, kterým je jednotná bentonitová směs oživována. Tímto ostřivem je směs oživována proto, že má vysokým podíl jemných částic, které jsou její nepostradatelnou složkou. Cena ostřiva GL16 na trhu je pro slévárnu, v množství, jaké používá k oživení, vysoká. Proto bylo navrženo k výrobě jader použití ostřiva GL21 namísto GL27. Toto jemnější ostřívo obsahuje vyšší podíl jemných částic jak ostřívo GL27. Jelikož po odlití a vytlučení odlitků se jádrová a bentonitová formovací směs smíchají, je předpokládáno, že použitím ostřiva GL21 pro výrobu jader by mohlo do bentonitové směsi přijít již více jemných částic. Tím pádem by mohla být bentonitová směs oživována například směsí ostřiv GL21 a GL16. To by mělo vést k dalšímu snížení nákladů ve výrobním procesu. Nutné je však ověřit, zda při výrobě jader z jemnějšího ostřiva nebude nutné zvýšit dávkování pojiva, protože jemnější ostřívo má větší efektivní měrný povrch.

Pokud se ostřívo GL21 projeví jako vhodné k výrobě jader, pak lze uvažovat o možnosti zrušení používání nátěru, což by opět vedlo ke snížení výrobních nákladů. Tento předpoklad vychází z faktu, že jemnější ostřívo obsahuje více jemných podílů. Ty lépe vyplní mezery mezi jednotlivými zrny a tím bude jádro lépe odolávat penetraci kovu.

2 CÍLE PRÁCE

Diplomová práce má několik definovaných dílčích cílů ze zadání:

- Provést literární rešerši v oblasti jádrových směsí používaných při výrobě odlitků z litiny s kuličkovým grafitem.
- Provést hodnocení mechanických vlastností jádrových směsí vytvrzovaných aminy v závislosti na použité pryskyřici a jejím množství.
- Posoudit vlastnosti jádrových směsí z hlediska jejich termodestrukce pomocí termické analýzy a složení produktů jejich spalování při ohřevu.

Výstupem diplomové práce bude vyhodnocení pevnostních vlastností jádrových směsí, zpracovávaných technologií cold-box, v závislosti na dávkování pojivového systému. Bude navrhnutá jedna jádrová směs, která bude nejlépe vyhovovat veškerým stanoveným podmínkám, jak z hlediska pevnosti, tak nákladovosti. Posouzeno bude chování vybraných jádrových směsí při aplikaci vodního nátěru na jejich povrch. Vybrána bude jedna jádrová směs, která bude s nátěrem nejvíce kompatibilní vzhledem k pevnostním vlastnostem. Dále bude vyhodnoceno, který z pojivových systémů nejméně zatěžuje životní a pracovní prostředí ve smyslu nejnižšího vývinu škodlivých látek při jeho spalování.

Způsoby naplnění, jakými budou splněny cíle práce:

- Optimalizace dávkování pojivového systému za účelem snížení jeho spotřeby, čímž zároveň dojde i ke snížení nákladů na formovací směs. A dále ověření vhodnosti použití jemnějšího ostřiva pro výrobu jader za účelem dosažení požadované granulometrické skladby jednotné bentonitové směsi.
- Ověření, zda použití nátěru ovlivní pevnost jader v závislosti na způsobu a době jejich sušení.
- Měření množství vznikajících emisních látek při tepelné degradaci jádrové směsi v závislosti na použitém druhu a množství pojivového systému za účelem zjištění, které pojivo bude nejméně zatěžovat pracovní a životní prostředí, a tak bude i méně nákladným slévárenským odpadem při uložení přebytečné směsi na deponii.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Slévárenská formovací směs je složena z ostřiva a pojiva, vody, případně dalších aditiv. Vhodnou kombinací ostřiva s pojivem lze ovlivnit vlastnosti formovací směsi jako její tepelnou vodivost, tepelnou akumulaci, poddajnost formy při tuhnutí odlitků a další. Výběr konkrétního ostřiva a pojiva se odvíjí od zvolené technologie, sortimentu výroby, velikosti odlitků, jejich geometrii, druhu odlévaného kovu a sériovosti. Volbou vhodného spojení ostřiva s pojivovým systémem lze ovlivnit jakost povrchu odlitku.

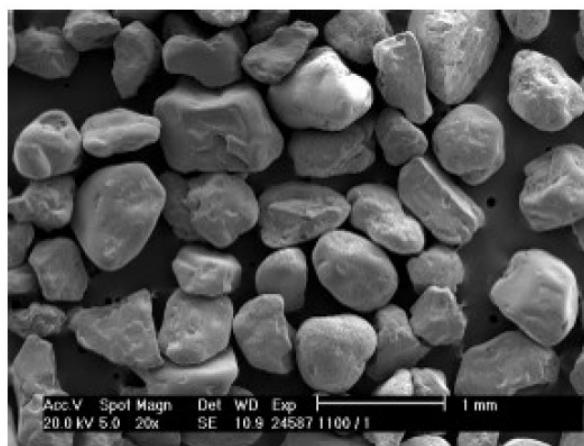
3.1 Ostřiva

Ostřivem je nazývána každá zrnitá, žáruvzdorná látka jejíž částice jsou větší než 0,02 mm. Ostřiva mohou být syntetická nebo přírodní, ta se dělí na křemenná a nekřemenná. Jedním z důležitých sledovaných parametrů křemenných ostřiv je jeho mineralogická skladba, procentuální zastoupení jednotlivých minerálů. Dalšími sledovanými parametry jsou:

- žáruvzdornost;
- chemická podstata (pH);
- granulometrie a hranatost zrn;
- obsah vyplavitelných částic (obsah částic menších jak 0,02 mm);
- aktivita povrchu;
- objemová hmotnost;
- tepelná vodivost. [1]

Rozhodujícím faktorem při volbě využití ostřiva je jeho mineralogická čistota. Některé technologie pro zpracování formovacích směsí, například cold-box, totiž vyžadují velmi vysokou čistotu ostřiva. Příkladem takového vysoce mineralogicky čistého ostřiva jsou např.: slévárenské písky Grudzeń Las (GL).

Ostřivo Grudzeń Las pochází z polské oblasti Tomáškovské údolí. Jedná se o vysoce mineralogicky čisté křemenné ostřivo s obsahem SiO_2 min. 99,2 %. Tvar zrn je oválný, hladký a zaručuje minimální nasákavost pojivem. Vyznačuje se vysokou tepelnou odolností zrn min. 1550 °C, čímž je předurčen pro odlévání ocelí a litin, kde zajistí kvalitní povrch odlitků. Ostřivo má vysokou tvrdost, je otěruvzdorné, vysoká tvrdost zrn snižuje otěr při pseudopřevě. Obsah vyplavitelných látek je minimální, takže nedochází ke zvýšené spotřebě pojiva. Je vhodný pro pojení anorganickými i organickými pojivy. [1; 2]



Obr. 1 Ostřivo Grudzeń Las [1].

Mineralogické složení a vlastnosti písků Grudzeń Las jsou uvedeny v tab. 1. Vzhledem k nízkým obsahům oxidů Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 je zaručena vysoká teplota spékavosti minimálně 1550 °C. Ve srovnání např. s ostřivem Šajdíkovy Humence (ŠH) lze považovat tuto mineralogickou skladbu slévárenského písku GL za vysoce čistou. Průměrná mineralogická skladba ostřiva ŠH je 93 – 97 hm. % SiO_2 , 0,7 – 0,25 hm. % Fe_2O_3 , 1,5 – 4,3 hm. % Al_2O_3 , 0,030 – 0,15 hm. % TiO_2 . [3]

Tab. 1 Mineralogické složení a vlastnosti slévárenských písků Grudzeń Las. [2]

Látka / vlastnost	Obsah / hodnota
SiO_2	Min. 99,2 %
Fe_2O_3	Max. 0,10 %
Al_2O_3	Max. 0,25 %
TiO_2	Max. 0,15 %
Vyplavitelné látky	Max. 0,20 %
Spékavost	Min. 1550 °C
Vlhkost (nesuš. / suš.)	Max. 5,5 / 0,2 %

Tab. 2 Sortiment slévárenských písků Grudzeń Las. [2]

Označení	AFS	Tolerance d_{50} [mm]
GL35	37	0,35 – 0,40
GL30	43	0,28 – 0,32
GL27	50	0,24 – 0,28
GL21	63	0,20 – 0,24
GL16	85	0,13 – 0,17
GL14	90	0,12 – 0,15

V tab. 2 je uveden sortiment dodávaných písků GL včetně jejich parametrů AFS a d_{50} . Parametr d_{50} uvádí střední velikost zrna, zde v tabulce je uvedena tolerance d_{50} podle které jsou písky tříděny. Číslem AFS je označována zrnitost slévárenských písků dle americké normy. AFS je vypočtená bezrozměrná hodnota, která jedním číslem udává granulometrii ostřiva. [3; 4]

3.2 Jednotná bentonitová směs JBS

JBS je druh formovací směsi pojené jílovým pojivem – bentonitem. Jíly se řadí do skupiny pojivových soustav formovacích směsí I. generace. Tato pojiva jsou nejrozšířenější pro výrobu formovacích směsí. Jejich přednostmi jsou snadná dostupnost, výhodná ekonomická stránka, poskytují výborné technologické i hygienické vlastnosti, dostatečnou vaznost, možnost použití v syrovém stavu, opětovnou použitelnost, nenáročnou přípravu směsi a výhody při deponování, většinou nezpůsobuje vážné ekologické problémy. [1]

Bentonitem je nazýván jílem obsahující alespoň 75–80 % montmorillonitického jílu. Tento jíl umožňuje formování „na syrovo“ do bentonitových směsí. Ve slévárenské praxi jsou používány natrifikované bentonity, které mají výhodnější technologické vlastnosti. Natrifikace je chemický proces, při kterém dojde k záměně přirozeně se vyskytujících Ca^{2+} - Mg^{2+} iontů za Na^+ ionty ve struktuře montmorillonitového jílu. [1]

Základními složkami JBS jsou:

- ostřívo;
- pojivo (bentonit);
- přísady (nosiče lesklého uhlíku, škrob, grafit);
- voda. [1]

Princip technologie JBS spočívá v oběhu velkého množství, v řádu až stovek tun, bentonitové směsi, která je po uvolnění odlitků drcena, pomocí magnetické separace zbavena zbytků kovových částic, chlazená a oživována tak, aby byla opět získána kvalitní směs konstantních požadovaných vlastností. To je v případě směsi používané na automatické formovací lince Disamatic velmi důležité, protože se jedná o bezrámové formování, směs musí navíc zaručovat vysokou pevnost při nízké vlhkosti a odolnost proti pružným deformacím po odlehčení lisovacího tlaku. [1]

Aby byla zachována dostatečná pevnost bentonitových forem na linkách Disamatic, je důležité znát a pravidelně kontrolovat parametry:

- obsah aktivního bentonitu;
- jakost bentonitu;
- vlhkost formovací směsi;
- obsah jemných neaktivních částic (menších jak 0,02 mm);
- stupeň umísení směsi;
- teplotu písku. [5]

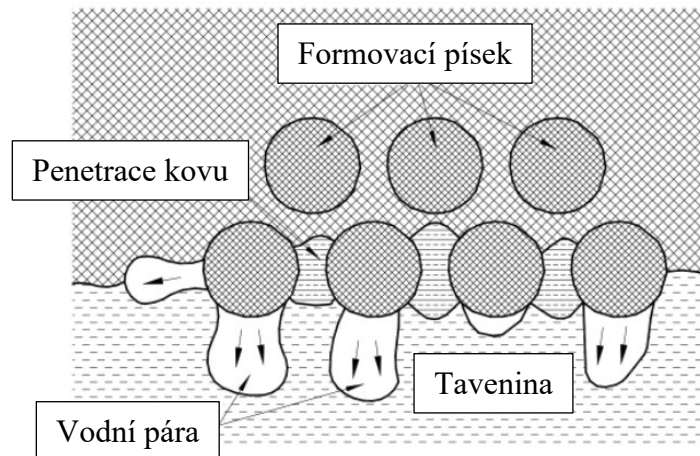
„Aktivní bentonit je takové bentonitové pojivo, které neprošlo teplotami dehydroxylace a po rehydrataci si zachovává původní pojivové vlastnosti.“ [1] Správný obsah aktivního bentonitu je nutno sledovat z několika důvodů. Aktivní bentonit má vliv na pevnost formy v syrovém stavu. Ovlivňuje pevnost v kondenzační zóně vody, která je důležitá, aby nedocházelo k tvorbě zálupů. Dále se podílí na plasticitě formovací směsi, která hraje roli při tuhnutí odlitků, kdy dochází k objemovým změnám kovu. Doporučený obsah aktivního bentonitu, stanovený pomocí testu adsorpce metylenové modře je pro linky Disamatic, DISA 230 > 7 % a pro DISA 250 > 8 %. [5]

Jedním z nejdůležitějších požadavků automatické formovací linky je použití kvalitního bentonitu. Bentonitové pojivo musí zajistit:

- dobré pojivové vlastnosti;
- pevnost spoje a plastické vlastnosti při vysokých teplotách;
- správnou konzistenci formovací směsi;
- umožnění kompenzace tepelné roztažnosti zrn křemičitého písku;
- odolání vlivu tepelného šoku vyvolaného nalitím taveniny do formy;
- snadný rozpad směsi po odlití a její znovu použití. [5]

Vlhkost směsi je neméně důležitým parametrem, protože teprve při smíchání bentonitu s vodou se aktivují jeho pojivové vlastnosti. Množství vody však musí být velmi přísně regulováno, protože při jejím vysokém obsahu rapidně klesají všechny pevnostní vlastnosti. Příliš nízká pevnost směsi v tlaku v syrovém stavu způsobuje problémy při manipulaci s formou a může

dojít k poškození dutiny formy. Velmi nízká pevnost v tahu pak dále zhoršuje soudržnost formy a může docházet k odtrhávání jejích částí. Snižuje pevnost v kondenzační zóně vody, čímž se zvyšuje náchylnost k tvorbě zá lupů. Bentonitová směs s vysokým obsahem vody ztrácí svou plasticitu a současně se směs stává více lepivou a snáz se usazuje ve vstřelovacích hlavách strojů, na dopravnících, stěnách mísičů a v sílech. Vysoký obsah vody ve směsi při odlévání způsobuje intenzivní vývoj vodní páry na rozhraní forma – tavenina a tlačí taveninu mezi zrna písku, čímž může podporovat penetraci kovu do formy, viz obr. 2. [5]



Obr. 2 Penetrace kovu při vysokém obsahu vody ve směsi. [5]

Jemné neaktivní částice menší jak 0,02 mm se nijak nepodílejí na pevnostních vlastnostech bentonitové formovací směsi ani na její plasticitě, naopak tyto vlastnosti zhoršují. Vysoký obsah jemných částic zvyšuje spotřebu vody a snižuje prodyšnost bentonitové směsi. I přes to hrají tyto částice ve formovací směsi důležitou roli, vyplňují dutiny mezi zrny písku, čímž snižují náchylnost k penetraci taveniny do formy, a navíc zlepšují kvalitu povrchu odlitků. Mezi neaktivní jemné částice se řadí:

- mrtvý bentonit (termicky degradovaný – dehydroxylovaný bentonit, který ztratil plastické vlastnosti [1]);
- uhelný prach, popel;
- zbytky oolitických obálek zrn;
- přírodní jemné částice ze základního písku;
- rozdrčená zrna písku. [5]

Celkový obsah neaktivních částic by se měl pohybovat mezi 2,5 – 4 %. Neaktivní jemné částice spolu s aktivním bentonitem tvoří celkový obsah jemných podílů. [5]

K dosažení optimálních vlastností formovací směsi je kromě jejího správného složení důležité dostatečné promísení směsi. Během mísení musí dojít k řádnému nabobtnání bentonitu, aby vznikla jakási plastická hmota, kterou se rovnoměrně obalí všechna zrna písku, vznikne na nich pojivový film, který po zhutnění dodá formovací směsi pevnost. [5]

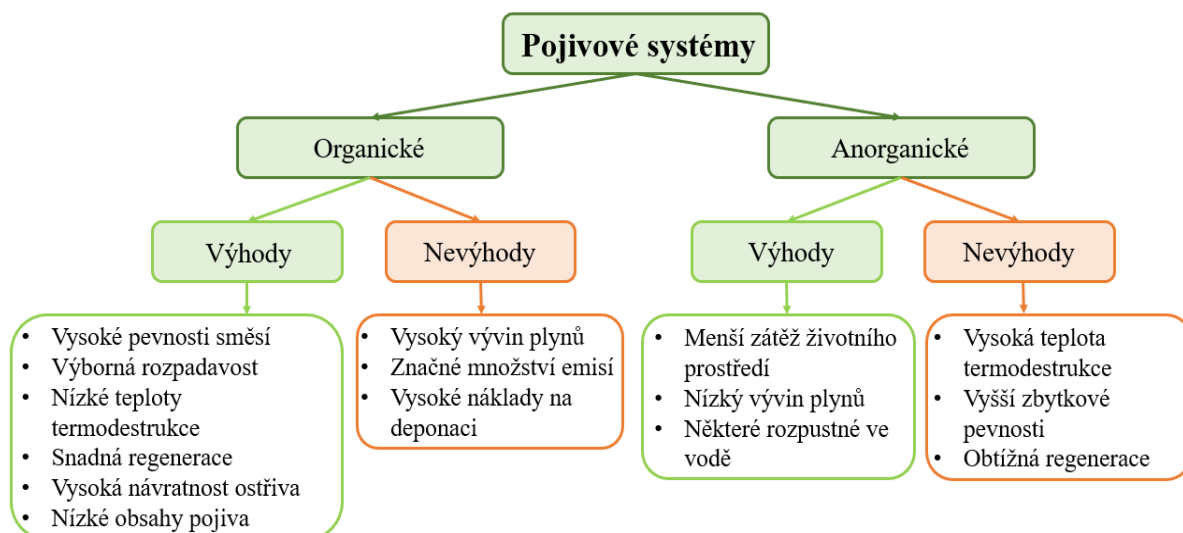
Teplota při přípravě formovací směsi by neměla překročit 40 °C. Příliš horká směs může způsobit její nestejnou vlastnosti. Zejména rozdílnou pevnost v různých částech formy, zvýšenou lepivost směsi a její povrchové vysychání. Dále sníženou odolnost proti erozi, vyšší spotřebu vody, nízkou plasticitu zapříčiňující vyšší požadavky na přidání nového jílu a zhoršenou mísitelnost. [5]

3.3 Pojivové systémy pro výrobu forem a jader

Obecně lze pojivové systémy rozdělit na organické a anorganické. Oba pojivové systémy se řadí do takzvané skupiny pojiv II. generace.

První druhy organických pojiv byly na bázi sacharidů, rostlinných olejů nebo živočišné. Dnes jsou tyto druhy pojiv nahrazovány umělými pryskyřicemi jako jsou fenolické, furanové, močovinnové, alkydové, polyuretanové, epoxidové, akrylátové a další. Vývoj těchto pojiv je však brzděn stále se zpřísnujícími normami pro životní a pracovní prostředí. I přes to jsou v některých oblastech slévárenské výroby nenahraditelná. [1]

Na obr. 3 jsou vypsány výhody a nevýhody organických i anorganických pojivových systémů. U organických pojivových systémů lze za největší výhodu považovat vysoké pevnosti, kterých směsi dosahují. Další jejich předností je výborná rozpadavost, která je u anorganických pojivových systémů problematická. Naopak velkou nevýhodou organických pojiv je vysoký vývin plynů při lití a uvolňování velkého množství emisí v porovnání s anorganickými systémy.



Obr. 3 Výhody a nevýhody pojivových systémů pro výrobu forem a jader.

Dále lze pojivové systémy rozdělit na směsi vytvrzené zásahem zvenčí a samovolně tuhnoucí formovací směsi. U samovolně tvrdnoucích formovacích směsí není třeba proces vytvrzování nijak ovlivňovat. Chemická reakce mezi pojivem a tvrdidlem nastává okamžitě. V případě směsí vytvrzovaných zásahem zvenčí je pro vytvrzení formovací směsi nutné použití katalyzátoru, vhodného pro konkrétní chemickou reakci. Chemická reakce u těchto druhů směsí nastává okamžitě po smíchání pojiva s tvrdidlem, ale k jejímu urychlení je třeba katalyzátoru. V dnešní době nejrozšířenější technologií pro výrobu jader, kdy je směs vytvrzována zásahem zvenčí je cold-box/amin.

3.4 Technologie výroby jader metodou Cold-Box

Výroba jader technologií cold-box je dnes nejvíce rozšířena ve slévárnách vyrábějících odlitky do automobilního průmyslu. Pojivový systém cold-box je vysoce produktivní technologií pro výrobu jader určených zejména pro automatické formovací linky. Jádra vyráběná metodou cold-box jsou díky svým přednostem vhodná pro výrobu náročných odlitků. Takovou předností je například i kompatibilita cold-boxové jádrové směsi s bentonitovou formovací směsí, která je na automatických formovacích linkách v takové velkosériové výrobě nejčastěji používána.

3.4.1 Historický vývoj

Na konci 60. let 20. století byly poprvé do slévárenské výroby zavedeny systémy fenolických uretanových pojiv. Cold box s použitím těchto pojiv byl poprvé představen v roce 1968 americkou firmou Ashland Chemical. Technologie začala velmi rychle pronikat do slévárenských podniků a první uplatnění našla ve slévárnách hliníku a brzy na to se pak začala rozšiřovat i do sléváren oceli a litiny. [6; 7]

Postupem času se technologie cold-box stala nejvyužívanějším procesem pro výrobu jader. Jedním z hlavních důvodů, proč jsou fenoluretanové pojivové systémy tak oblíbené je jejich všestrannost. Doby zpracování v jednotlivých částech procesu lze nastavit a přizpůsobit téměř každému provozu tak, jak je třeba aby se dosáhlo co nejvyšší produktivity. Toho se nejvíce využívá v automobilovém průmyslu. [6]

Po celou dobu své existence tyto systémy procházejí neustálým vývojem a zdokonalováním technologií, a tak po mnohačetných inovacích dnes tento systém poskytuje například dostatečnou pevnost v tahu, dobrou tepelnou stabilitu a výbornou rozměrovou přesnost. Další jeho výhodou je snadná regenerace použité směsi, což je v dnešní době velmi důležitým aspektem. Nejvíce změn vychází hlavně z nátlaku na zvýšení produktivity a dále i z potřeby vytváření stále složitějších a sofistikovanějších tvarů jader. [6]

Dnes se vývoj těchto systémů ve vyspělých zemích zaměřuje zejména na snižování emisí, negativního dopadu na životní prostředí a také samozřejmě na další zvyšování produktivity. Tento vývoj zahrnuje především snížení obsahu volného formaldehydu a fenolu v pryskyřičných i koreaktantových složkách. Zvýšením reaktivity je myšleno například prodloužení životnosti připravené směsi, vyšší odolnost hotových jader proti vzdušné vlhkosti, zvýšení odolnosti proti degradaci při použití nátěrů na vodní bázi, a nakonec i zlepšení vyjímání jader z jaderníků. [6]

Velkým krokem vpřed byl vývoj alifatických systémů. Tyto systémy jsou na trhu přes 20 let. Od klasických aromatických systémů se odlišují v typu použitého rozpouštědla, které je na rostlinné bázi, tzv. bionafta. Tato změna rozpouštědla vedla k menšímu objemu emisí. Kromě toho jejich další předností je například zvýšená reaktivita, vyšší termostabilita s menšími deformacemi jader a menší náchylnost k lepivosti na jaderníky. [8]

Dalším pokračováním vývoje byly silikátové systémy, které obsahují rozpouštědla na bázi silikátů. Tato rozpouštědla obsahují molekuly křemičitých vazeb místo uhlovodíkových, to znamená menší obsah uhlíku v rozpouštědle což vede k redukci emisí BTEX a CO₂. [8]

3.4.2 Princip technologie Cold-Box

Princip technologie cold-box spočívá ve vytvrzování směsi ostřiva a dvousložkového kapalného pojiva při pokojové teplotě za vzniku polyuretanové pryskyřice. Proces je urychlován plynným katalyzátorem, kterým je směs profukována. Metoda patří mezi systémy II. generace do skupiny metod vytvrzovaných zásahem zvenčí, profukování plynným médiem. [7; 9; 10]

Pojivo, složka I pojivového systému obsahuje reaktivní fenol-formaldehydovou pryskyřici, rozpouštědla a přísady. Tvrdidlo, složka II obsahuje polymerní isokyanát, rozpouštědla a přísady (rozpouštědla tvoří 20 – 40 % celkového složení pojiva). Obě tyto složky, pojivo i tvrdidlo se dávkuje do mísiče, kde jsou důkladně promíchány s ostřivem tak, aby došlo k dokonalému obalení jednotlivých zrn a k vytvoření tzv. pojivového filmu na povrchu každého zrna ostřiva. Pro přípravu směsi k tomuto procesu lze využít několika různých typů mísičů, záleží na vybavení slévárny. Namíchaná směs je obvykle vstřelena do jaderníku stlačeným vzduchem a následně vytvrzena. Vytvrzení probíhá profukováním plynným médiem.

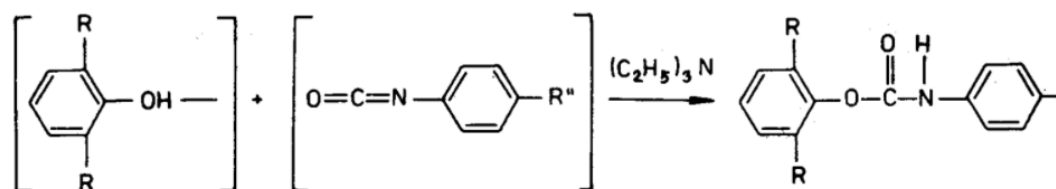
Katalyzátorem procesu je terciální amin, který je zplyňován ve zplyňovacím generátoru a mísí se s nosným plynem, stlačeným vzduchem. [7; 9; 10]

Dnes nejčastěji používané druhy aminů a jejich charakteristiky jsou uvedeny v následující tab. 3. Nejstarším z uvedených druhů aminů je triethylamin (TEA) jehož nevýhodami jsou nejvyšší prahová hodnota zápachu a pomalá reakční rychlost. Při vytvrzování jádrových směsí pomocí TEA jsou vytvrzovací časy nejdelší ve srovnání s ostatními uvedenými aminy. Například doba vytvrzování jádra $\phi 50$ mm o délce 350 mm je v případě využití TEA $\tau = 6$ s, kdežto při použití aminu DMPA je tato doba $\tau = 4$ s. Rozdíl mezi vytvrzovacími časy, 2 s, se může zdát zanedbatelný. Nicméně v případě vytvrzování DMPA je jeho vytvrzovací čas v porovnání s TEA vlastně zkrácen o 1/3. V případě sériové výroby jader se už může jednat o podstatnější časové rozdíly, v řádu desítek sekund. [11]

Tab. 3 Druhy používaných aminů. [11]

Zkratka	Slovní název	Bod varu [°C]	Reakční rychlost	Bod vzplanutí [°C]	Prahová hodnota zápachu [mg/m ³]
TEA	Triethylamin	87 – 89	Pomalá	249	0,4
DMEA	Dimetyletylamin	36 – 38	Velmi rychlá	190	0,8
DMIPA	Dimetylisopropylamin	65 – 68	Rychlá	190	1,4
DMPA	Dimetylpropylamin	65 – 68	Rychlá	165	3,2

Vytvrzení probíhá polyadiční reakcí, při které nevznikají žádné vedlejší produkty. Vzniká pouze fenolický uretanový polymer, který uděluje jádru mechanické vlastnosti a jeho odolnost při styku s tekutým kovem. V závislosti na typu pryskyřice a isokyanátu lze vytvořit velké spektrum fenolických uretanových polymerů. [7; 9; 10]



fenolová pryskyřice + polyisokyanát + triethylamin → uretanová pryskyřice

Obr. 4 Princip vytvrzení fenolové pryskyřice. [12]

Při vytvrzování jádrové směsi aminem vychází tento katalyzátor z reakce nijak nezměněn. Všechny druhy výše uvedených aminů jsou pro zdraví škodlivé, silně zapáchají, a navíc tvoří při určité koncentraci se vzduchem výbušnou směs. Proto je nutno tyto plyny z bezpečnostních důvodů odsávat a shromažďovat v chemické pračce aminu. V pračce prochází směs aminu přes roztok zředěné kyseliny sírové, která jej neutralizuje a vzniká netěkavá aminosulfátová sůl, ze které je možné dalším chemickým zpracováním opět získat amin. [7; 9]

Na kilogram jádrové směsi je potřeba přibližně 1 ml kapalného aminu. Použití správného množství aminu k vytvrzení jader je velmi důležité hned z několika důvodů. Jedním z nich je samozřejmě spotřeba, přílišné profukování jádrové směsi aminem má za následek zvýšenou spotřebu aminu, což navyšuje výrobní náklady i čas. Zvýšená spotřeba pak vede i k nutnosti častější výměny lázně v pračce aminu. Navíc v profukované směsi zůstává vyšší zbytkové množství aminu, které je nežádoucí z hlediska skladování jader. Hotová jádra pak hůř odolávají vzdušné vlhkosti, protože amin je silně hygroscopický. Snižuje se tak doba skladovatelnosti jader. V poslední řadě, jak již bylo zmíněno výše, amin velmi silně zapáchá a dráždí sliznice v lidském těle, takže jeho zvýšená spotřeba vede i ke zhoršení pracovního prostředí. [7; 9]

3.4.3 Obecná funkce složek systému Cold-Box

Z výše zmíněných informací je již jasné, že pojivový systém pro cold-box je složen ze dvou komponent. Každá z těchto částí má svou funkci, kterou zde nyní přiblížím. Složení různých typů pryskyřic se mohou samozřejmě lišit v obsahu jednotlivých složek. Závisí na konkrétním typu pojivového systému a výrobci.

Složka I pojivového systému je standardně syntetická pryskyřice na bázi fenolu rozpuštěná v rozpouštědle. Tato komponenta zajišťuje fenolické tělo pro tvorbu polyuretanu a tepelnou odolnost proti deformacím po odlití. Ovlivňuje reaktivitu systému. Další komponentou složky I je směs o-krezolu / fenolu nebo novolaku / fenolu, které slouží pro nastavení rozpadavosti systému, regulaci jeho teplotní odolnosti a pro nastavení reaktivity a vlastností směsi jako je její životnost při použití specifických formovacích materiálů. Třetí součástí jsou rozpouštědla, která zajišťují správnou viskozitu pryskyřice, ovlivňují reaktivitu, úroveň pevnosti směsi a environmentální vlastnosti jako jsou emise zápachu a kouře. Také mají vliv na míru nalepování jádrové směsi na jaderník a odolnost proti vodě, vzdušné vlhkosti. Posledním dílem složky I jsou aditiva, která regulují zejména kompatibilitu daného systému s regenerovaným ostřivem, nastavují úroveň pevnosti směsi a upravují i odolnost proti vzdušné vlhkosti a vodě. [13]

Složka II pojivového systému je difenylmetandiizokyanát (MDI) v rozpouštědlech. MDI je reaktantem pro produkci polyuretanu. Slouží k nastavení životnosti systému, teplotní odolnosti, vlastností rozpadavosti a ovlivňuje tvorbu kondenzátu. Druhou složkou jsou rozpouštědla, která mají vliv na úroveň pevnosti systému, tvorbu kondenzátu, míru rozpadavosti a emisí kouře. Poslední složkou druhé části jsou taktéž aditiva, která regulují odolnost proti vodě, vzdušné vlhkosti a upravují celkovou potřebnou dobu mísení pro homogenizaci směsi. [13]

Nedílnou součástí CB systému je katalyzátor pro urychlení vytvrzovací reakce, kterým je již zmíněný terciální amin. Všechny druhy aminů jsou zásadité, těkavé organické sloučeniny s charakteristickým zápachem. Mají nízký bod varu i vzplanutí.

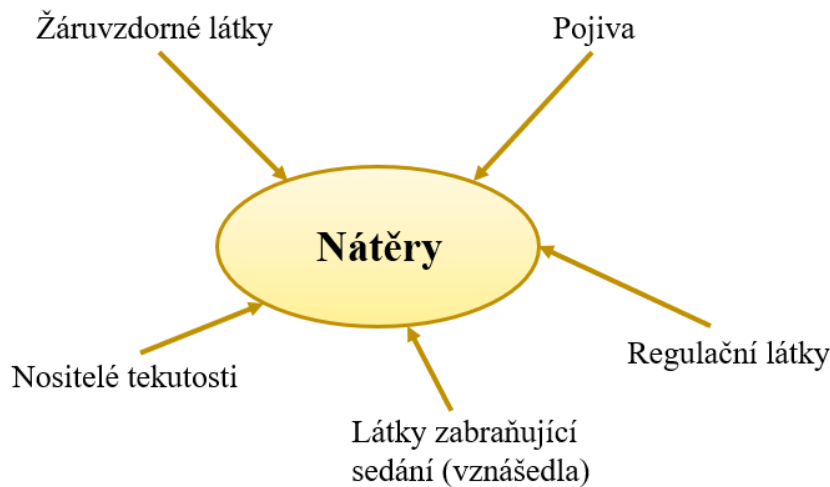
3.5 Nátěry

Nátěry jsou ochranné povlaky nanášeny na formy nebo jádra, ta jsou nejvíce tepelně i mechanicky namáhanými částmi slévárenské formy. Nátěry jsou používány:

- ke zlepšení povrchové jakosti odlitků;
- k oddělení kovu od jádra nebo formy;
- ke zlepšení porozity povrchu;
- k tepelné izolaci jádra (formy) jako ochrana před tepelným šokem, zatížením směsi;
- k zabránění nežádoucích chemických a termických reakcí mezi kovem a formovacím materiálem;
- k redukci čistírenských operací v cidírně. [14]

Nevýhodou používání nátěrů je, že zhoršují prodyšnost forem i jader, což může vést k vadám typu bublin. Díky nátěru mají plyny vznikající ve formě i jádře ztížený průchod skrze formu. Je-li nátěr aplikován v příliš silné vrstvě, hrozí značné ztížení průchodu vznikajících plynů, v důsledku toho může dojít k naplynění taveniny a také zhoršení kvality povrchu odlitku. Proto je volba správného nátěru v efektivním množství velmi důležitým faktorem.

Slévárenské nátěry jsou disperzní heterogenní systémy skládající se z několika komponent znázorněných na obr. 5.



Obr. 5 Složky slévárenského nátěru.

3.5.1 Žáruvzdorné látky

V nátěrech jsou používány žáruvzdorniny ve formě jemných částic, které jsou rozptýleny v nosné kapalině. Správná volba plniva hraje významnou roli při odlévání. Žáruvzdorné částice musejí být inertní vůči tavenině i složkám formovacího materiálu. V případě špatně zvoleného plniva nátěru hrozí vznik vad typu výronky, mikroporozita, hrubý povrch odlitku a další. Volba žáruvzdorné látky se odvíjí od materiálu odlitku, licí teploty a formovacího materiálu. [14; 15]

Vybrané žáruvzdorniny jsou uvedeny v tab. 4. Nejběžněji se lze ve slévárnách oceli a litiny setkat s nátěry využívajícími korundové plnivo (Al_2O_3). Toto plnivo má dostatečně vysoký bod tavení $2050\text{ }^\circ\text{C}$ a je inertní vůči složkám taveniny.

Tab. 4 Vybrané žáruvzdorné látky používané v nátěrech. [14, 15]

Název	Bod tavení [$^\circ\text{C}$]	Hustota [g / cm^3]	Chemický vzorec
Magnezit	2800	3,0	MgCO_3
Zirkonsilikát	2200	4,60	ZrSiO_4
Korund	2050	3,97	Al_2O_3
Mullit	1700	3,16	$3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$
Kaolinit	>1700	2,65	$\text{Al}_2((\text{OH})_4 / \text{Si}_2\text{O}_6)$
Pyrophyllit	1600	2,80	$\text{Al}_2((\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{O}_{10})$

3.5.2 Nositelé tekutosti

Podle druhu nosné kapaliny jsou nátěry rozdělovány na alkoholové, vodní a hybridní. [14]

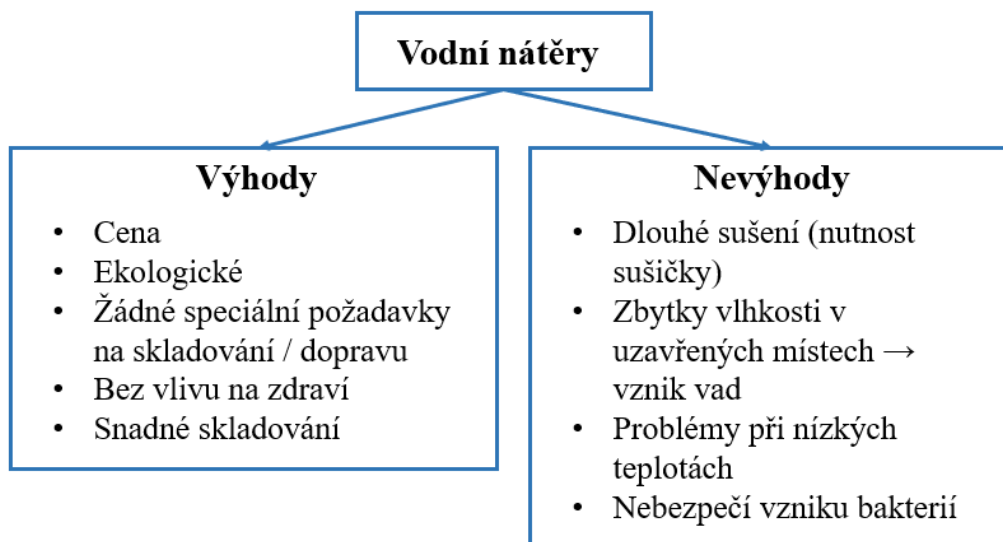
Alkoholové nátěry – jako rozpouštědla jsou používány alkoholy etanol, metanol, isopropanol. Největšími výhodami alkoholových nátěrů jsou odolnost proti mrazu, takže při velmi nízkých venkovních teplotách nehrozí jejich znehodnocení a jejich rychlé schnutí v porovnání s nátěry na vodní bázi. Nevýhodami jsou zejména speciální požadavky na skladování těchto druhů nátěrů, protože se jedná o hořlavé látky. Dále nebezpečí vzniku požáru ve výrobní hale při

nedbalém zacházení a zhoršení pracovního prostředí zejména zápachem. Na obr. 6 jsou uvedeny další výhody a nevýhody alkoholových nátěrů. [14]



Obr. 6 Výhody a nevýhody alkoholových nátěrů. [14]

Vodní nátěry – rozpouštědlem je voda. Největší výhodou vodních nátěrů je, že mnohem méně zatěžují životní a pracovní prostředí než nátěry alkoholové. Na jejich skladování nejsou předepsány žádné speciální požadavky, ovšem při nízkých venkovních teplotách je nutné udržovat teplotu ve skladech nad 0 °C, aby nedošlo ke znehodnocení nátěru. Nevýhodou vodních nátěrů je především nutnost jejich sušení. Při nedostatečném vysušení nátěru mohou zbytky vlhkosti způsobovat vady na odlitcích. Na obr. 7 jsou uvedeny další výhody a nevýhody nátěrů na vodní bázi. [14]



Obr. 7 Výhody a nevýhody vodních nátěrů. [14]

Hybridní nátěry – rozpouštědlem je směs alkoholu a vody. Výhodou tohoto typu nátěru je, že fyzikálně zabraňuje průchodu síry z formovací směsi, to je důležité při výrobě odlitků z litiny s kuličkovým grafitem (GJS). Dále jednoduchý transport a neomezené skladovací množství, protože se nejedná o nebezpečnou směs, malé nebo žádné náklady na ředění nátěru. Je vhodný

pro použití s No-Bake systémy, furanovými pojivy. Nevýhodou systému je, že se stává hořlavým při ředění IPA. [14]

Ostatní látky

Funkcí vznášedel je zabránění sedimentaci pevných částic v nátěru. Regulační materiály řídí zpracovací vlastnosti nátěru. Pojiva zabraňují erozi a ovlivňují otěr a konzervační látky zabraňují zápachu, reakci nátěru a prodlužují jeho životnost. [14]

3.5.3 Funkce a druhy nátěru

Funkce nátěru spočívá ve vyplnění dutin mezi zrny formy či jádra. Tímto způsobem lze účinně bránit vzniku vad typu připečeniny, odvařeniny, výronky, penetraci kovu a dalším. Podle jejich primární funkce lze nátěry rozdělit na tři typy, a to:

- penetrační nátěry;
- krycí nátěry;
- penetračně-krycí nátěry.

Penetrační nátěr – určen primárně pro zabránění penetraci roztaveného kovu do jádra. Tento druh nátěru do určité hloubky vyplní mezery mezi zrny jádra, sám tak vlastně do povrchu zapenetruje, a navíc na něm vytvoří tenkou ochrannou vrstvičku. Ta pak přispívá ke kvalitnějšímu povrchu odlitků.

Krycí nátěry – určené především pro zlepšení kvality povrchu odlitku. Na jádru nebo formě vytváří silnější vrstvu, která má vyhladit jejich povrch. Existuje mnoho principů, na kterých tyto nátěry fungují, některé například při styku s taveninou vytvoří ochranný plynový polštář, čímž zabezpečí redukční atmosféru na rozhraní kov – forma, jiné zase snižují smáčivost jádra taveninou. Druh nátěru je tedy nutno volit s ohledem na kvalitativní požadavky na odlitky.

Penetračně-krycí – nátěry spojují dohromady možnosti krycích a penetračních nátěrů. Z této varianty lze získat od každého něco, ale za cenu, že ochrana před penetrací nebude tak vysoká jako u nátěrů čistě penetračních a nelze získat tak kvalitní povrchy odlitků jak v případě nátěrů krycích. Tento druh nátěru je proto vhodný pro ty slévárny, které chtějí využívat výhod obou typů nátěrů, ale s nižší účinností.

3.5.4 Metody nanášení nátěrů

Mezi tradiční způsoby nanášení kapalných nátěrů patří:

- polévání;
- máčení;
- natírání;
- stříkání. [14]

Práškové nátěry lze nanášet novými inovativními způsoby, kterými jsou elektrostatické / elektrokinetické nanášení nebo vířivé spékání. [14]

Polévání – jedná se o jednoduchou starou metodu nanášení nátěru. Jeho výhodami jsou krátký čas nanášení, rovnoměrné nanesení na hladkých stěnách a lze takto zpracovat veškeré velikosti forem i jader. K nevýhodám této metody patří nutnost pořízení závěsného zařízení, čištění van s nátěry, jelikož v nich zůstávají zbytky formovacích hmot, opotřebení pump a tvorba kapek z nátěru na formách, které jsou pak viditelné i na odlitku. [14]

Máčení – předností tohoto způsobu nanášení nátěru je rychlost, malé náklady na zařízení, možnost měnit čas máčení a tím i sílu nátěru, a nakonec vysoké využití nátěru. Metoda je vhodná spíše pro menší jádra. Velkou nevýhodou této metody je, že dochází k přetření známek u velkých jader, což je nežádoucí z hlediska odvodu plynů z jádra, které jdou přes známku do formy. Dalšími nevýhodami jsou tvorba kapek, které jsou pak viditelné na odlitcích, v případě velkých jader nutnost zvedacího zařízení pro zajištění transportu jádra k vaně a sušičce. [14]



**Máčecí lázeň
s alkoholovým
nátěrem**

Obr. 8 Pracoviště pro ruční máčení jader v nátěru.

Natírání – velmi jednoduchý, levný způsob nanášení. Využívá se převážně pro velké formy. Výhodou je, že lze natírání provádět na jakémkoliv místě, takže nejsou nutná nákladná transportní zařízení a ztráty nátěru jsou minimální. K nevýhodám se řadí viditelnost tahů štětce, časová náročnost metody, nesterjnoměrná velikost vrstvy nátěru a nutná zkušenost pracovníka při natírání složitějších tvarů. [14]

Stříkání – jednoduchý způsob nanášení, který zaručí rovnoměrné nanesení vrstvy nátěru. Velké plochy jsou rychle pokryté, rychlé schnutí nátěru, metoda je nezávislá na místě. Nevýhodou je velký oter trysek a pístu stříkacího zařízení, ztráty nátěru při rozstříku, je nutný školený personál a náročná údržba zařízení. [14]

4 EMISE

Přísnější limity na maximální obsahy škodlivých látek v odpadních formovacích směsích a snižování dostupnosti skládkových ploch staví slévárny stále častěji před problém s likvidací použitých slévárenských písků. Důležitou hodnotou pro slévárny v souvislosti s přidělením třídy deponování je obsah eluovatelného BTEX (zkr. benzen, toluen, etylbenzen, xyleny) v použitém písku. Z tohoto problému jsou nejčastěji viněna jádrová pojiva, nicméně je zde další důležitý výchozí bod a tím jsou nosiče lesklého uhlíku, přidávaného do bentonitových formovacích směsí. [16]

Dříve obvykle zcela bezproblémová likvidace použitých slévárenských písků se stává pro mnohé slévárny stále rostoucím problémem. Zejména velmi nízké maximální přípustné hodnoty BTEX rychle způsobují, že použitý slévárenský písek se z velmi žádané suroviny, např. pro výstavbu silnic, stává příliš nákladným skládkovým materiálem. Pokud se v blízkosti sléváren nenacházejí žádné skládky nebo jen velmi málo skládek pro odpovídající třídu odpadu, náklady na likvidaci významně rostou. [16]

Moderní cold-boxové systémy nabízejí skvělý potenciál pro zlepšení environmentálních vlastností. Vývoj v minulých letech se odráží na stavu jednotlivých generačních změn cold-boxových systémů. První změnou byla náhrada aromatických rozpouštědel metylesterem mastných kyselin řepkového oleje s následným snížením emisí znečišťujících látek během výroby jader a při i po procesu odlévání. Dalším krokem bylo použití modifikovaného metylesteru mastných kyselin řepkového oleje s cílem snížit množství vyvíjeného kouře při sušení jader a při odlévání v porovnání s předchozími změnami. Třetí modernizací bylo snížení úrovně volného fenolu v pryskyřici pro zlepšení deponovatelnosti použité směsi a další snižování emisí znečišťujících látek. Posledním dosavadním krokem pro zlepšení environmentální stránky cold-boxových pojiv bylo použití rozpouštědel na bázi silikátů s cílem snížit emise zápachu, kouřivost a tvorbu kondenzátu. [13]

Vlastnosti, jakými jsou vysoká úroveň pevnosti při nízkém dávkování pojiv, vysoká produktivita a příznivá ekonomika, dobrá tepelná odolnost, stejně jako dobrá rozpadavost jader po odlití jsou v současné době u sériové výroby považovány z pohledu moderních procesů výroby jader za samozřejmost. Dále pak jsou moderní slévárenská pojiva posuzována v souladu se specifickými platnými ekologickými požadavky. V budoucnu budou na evropském trhu úspěšné pouze ty typy pojivových systémů, které budou schopny nabídnout kromě výše uvedeného také nízké emise zápachu, malou kouřivost, nízkou tvorbu kondenzátu, stejně jako nízké emise škodlivých látek jak během výroby jader, tak zejména při a po procesu odlévání. [13]

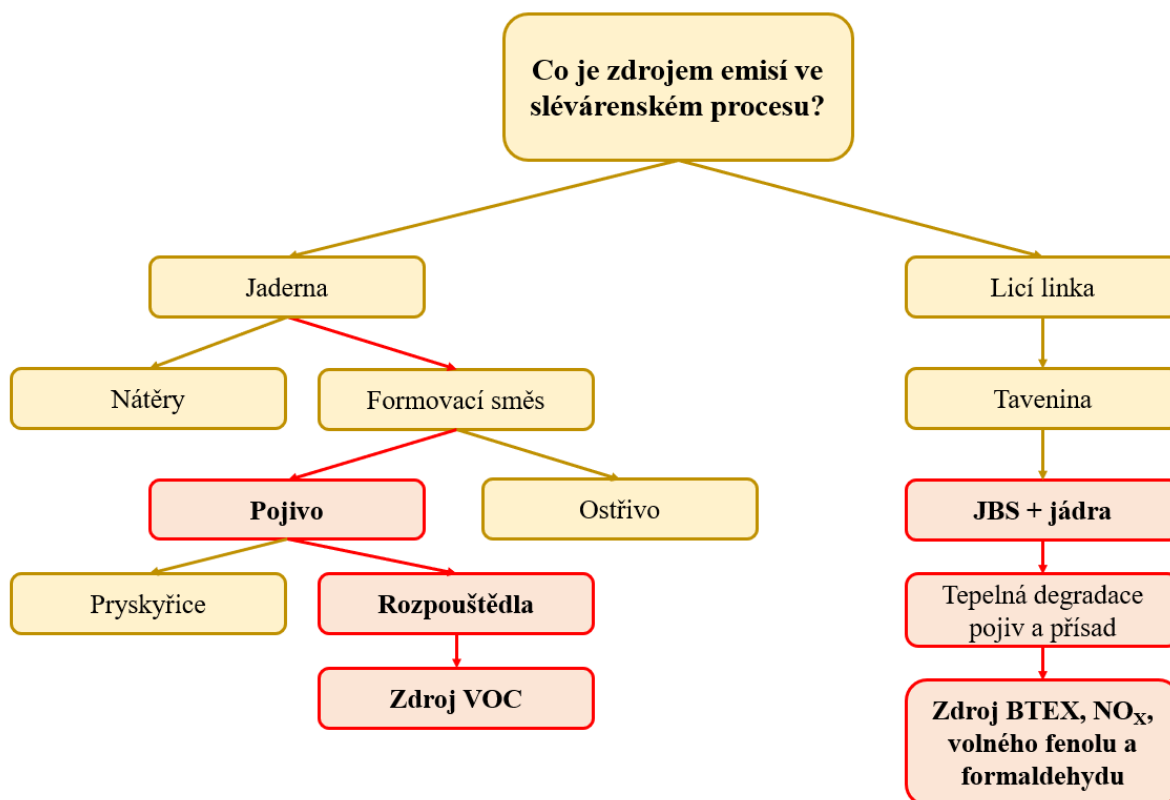
4.1 Zdroje emisí ve slévárně

V průběhu celého slévárenského procesu je do ovzduší vypouštěno značné množství škodlivých plynů, jedná se hlavně o těkavé organické sloučeniny (VOC), konkrétně skupinu látek BTEX. Jde o přirozeně se vyskytující sloučeniny, které se nacházejí především v ropných produktech. Tyto sloučeniny jsou při vysokých koncentracích nebezpečné pro životní prostředí a jsou příčinou mnoha nemocí z povolání. Jedním z hlavních důvodů výskytu těchto škodlivin ve slévárně je používání nátěrů a organických pojiv, která obsahují značná množství organických rozpouštědel. Právě ta jsou zodpovědná za vznik velkého množství škodlivin. [17]

Jedním velmi významným zdrojem emisí a zápachu ve slévárně je jaderna. Na jaderně je zpracovávána jádrová směs složená z ostřiva a pojiva, právě pojivo, konkrétně rozpouštědla v něm obsažená jsou zdrojem těchto emisí. Při přípravě jádrové směsi dochází ke smísení obou složek pojiva v mísiči, kdy obě tyto složky spolu začnou okamžitě pomalu reagovat. Tato reakce je doprovázena pozvolným únikem škodlivin, které se ze směsi odpařují. Z již hotových

a uskladněných jader i nadále prochá množství organických těkavých sloučenin, které jsou zdrojem zápachu. Množství obsahu VOC a míra zápachu se odvíjí od typu používaného aminu pro vytvrzení jádrové směsi a druhu pojivového systému, hlavně na typu a obsahu rozpouštědel. Běžně používaná organická pojiva pro metodu cold-box obsahují organická rozpouštědla v obou složkách, jak v pojivu, tak tvrdidlu. Dohromady tedy v celém pojivovém systému je obsaženo až 40 % organických rozpouštědel. [10; 13; 18]

Jádra bývají často ošetřena různými nátěry. Ty mohou být dalším přidaným zdrojem zápachu na jaderně, obzvlášť v případě, kdy se jedná o nátěry na alkoholové bázi. Proto jsou dnes upřednostňovány nátěry na vodní bázi, které tolik nezatěžují jak pracovní, tak životní prostředí. [13]



Obr. 9 Schéma zdrojů emisí ve slévárně.

Druhým významným zdrojem emisí ve slévárně je licí linka. Při procesu lití nastávají vhodné podmínky pro vznik škodlivých látek. Díky vysokému teplotnímu zatížení forem i jader dochází k termické destrukci sloučenin, které jsou součástí formovací směsi. Ty vlivem působení vysoké teploty buď shoří, rozloží se anebo dojde ke vzniku modifikovaných pyrolyzních produktů. Při těchto procesech vznikají i takové sloučeniny, které v původním složení formovací směsi neexistovaly. V jádre vlivem vysoké teploty nastává termodestrukce polyuretanového pojiva a dochází k jeho rozkladu, při kterém se do ovzduší dostávají škodliviny typu BTEX, NO_x , volný fenol a formaldehyd. Zdrojem emisních látek v JBS jsou především nosiče lesklého uhlíku, které se významně podílí na vznikajícím množství BTEX. Určitý podíl těchto vzniklých látek zachytí forma, ze které se později uvolňují do ovzduší při chladnutí a vytloukacích operacích, dále se mohou uvolňovat při skladování již odpadní formovací směsi a na deponiích kontaminovat půdu. [13; 17; 18]

4.2 Složení organického pojivového systému

Obě složky pojiva jsou látky s velmi vysokou viskozitou, a proto jsou standardně rozpouštěny v organických rozpouštědlech. Rozpouštědlo musí být kompatibilní s oběma složkami, jak fenolickou pryskyřicí, tak izokyanátem. Zde nastává problém ve výběru rozpouštědla, protože existuje rozdíl v polaritě polymerního izokyanátu a fenolové pryskyřice, a právě tato skutečnost dost významně omezuje výběr vhodného rozpouštědla. Tato kompatibilita je však nezbytná pro dosažení úplné reakce vytvrzení pojiva, mimo to i pro samotnou rychlost vytvrzení. [6]

Jako vhodná se ukázala nepolární rozpouštědla, a těmi jsou právě aromatické uhlovodíky s vysokým bodem varu. Aromatická rozpouštědla byla zprvu považována za nepostradatelná pro správnou funkci pojiva, avšak nevýhodou těchto rozpouštědel je již zmiňované velké množství škodlivin, které uvolňují do ovzduší v průběhu výroby, skladování jader a forem a zejména při lití a při vytloukacích operacích. Nepolární aromatická rozpouštědla jsou totiž bohatá na VOC a také na HAP (nebezpečné látky znečišťující ovzduší). Obsahy obou těchto skupin látek jsou velmi přísně regulovány agenturou pro ochranu životního prostředí. [6]

Při vysokých teplotách, kterých se během odlévání dosahuje, jsou složky pojiva podrobeny procesu pyrolýzy, který zahrnuje i tvorbu nových, stabilních sloučenin. Za přítomnosti aromatických uhlovodíků tento proces pyrolýzy generuje BTEX, které vykazují obzvláště vysokou tepelnou stabilitu. [6]

4.3 Charakteristika vybraných skupin škodlivých látek ze sléváren

Výše již bylo zmíněno, že ve slévárně lze najít mnoho zdrojů různých škodlivin. Nejběžněji sledovanými a nejčastěji se vyskytujícími skupinami škodlivých látek ve slévárenském provozu jsou obecně VOC, z nichž nejčastěji jsou měřeny a sledovány hodnoty BTEX. Jejich množství v odpadní formovací směsi je kontrolováno a podle míry znečištění těmito sloučeninami jsou směsi ukládány na vybrané skládky. Dalšími kontrolovanými parametry v použité formovací směsi rozhodujícími o možnosti skládkování jsou obsahy TOC (total organic carbon) a DOC (dissolved organic carbon). Tyto podávají informaci o množství organického uhlíku obsaženého ve směsi.

4.3.1 Skupina látek VOC

VOC je anglická zkratka pro označení skupiny organických těkavých sloučenin. Zdrojem těchto látek je nepřeberné množství produktů, kterými jsme denně obklopani. Jsou jimi například barvy na bázi rozpouštědel, laky, lepidla, kosmetika, a auta – spaliny, které vypouštějí do ovzduší. I člověk sám vypouští do ovzduší svým bytím určité množství těchto látek. Producentem VOC tedy nejsou jen výrobní podniky. [19; 20; 21]

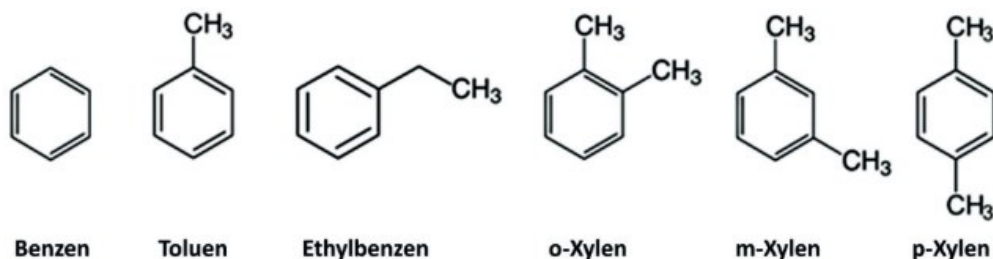
„Těkavou organickou látkou je jakákoliv organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, která při 20 °C má tlak par 0,01 kPa i více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití.“ [19] Takto definuje zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb. organické těkavé látky. Jedná se převážně o bezbarvé látky, z nichž některé silně zapáchají, jako například aromáty, jiné jsou naopak zcela bez zápachu. Příkladem takových látek jsou benzen, etylbenzen, fenoly, formaldehyd, fluorovodíky, metan, naftalen, nemethanové těkavé organické látky (NMVOC), styren, toluen, trichlorbenzeny, xyleny, vinylchlorid, a další. [19, 22]

V průmyslové výrobě jsou hlavními zdroji VOC lepidla, laky, barvy, ředidla, rozpouštědla a jiné. [20] V odvětví slévárenství se toto týká především formovacích a jádrových směsí. Významným zdrojem VOC jsou organická pojiva, konkrétně aromatická rozpouštědla v nich obsažená. Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, obsah rozpouštědel v pojivových

systémech bývá kolem 40 %. Uvolňování VOC do ovzduší začíná už při styku obou složek pojiva s okolní atmosférou. Po celou dobu zpracovávání i při skladování hotových jader prchají zbytky rozpouštědel do okolí.

4.3.2 BTEX

Zkratkou BTEX jsou souhrnně označovány látky benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny. Pod společným názvem „xyleny“ se skrývají jeho tři varianty a to ortoxylen, metaxylen a paraxylen. [16]



Obr. 10 Strukturní vzorce benzenu, toluenu, ethylbenzenu, xylenů. [16]

Chemické a fyzikální vlastnosti látek BTEX jsou v tab. 5. Uvedeno je i jejich hodnocení karcinogenity dle IARC. Do lidského organismu se tyto látky dostávají především vdechováním nebo vstřebáváním přes kůži. Tyto chemické látky mají nepříznivý vliv na lidský organismus. Při časté expozici lidského organismu těmto látkám dochází k poškození některých tělesných orgánů jako kostní dřeně nebo jater. Dále mohou dráždit oči, horní cesty dýchací, poškozovat nervovou soustavu a imunitní systém, což může vést až k rozvoji leukémie. Při vysokých dávkách xylenů může nastat i smrt. [23 – 26]

Tab. 5 Chemické a fyzikální vlastnosti BTEX.[23 – 31]

Vlastnost	Benzen	Ethylbenzen	Toluen	Xyleny
Skupenství	Kapalné při 20 °C	Kapalné	Kapalné při 20 °C	Kapalné
Barva	Bezbarvý	Bezbarvý	Bezbarvý	Bezbarvý
Bod tání / tuhnutí [°C]	5,5	-95	-94,5	-34
Počáteční bod varu a rozmezí bodu varu [°C]	80	136	110	135 – 143
Bod vzplanutí [°C]	-11	15	6	25 (uzavřený kelímkem)
Tlak páry při 20 °C	101 hPa	13,3 hPa	2,9 kPa	10 kPa
Hustota při 20 °C [g / cm ³]	0,879	0,867	0,866	0,867
Hodnocení karcinogenity dle IARC	1 ^{*1)}	2B ^{*2)}	3 ^{*3)}	3 ^{*3)}

*Poznámka k tab. 5, chemické a fyzikální vlastnosti BTEX:

- 1) karcinogenní pro lidi. [23]
- 2) možná karcinogenní pro lidi. [26]
- 3) neklasifikovatelný jako lidský karcinogen. [24; 25]

BTEX ve slévárenské výrobě vznikají při tepelném rozkladu:

- uhlí a nosičů lesklého uhlíku (v bentonitových formovacích směsích);
- organických pojiv;
- přísad, které obsahují organickou složku (dřevěná moučka, škroby, pojiva). [32]

BTEX vznikají při tepelném rozkladu téměř všech organických materiálů většinou v teplotním rozsahu 250–1100 °C. Množství a kvalita pyrolyzních produktů vznikajících v průběhu procesu odlévání závisí na několika faktorech jako teplotě lití, geometrii odlitku, poměru kov:písek a době trvání tepelného namáhání formovací směsi. [16]

Nejčastěji jsou za zdroj látek schopných vytvářet BTEX považována slévárenská pojiva na organické bázi. Ta obsahují aromatická rozpouštědla, která mají za určitých teplotních podmínek schopnost vytvářet BTEX. Bylo však zjištěno, že tato pojiva sice přispívají k celkovému obsahu a tvorbě BTEX nicméně v případě použití takových jader v bentonitových formovacích směsích nejsou tím hlavním zdrojem BTEX škodlivin. Jsou jím nosiče lesklého uhlíku přidávané do bentonitové formovací směsi. Ty emitují až desetkrát větší množství BTEX-tvorných látek, než jádra pojiva organickými pojivy. [16]

Obsah BTEX je důležitým parametrem, zejména u bentonitových formovacích směsí, které jsou vhodné k recyklaci. Maximální přípustné limity BTEX v odpadní formovací směsi byly stanoveny vyhláškou č. 294/2005 Sb., *„Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady“*. Platnost této vyhlášky byla zrušena zákonem č. 541/2020 Sb. Nicméně jejími (vyhl. č. 294/2005 Sb.) stanovenými limitními hodnotami BTEX pro odpady využívané na povrchu terénu je nyní možné se řídit až do roku 2023 díky platným přechodným ustanovením. Tyto původní limity jsou pro slévárny obecně příznivější, nicméně je dnes složitější se jimi řídit. Protože limity dalších sledovaných parametrů, jiných než aromatických uhlovodíků, jsou stanoveny novou vyhláškou č. 273/2021 Sb. Ovšem limitní hodnoty v této vyhlášce jsou až nerealisticky přísné. Tato nová vyhláška určuje sice u aromatických uhlovodíků pouze limitní hodnotu benzenu (pro využívání odpadů k zasypávání), ale i tato hodnota je často pro slévárny těžko dodržitelná. [33; 34]

Limitní koncentrace BTEX v sušině v odpadech využívaných na povrchu terénu stanovená vyhláškou č. 294/2005 Sb. v příloze č. 10, je uvedena v tab. 6. Následně je v tab. 6 uvedena i nejvýše přípustná koncentrace benzenu v sušině odpadu, dle přílohy č. 5 k vyhlášce č. 273/2021 Sb.

Tab. 6 Limitní koncentrace BTEX / benzenu v sušině odpadů dle vyhl. 294/2005 Sb. a 273/2021 Sb. [33;34]

Ukazatel	Limitní hodnota [mg/kg sušiny]
BTEX (č. 294/2005 Sb.)	0,4
Benzen (č. 273/2021 Sb.)	0,4 – 0,7

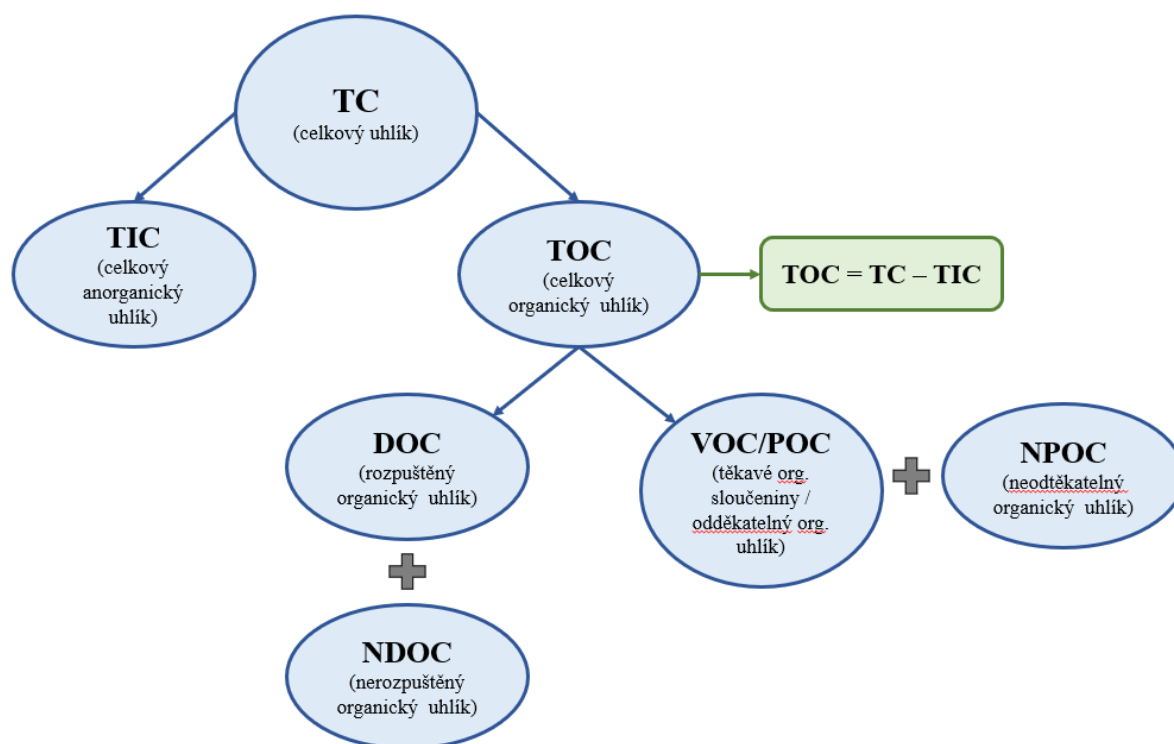
Ve slévárenských směsích, zejména bentonitových, jsou zbytkové obsahy BTEX vyšší, a proto je nelze přímo využít na povrchu terénu. Je možné je použít pouze jako směs recyklátu nebo je dále složitě upravovat k jinému použití. Mohlo by tedy vzniknout zdání preferenčního uložení na skládky. Ukládání odpadu na skládky je však dnes velmi nákladné, a v budoucnu ceny na skládkování odpadů dále porostou (v celém vyspělém světě). Výše jednotlivých sazeb za skládkování odpadu v ČR a jejich růst v následujících letech je uveden v zákoně

č. 541/2020 Sb. Proto je snahou nalézt jiné využití pro tyto směsi, velké množství použitých slévárenských písků je tak využíváno v cementárnách.

4.3.3 Organický uhlík TOC a DOC

Organický uhlík DOC (dissolved organic carbon) a TOC (total organic carbon) je přítomen v odpadních formovacích směsích. Do směsí se tyto formy uhlíku dostávají při procesu lití, kdy dochází k pyrolýze, spalování a termickému rozkladu organických sloučenin, které jsou ve formovacích směsích obsaženy. Nebezpečí tohoto uhlíku spočívá v možné kontaminaci půdy, na které jsou odpadní formovací směsi uloženy. Následně může docházet i ke znečištění vod a dalších ekosystémů díky vyšším obsahům TOC a DOC, než je pro daný ekosystém přirozené. Proto je důležité tyto parametry pravidelně kontrolovat. [35]

Nejčastěji je hodnota TOC sledována v souvislosti se zjišťováním kvality vody. Při vysokých obsazích TOC ve vodě dochází ke změně jejího chemického složení, ta se pak stává absolutně nevhodnou k pití a jakýmkoliv dalším činnostem. Navíc vlivem vysokého obsahu TOC dochází k výraznému narušení vodního ekosystému. Ve vodě je snižována koncentrace kyslíku, a tím vznikají vhodné podmínky pro růst anaerobních mikroorganismů, které začnou tvořit velké kolonie a v extrémním případě může dojít až ke vzniku tzv. anaerobní mrtvé vody. Tyto vody se již vyskytují v oblastech Černého a Jaderského moře nebo u Thajských poréží. [35]



Obr. 11 Dělení obsahu uhlíku v organické hmotě. [36]

Organický uhlík DOC je běžně rozpuštěn ve vodě a je její nutnou složkou, protože slouží jako primární potrava ve vodních potravních řetězcích. Uhlíkové částice DOC jsou definovány jako částice, které jsou schopny projít filtrem s velikostí děr 0,7 – 0,22 μm. Částice, které filtrem neprojdou a zachytí se na něm jsou označovány zkratkou POC (angl. particulate organic carbon), nerozpuštěný organický uhlík. Množství DOC přímo souvisí s mírou kyselosti vody a ovlivňuje pronikání světla do vodních ekosystémů. [37; 38]

Z pevných odpadů se výše DOC stanovuje jeho vodným výluhem. Obsah DOC je uváděn v *mg/l* a je základním kritickým parametrem pro ukládání dopadů na skládky. Dle koncentrace

DOC ve vodném výluhu se takový odpad třídí do několika tříd vyluhovatelnosti. Toto rozdělení se řídí vyhláškou č. 294/2005 Sb., která je sice zrušena zákonem č. 541/2020 Sb. o odpadech, ale díky přechodným ustanovením lze limity původní vyhlášky využívat do roku 2023. Limitní hodnoty pro rozdělení tříd vyluhovatelnosti jsou uvedeny v příloze č. 2, bodě 3, tabulce č. 2.1 k vyhlášce č. 294/2005 Sb. Aktuálně je platná vyhláška č. 273/2021 Sb., která plně převzala systém původní vyhlášky a její limity uvedené v tabulce č. 2.1 (nyní 10.1 dle nové vyhlášky 273/2021 Sb.), tedy pro odpady ukládané na skládce a posuzované výluhem. Nejvyšší přípustné koncentrace DOC ve výluhu odpadu jsou dle obou vyhlášek (č. 294/2005 Sb. a č. 273/2021 Sb.) uvedeny v tab. 7. [33; 34]

Tab. 7 Nejvyšše přípustné hodnoty DOC ve výluhu odpadu dle vyhl. č. 294/2005 Sb. a č. 273/2021 Sb. [33, 34]

Ukazatel	Třídy vyluhovatelnosti			
	I	IIa	IIb	III
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
DOC (č. 294/2005 Sb.)	50	80	80	100
DOC (č. 273/2021 Sb.)	50	80	80	100

Z výše uvedených informací je jasné, že využití slévárenských odpadů (i bentonitových formovacích směsí) není v předpisech zcela reálně nastaveno. Obvykle je tedy nutná jejich úprava. Řešením by bylo vydání prováděcího předpisu k zákonu č. 541/2020 sb., který by definoval i jiné podmínky než pro zasypávání.

4.4 Termická analýza (TA) jako nástroj pro měření škodlivin

Z předchozích kapitol je zřejmé, že sledované škodliviny unikající do pracovního a životního prostředí ve slévárenských podnicích jsou převážně v plynném skupenství. Pro udržení kvality pracovního prostředí je vhodné znát, jakým škodlivým látkám jsou zaměstnanci vystavováni a v jakém množství. Jedním z nástrojů pro zjištění těchto parametrů jsou metody termické analýzy. Tyto metody lze využít k měření množství plynů odcházejících ze systému, následně je možná i jejich konkretizace. Některé z metod lze využít i za účelem kontroly množství škodlivin obsažených v použitých formovacích a jádrových směsích určených k deponování.

4.4.1 Metody termické analýzy

Termická analýza je skupina experimentálních metod studujících fyzikálně-chemické vlastnosti látek. Analyzovány jsou změny složení, vlastnosti látek a jejich směsí za působení definovaných teplotních změn v závislosti na čase. Významný rozvoj termické analýzy je datován do roku 1887, kdy Le Chateliér publikoval výsledky svého výzkumu termického chování jílových hornin tzv. heating curve metodou. Ta v podstatě odpovídá dnešní diferenční termické analýze (DTA) bez referenčního vzorku. Principem metody je měření rozdílu teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem. Později v roce 1915 byly vyvinuty termováhy, které zaznamenávají změnu hmotnosti vzorku v závislosti na definovaném teplotním programu. To je principem druhé základní metody termické analýzy, termogravimetrie (TG). [39]

Metody termické analýzy lze obecně rozdělit na primární metody a na sekundární metody TA, které jsou odvozeny od těch primárních. Pokud lze určitou vlastnost vzorku studovat jako funkci teploty, pak se jedná o primární metodu termické analýzy a těmi jsou například:

- *Termogravimetrická analýza (TG)* – sledovanou veličinou je změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase.
- *Diferenční termická analýza (DTA)* – sledovanou veličinou je teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou.
- *Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)* – měřenou veličinou je reakční entalpie.
- *Termomechanická analýza (TMA)* – sledovanou fyzikální vlastností je deformace vzorku.
- *Termoelektrická analýza (TEA)* – sledovány jsou elektrické vlastnosti vzorku. [39; 40]

Sekundárními metodami termické analýzy jsou například:

- *Detekce uvolněných plynů (EGD)* – sleduje uvolňování plynů z analyzovaného vzorku.
- *Analýza uvolněných plynů (EGA)* – analýza se zabývá plynnými složkami, určuje chemické složení plynných směsí.
- *Emanační termická analýza* – sledována je rychlost uvolňování inertních plynů.
- *Elektrotermická analýza (ETA)* – analýza se zabývá změnami elektrické vodivosti. [39; 40]

Moderní přístroje často využívají simultánní měření více vlastností v rámci jednoho experimentu. Metoda je označována jako simultánní termická analýza (STA) a symbolizuje se zkratkami užitých metod, např. TG/DTA, TG/EGA-IR, TG/EGA-MS, kde:

- IR znamená infračervená spektroskopie;
- a MS – hmotnostní spektrometrie. [39]

Jak již bylo zmíněno výše, metody TA se zabývají změnami hmotnosti probíhajícími ve studovaném vzorku v závislosti na teplotě. Právě k takovým dějům dochází i ve slévárenských formách a jádrech od doby nalití roztaveného kovu do forem až po vytloukání tuhých odlitků. V případě, kdy chceme znát jaké hmotnostní množství vlivem působení teplotního programu na vzorek se z něj uvolní a přemění na plyny, vhodným nástrojem je termogravimetrická analýza.

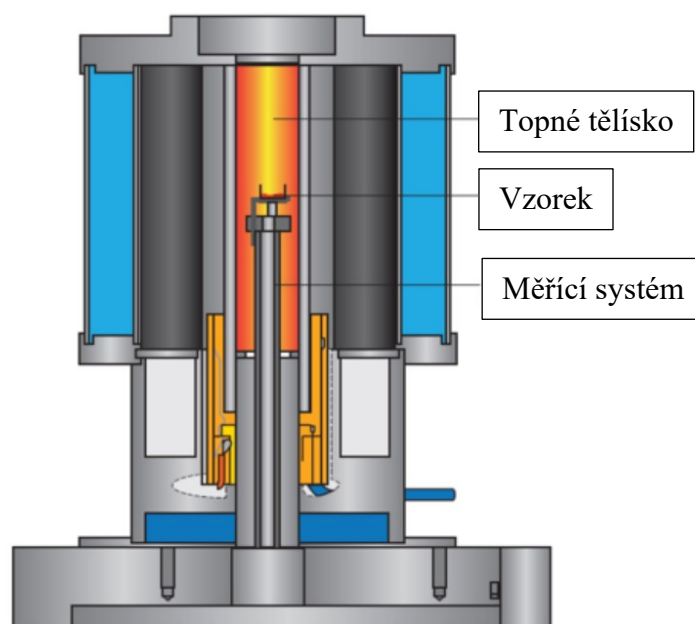
4.4.2 Termogravimetrická analýza (TG)

Význam termogravimetrické analýzy spočívá v popisu dějů, při kterých dochází ke změně hmotnosti. Metodou lze určit dílčí a celkové hmotnostní úbytky termických rozkladů ze kterých je možno získat procentový obsah anorganických částí studovaných molekul, obsah solvátomolekul a nepřímo zpětně určit molekulové hmotnosti studovaných látek. Velký význam má určení rozsahu tepelné stability a teploty rozkladu látek jako jsou například polymery, případně studium reakční kinetiky jednotlivých dějů teplotního rozkladu. Ke zkvalitnění výsledků TG analýzy je vhodné spojit termogravimetrii s dalšími metodami termické analýzy, případně studiem plynných produktů termického rozkladu, například IR nebo MS a dalších. [39]

K přípravě jádrové směsi je třeba pojiva, to v procesu lití vlivem vysokého tepelného zatížení degraduje. Pojivo v nejvíce tepelně ovlivněné části formy vyhoří, tím dojde ke změně hmotnosti

formy, která je měřitelná prostřednictvím TG analýzy. Navíc spolu s přidruženými metodami TG lze určit například i množství konkrétních látek, na které bylo původní pojivo rozloženo.

Měření pomocí termogravimetrie probíhá ve spalovací komůrce na termovahách. Uplatňován je princip kompenzačního měření hmotnosti. Vzorek je po celou dobu měření v peci na stejném místě, jakákoliv změna hmotnosti je mechanismem termovah zaznamenána a neprodleně kompenzována pohybem opačným směrem, který vrátí vzorek do pozice, ve které se nacházel před danou hmotnostní změnou. Výhodou proto je, že se vzorek po celou dobu průběhu experimentu nachází v peci na stejném místě a jeho ohřev probíhá podle vloženého teplotního programu. Kdyby tomu tak nebylo, mohl by se vzorek dostávat do míst s teplotou odlišnou od té původní, což by způsobilo rozdíl mezi teplotou pece a vzorku. Tím by se nárůst teploty na vzorku mohl stát nelineárním. Výsledkem termogravimetrie je termogravimetrická křivka (TG-křivka), která graficky znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě, případně na čase. [39]



Obr. 12 Přístroj pro TG analýzu. [41]

4.4.3 Příprava měření a jeho výstup

Základem pro úspěšné měření s relevantními výsledky, je důkladná příprava vzorku. Ten musí být reprezentativním vzorkem studovaného materiálu. Vzorek musí být odebrán v adekvátním množství pro požadovanou analýzu a nesmí dojít ke změně jeho fyzikálních a chemických vlastností. Velikost vzorku záleží na typu přístroje. Tyto parametry je nutno dodržet, protože ovlivňují výsledný tvar TG-křivky i v případě, že se jedná o stejný materiál, ale s jinou velikostí částic. Pro co nejlepší reprodukovatelnost výsledků je vhodné mít studované vzorky připravené totožně, v praxi se nejčastěji volí rovnoměrné rozetření materiálu a jeho rovnoměrné nanesení do kelímku. [39]

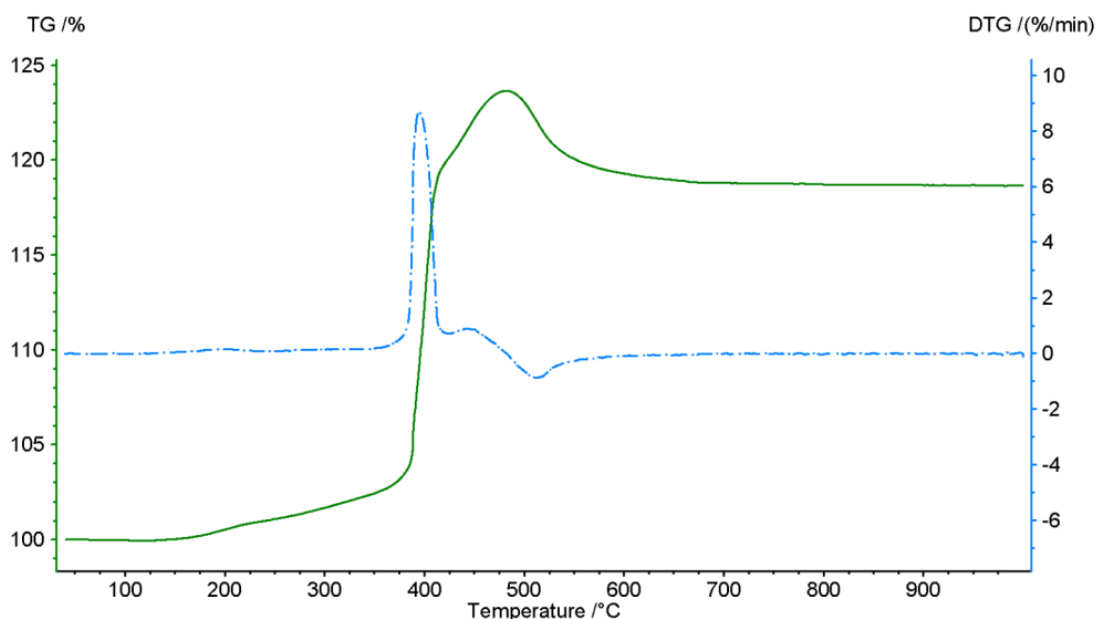
Vzorky jsou připravovány do kelímků. Ty musí být z takového materiálu, který nijak neovlivní děje probíhající ve studovaném vzorku. Nejvíce vhodné jsou kelímky safírové nebo porcelánové. Existují například i platinové kelímky, které ale ne vždy jsou vhodné. Platina totiž vstupuje do mnoha chemických reakcí jako katalyzátor a některé rozkladné děje pak probíhají v kelímku rychleji. Na druhou stranu má platinový kelímek oproti safírovému nebo keramickému výrazně vyšší tepelnou vodivost, což je žádoucí v případě simultánní TG/DTA

analýzy. Je také možno použít kelímky otevřené, kdy atmosféra v kelímku odpovídá atmosféře v peci, anebo kelímky uzavřené, ty jsou používány méně často. [39]

Dalším důležitým parametrem je typ pecní atmosféry, která může být statická nebo dynamická, kdy kolem vzorku prochází zvolený plyn definovanou rychlostí. Tento typ atmosféry má tu výhodu, že snižuje kondenzaci reakčních produktů, znečišťování pece a termovah, odnáší korozivzdorné produkty termického rozkladu a chladí termováhy. Pecní atmosféra může být trojího charakteru, oxidativní, inertní a redukční. [39]

Tlak a teplota v píce jsou také parametry ovlivňující průběh termogravimetrie. Při sníženém tlaku lze dosáhnout lepšího rozlišení dějů, které za normálního tlaku probíhají jinak současně. Při takovém nastavení je však nutno vzít v potaz, že nižší tlak v píce ovlivní přenos tepla z pícky na vzorek, a proto by mělo vždy dojít ke kalibraci teploty při požadovaném tlaku. [39]

Výstupem termogravimetrického měření je TG-křivka, dříve nazývaná ‚termogram‘. TG-křivky mohou být znázorněny několika způsoby. Na osu ‚x‘ se vynáší teplota ve °C, K nebo čas (*s*, *min*, *h* a jiné). Na ose ‚y‘ se vyjadřují výsledky buď v jednotkách hmotnosti (*g*, *mg*, aj.) nebo v procentech původní hmotnosti (%). Nejčastěji se TG-křivka znázorňuje v procentech původní hmotnosti vůči teplotě. Na TG-křivkách lze pozorovat oblasti změn hmotnosti a oblasti beze změn hmotnosti, dílčí hmotnostní úbytek a celkový hmotnostní úbytek. [39]



Obr. 13 Příklad TG a DTG křivky. [42]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část diplomové práce se zabývá výběrem nejvhodnějšího pojivového systému a snižováním jeho obsahu v cold-boxové jádrové směsi, měřením pevností těchto jádrových směsí, sledováním změn pevností jádrových směsí při použití vodního nátěru a hodnocením směsí z hlediska jejich ekologičnosti. Experimentální část vychází z konkrétních požadavků slévárny MAT Foundries Europe, pro kterou je výchozím kritériem hodnocení použitelnosti jádrových směsí právě jejich pevnost v ohybu. Proto je práce soustředěna zejména na tuto oblast měření.

V prvním experimentu jsou měřeny pevnosti jádrových směsí. Výsledné pevnosti jsou porovnány s minimálními pevnostními kritérii, která jsou stanovena slévárnou. Jako vyhovující jsou vybrány ty směsi, které splňují všechny pevnostní požadavky při co nejnižším dávkování pojivového systému. Tyto směsi jsou dále použity pro experiment II, kde je chování jádrových směsí hodnoceno z hlediska pevnosti s použitím nátěru. Ve třetím experimentu je od každého pojivového systému vybrána jedna jádrová směs, která je hodnocena z hlediska její ekologičnosti pomocí nástrojů termické analýzy a plynové chromatografie. Tento experiment je srovnávací a nesimuluje reálné podmínky slévárenské výroby. Je v něm pouze porováno, s jakou pravděpodobností, které chemické sloučeniny vznikají při tepelné degradaci pojivového systému.

5.1 Měření pevností jádrových směsí

Existuje mnoho vlastností formovacích směsí, které jsou v laboratořích měřeny a porovnávány. Určování kvality formovací směsi a jejího nejvhodnějšího použití se odvíjí od mnoha parametrů jako jsou jejich vaznost, pevnost po vysušení, pevnost za vysokých teplot, zbytková pevnost, pevnost v ohybu, pevnost ve štěpu (u bentonitových formovacích směsí), spěchovatelnost, tepelná vodivost, prodyšnost, pH charakter a další. Pro každou slévárenskou výrobu jsou tyto hodnoty specifické a řídí se konkrétními zkušenostmi pověřených pracovníků. Pro slévárnu MAT Foundries Europe je řídicím parametrem pevnost jádrové směsi v ohybu měřena metodou tříbodového ohybu.

V tomto experimentu jsou připravovány cold-boxové jádrové směsi a z nich zkušební trámečky. Směsi jsou připravovány ze 2 zrnitostí ostřiva, 3 různých pojivových systémů ve 4 dávkovacích množstvích. Trámečky jsou vyráběny vstřelováním na vstřelovacím stroji a vytvrzovány terciálním aminem. Následuje měření pevnosti v ohybu (tříbodový ohyb) ve třech časových intervalech. Z výsledků měření jsou sestaveny pevnostní charakteristiky jednotlivých směsí, které jsou mezi sebou porovnány.

5.1.1 Materiály použité v experimentu

V experimentu byly použity 2 zrnitosti křemenného písku z lokality Grudzeń Las:

- GL27;
- GL21.

Významné parametry ostřiv pro vlastní experiment jsou uvedeny v tabulce 8.

Tab. 8 Vybrané parametry ostřiva GL27 a GL21.

Zkratka	d_{50} [mm]	AFS	Podíly ostřiva pod 0,125 mm [%]	Teoretický povrch [cm^2/g]
GL27	0,24	61,6	1,66	99,88
GL21	0,20	71,8	3,99	117,05

Jedná se o ostřívo vysoké mineralogické čistoty s oválným tvarem zrna. Granulometrické rozboru obou použitých ostřiv jsou uvedeny v příloze č. 1 a 2.

Pro přípravu jádrových směsí byly použity 3 druhy cold-boxových pojivových systémů, které se liší svým složením a technologickými parametry.

Systém 1: Pojivový systém ECOCURE BLUE HE 30/60

Systém se skládá ze dvou komponent:

- složka I: Ecocure Blue 30 HE;
- složka II: Ecocure Blue 60 HE.

Jedná se o variantu ekologicky příznivého pojivového systému založeného na fenolické pryskyřici s výrazně sníženým obsahem látek majících vliv na tvorbu emisí BTEX, volného fenolu a formaldehydu. Složka I neobsahuje žádné nebezpečné látky, které by musely být označeny na obalu. Obsah volného fenolu < 1 % a volného formaldehydu < 0,1 %. Díky tomuto složení se použitím Ecocure Blue HE 30/60 výrazně snižují emise při lití a v odpadním písku. Specifikace produktu je uvedena v příloze č. 3.

Systém 2: Pojivový systém ASKOCURE 388/666

Systém se skládá ze dvou komponent:

- složka I: Askocure 388;
- složka II: Askocure 666.

Standardní organický pojivový systém obsahující organická rozpouštědla v obou složkách systému. Jeho předností je především vysoká pevnost, odolnost proti vlhkosti a nátěrům a také cena. Specifikace produktu je uvedena v příloze č. 4.

Systém 3: Pojivový systém SIGMACURE 9613/8450

Systém se skládá ze dvou komponent:

- složka I: Sigmacure 9613;
- složka II: Sigmacure 8450.

Pojivový systém založený na fenolové pryskyřici a polyisokyanátu rozpuštěných převážně v aromatických rozpouštědlech. Vyznačuje se vysokou produktivitou, dobrou zpracovatelností a životností formovací směsi i při použití nižší kvality písku a vysokou odolností proti vlhkosti. Specifikace produktu je uvedena v příloze č. 5.

Pro vytvrzení všech připravovaných jádrových směsí byl použit totožný katalyzátor terciální amin DMPA. Jeho základní vlastnosti jsou uvedeny v tab. 9. Celá specifikace produktu viz příloha č. 6.

Tab. 9 Fyzikální a chemické vlastnosti použitého katalyzátoru DMPA.

Skupenství	Kapalný při 20 °C (1013 hPa)
Barva	Bezbarvý
Hodnota pH	10 (20 °C)
Bod varu	63 – 66 °C (1013 hPa)
Bod vzplanutí	-11 °C (1013 hPa)
Tlak par při 20 °C	172 hPa

5.1.2 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků byly použity receptury, které vzájemně kombinovaly více parametrů:

- 2 druhy křemenného písku GL27 a GL21;
- 3 druhy pojivových systémů;
- 4 různá dávkování složek I a II pojivového systému.

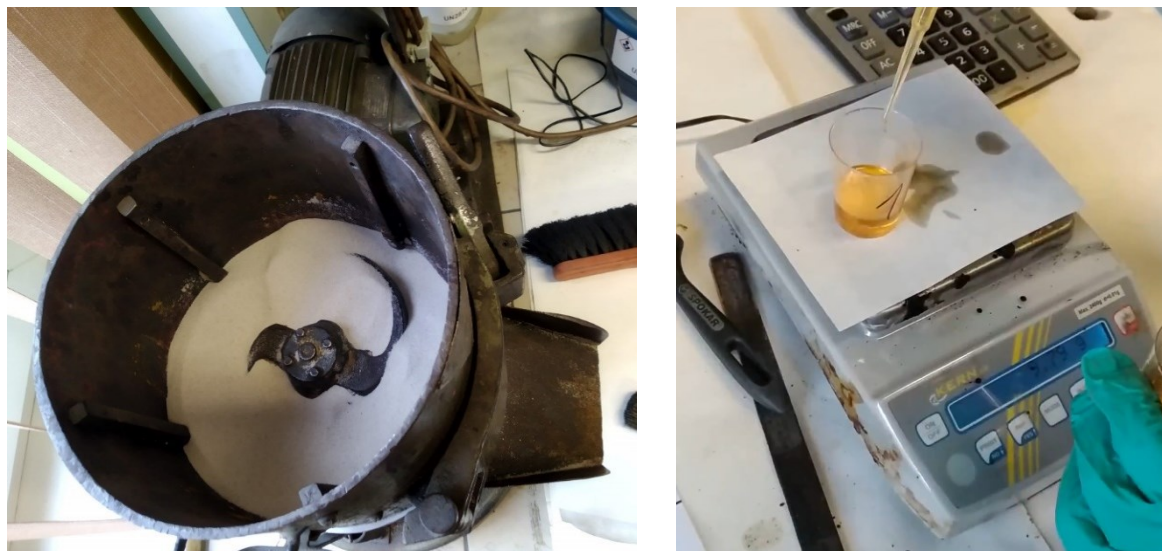
V tab. 10 je uveden systém značení jádrových směsí v závislosti na dávkování pojivového systému. Dávkování pojivového systému je uvedeno i v gramech pro jednu dávku ostřiva 2000 g.

Tab. 10 Označení jádrových směsí a dávkování použitých v experimentu.

Označení směsi	Množství ostřiva	Dávkování složek pojivového systému složka I / složka II		Počet vyrobených trámečků
	[g]	[hm. %]	[g]	[ks]
Jádrová směs M1	2000	0,6 / 0,6	12 / 12	10
Jádrová směs M2		0,5 / 0,5	10 / 10	10
Jádrová směs M3		0,4 / 0,4	8 / 8	10
Jádrová směs M4		0,5 / 0,4	10 / 8	10

Příprava jádrové směsi probíhala v laboratorním lopatkovém S-mísíči.

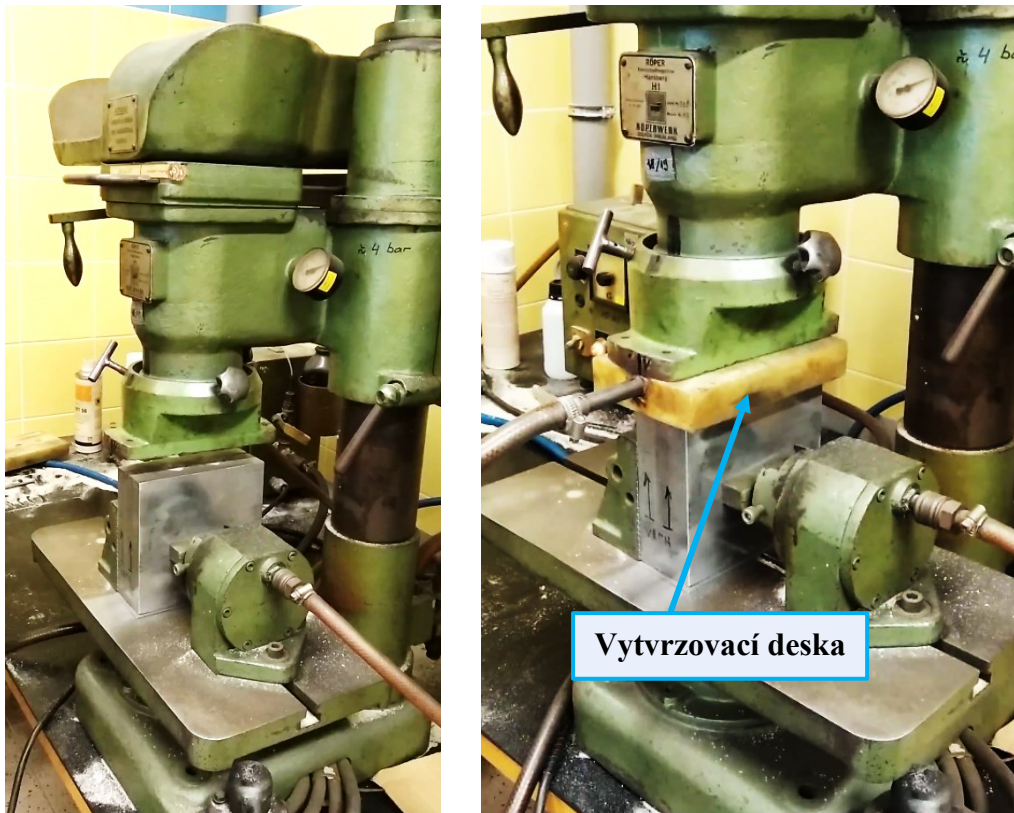
Velikost dávky jádrové směsi byla vždy stejná 2000 g. Slévárenský písek byl navážen na mechanických vahách s rozlišitelností 1 g a nasypan do mísiče. Dle konkrétní připravované směsi byly naváženy jednotlivé složky pojivového systému v požadovaném množství na digitální laboratorní váze. Mísíč byl zapnut a pozvolným přiléváním nejprve složky II (aktivátor – MDI) začala příprava směsi. Po 1 min míchání byla do mísiče přidána složka I (pojivo – pryskyřice) a následovalo promíchávání všech složek po dobu 1 min.



Obr. 14 Laboratorní mísič (vlevo), přesné vážení složky pojivového systému (vpravo).

Takto připravená směs byla přesunuta do hlavy laboratorního vstřelovacího stroje Hansberg H1. Jádrová směs byla vstřelována do kovového jaderníku pod tlakem 6 bar, současně byla vyráběna vždy dvě zkušební tělíska. Následně byla na jaderník nasazena vytvrzovací deska s přívodem směsi vzduchu a aminu. Pomocí zplyňovacího zařízení bylo

zplyněno 0,5 ml kapalného aminu a jádrová směs byla profukována po dobu 10 s, vytvrzovací tlak je 2 bar. Ihned po vytvrzení byla zkušební tělíska bez problému vyjmuta z jaderníku.



Obr. 15 Vstřelovací stroj (vlevo), vytvrzování jádrové směsi (vpravo).



Obr. 16 Kovový jaderník rozložený

5.1.3 Metodika měření

Měření pevností jádrových směsí bylo prováděno v časových intervalech:

- po 10 s – tzv. okamžitá pevnost;
- po 1 h;
- po 24 h – tzv. konečná pevnost.

Z každé připravené dávky bylo vyrobeno celkem 10 zkušebních trámečků. Trámečky byly pro měření rozděleny následujícím způsobem uvedeným v tab. 11. Každý trámeček byl před uložením do měřicího zařízení zvážen.

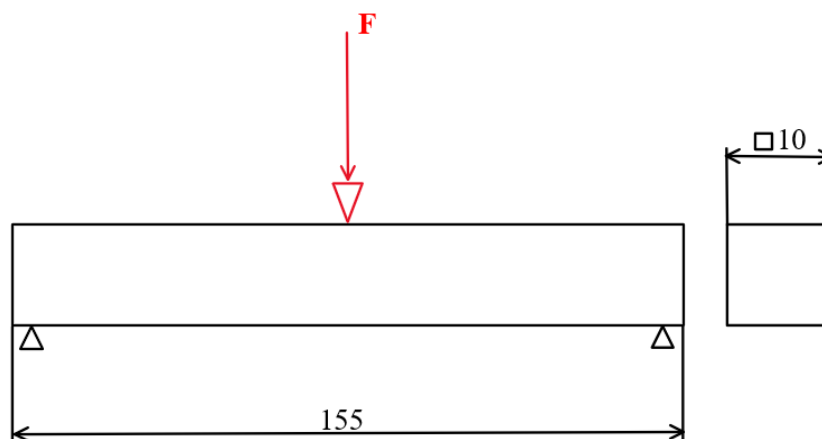
Tab. 11 Označení měření a počet měřených kusů.

Časový úsek měření	Označení měření	Počet měřených kusů
Okamžitá pevnost	OK	3
Po 1 h	1 h	3
Po 24 h	24 h	4

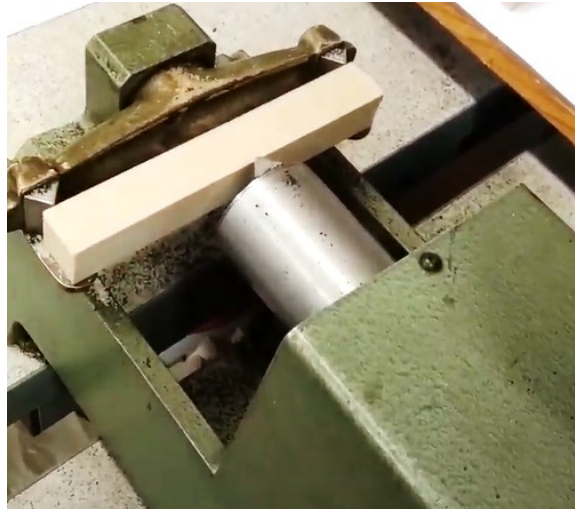


Obr. 17 Zkušební trámečky (vlevo), vážení zkušebního trámečku (vpravo).

K měření pevností jádrových směsí byla využita metoda měření tříbodovým ohybem. Metoda spočívá v uložení zkušebního tělíska, kterým je hranol (trámeček) o rozměrech $10 \times 10 \times 155$ mm, na podpěrky měřicího přístroje a následuje zatěžování trámečku až do jeho porušení. Experimentální měření bylo prováděno na laboratorním přístroji +GF+ s analogovým odečítáním pevnosti v **MPa**.



Obr. 18 Schematické znázornění měření pevnosti jádrových směsí v ohybu.



Obr. 19 Uložení trámečku v měřícím přístroji +GF+.

Jako parametr pro posouzení vhodnosti jádrových směsí pro danou slévárenskou výrobu byly stanoveny tyto minimální pevnosti v ohybu:

- minimální okamžitá pevnost $\geq 1,50$ MPa;
- minimální pevnost po 24 h $\geq 2,00$ MPa.

Za vyhovující je považována směs, která splňuje současně oba parametry pevnosti v ohybu.

5.1.4 Výsledky měření

ECOCURE BLUE HE 30/60

Výsledky měření pevnosti v ohybu (*MPa*) pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 s ostřivem GL27 při různém dávkování obou komponent, jsou uvedeny v tab. 12. Pevnostní charakteristika pojivového systému je znázorněna v grafu na obr. 20.

Vysvětlení značení složek pojivového systému v tab. 12 a 13:

- složka I: Ecocure Blue 30 HE – **EC 30**;
- složka II: Ecocure Blue 60 HE – **EC 60**.

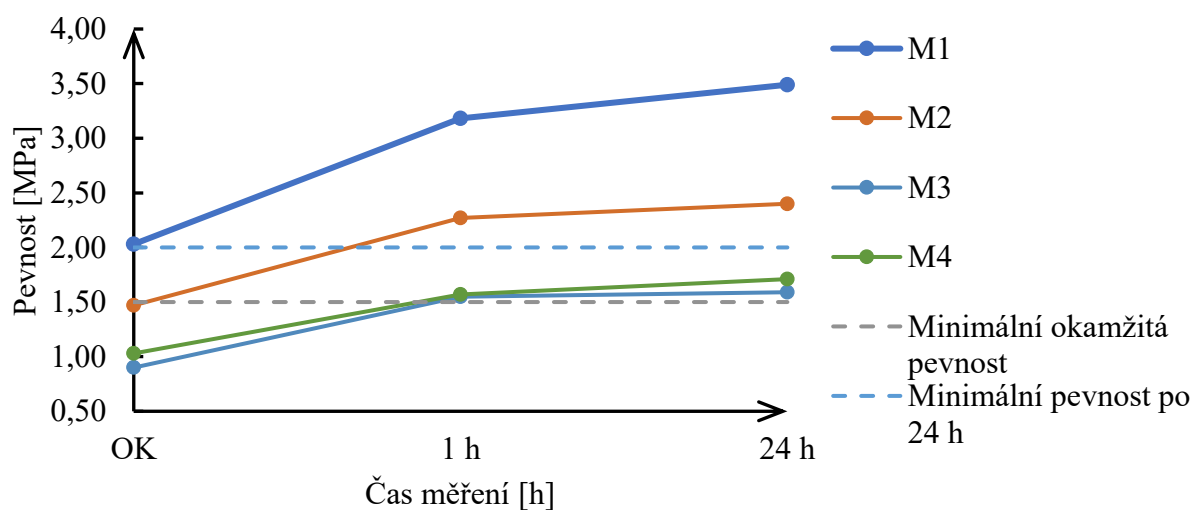
Měření probíhalo za stabilních laboratorních podmínek, teplota v místnosti $t = 21$ °C, vlhkost v místnosti 56 %, tlak $p = 101$ kPa. Kritickou hodnotu požadavku na minimální okamžitou a konečnou pevnost po 24 h splňují 2 směsi, a to M1 s dávkováním 0,6 / 0,6 hm. % a také směs M2 s dávkováním 0,5 / 0,5 hm. % pojiva. Pevnostní charakteristiky směsí M3 a M4 nesplňují požadovaná kritéria na minimální pevnost.

Minimální dávkování pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 při použití křemenného písku GL27 musí být nastaveno na hodnotu 0,5 / 0,5 hm. % pojivového systému.

Tab. 12 Výsledky měření pevnosti v ohybu jádrových směsí s pojivem Ecocure Blue HE 30/60 a GL27.

Složení směsi	M1	M2	M3	M4	
GL27 [%]	100				
EC 30 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,5	
EC 60 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,4	
Kat. DMPA [%]	0,006				
Pevnost v ohybu [MPa]					Min. pevnost [MPa]
OK	2,00	1,50	0,90	1,00	
OK	2,00	1,45	0,90	1,10	
OK	2,10	1,45	0,90	1,00	
Aritm. průměr ϕ	2,03	1,47	0,90	1,03	1,5
Rozptyl ,s²	0,002	0,001	0,000	0,002	Min. pevnost [MPa]
1 h	3,10	2,20	1,60	1,60	
1 h	3,20	2,30	1,50	1,60	
1 h	3,25	2,30	1,55	1,50	
Aritm. průměr ϕ	3,18	2,27	1,55	1,57	Nestanovena
Rozptyl ,s²	0,004	0,002	0,002	0,002	Min. pevnost [MPa]
24 h	3,60	2,35	1,70	1,85	
24 h	3,60	2,40	1,60	1,60	
24 h	3,40	2,40	1,55	1,70	
24 h	3,35	2,45	1,50	1,70	
Aritm. průměr ϕ	3,49	2,40	1,59	1,71	2,0
Rozptyl ,s²	0,013	0,001	0,005	0,008	

Pevnostní charakteristika; EC 30/60; GL27



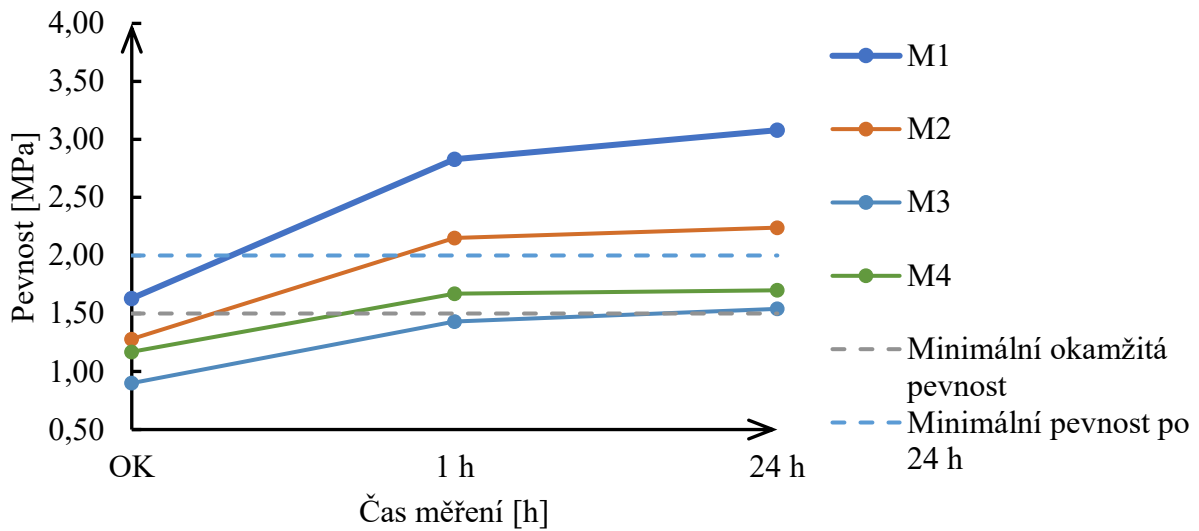
Obr. 20 Pevnostní charakteristika pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 s křemenným ostřivem GL27.

Následující tab. 13 uvádí naměřené hodnoty pevností jádrových směsí s Ecocure Blue He 30/60 a oštěvem GL21. Pevnostní charakteristiky jsou vyneseny do grafu na obr. 21.

Tab. 13 Výsledky měření pevnosti v ohybu jádrových směsí s pojivem Ecocure Blue HE 30/60 a GL21.

Složení směsi	M1	M2	M3	M4	
GL21 [%]	100				
EC 30 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,5	
EC 60 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,4	
Kat. DMPA	0,006				
Pevnost v ohybu [MPa]					Min. pevnost [MPa]
OK	1,60	1,25	0,90	1,20	
OK	1,70	1,30	0,90	1,10	
OK	1,60	1,30	0,90	1,20	
Aritm. průměr ϕ	1,63	1,28	0,90	1,17	1,5
Rozptyl ,s²	0,002	0,001	0,000	0,002	Min. pevnost [MPa]
1 h	2,80	2,15	1,40	1,70	
1 h	2,80	2,20	1,40	1,70	
1 h	2,90	2,10	1,50	1,60	
Aritm. průměr ϕ	2,83	2,15	1,43	1,67	Nestanovena
Rozptyl ,s²	0,002	0,002	0,002	0,002	Min. pevnost [MPa]
24 h	3,10	2,20	1,50	1,70	
24 h	2,90	2,20	1,55	1,70	
24 h	2,90	2,25	1,50	1,65	
24 h	3,40	2,30	1,60	1,75	
Aritm. průměr ϕ	3,08	2,24	1,54	1,70	2,00
Rozptyl ,s²	0,042	0,002	0,002	0,001	

Pevnostní charakteristika; EC 30/60; GL21



Obr. 21 Pevnostní charakteristika pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 s křemenným ostrivem GL21.

Rozptyly jednotlivých měření jsou minimální, měření probíhalo za stabilních laboratorních podmínek, teplota v místnosti $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, vlhkost v místnosti 56 %, tlak $p = 101\text{ kPa}$. Kritickou hodnotu požadavku na minimální okamžitou a konečnou pevnost po 24 h splňuje pouze 1 směs, a to M1 s dávkováním 0,6 / 0,6 hm. %. Pevnostní charakteristiky směsí M2, M3 a M4 nesplňují požadovaná kritéria na minimální pevnost.

Minimální dávkování pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 při použití křemenného písku GL21 musí být nastaveno na hodnotu 0,6 / 0,6 hm. % pojivového systému.

ASKOCURE 388/666

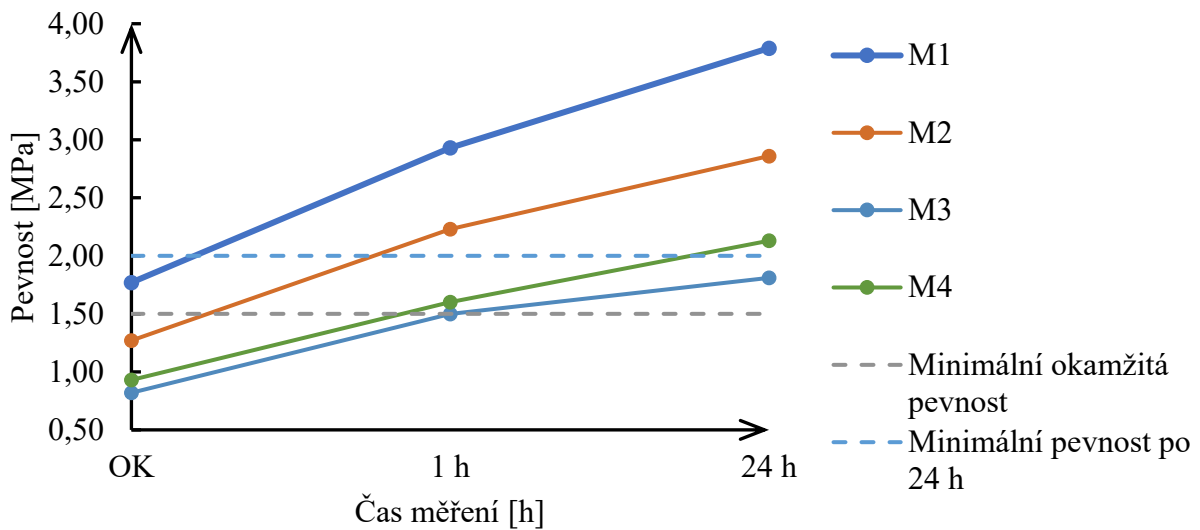
Výsledky měření pevnosti v ohybu (*MPa*) pojivového systému Askocure 388/666 s ostřivem GL27 při různém dávkování obou komponent, jsou uvedeny v tab. 14. Pevnostní charakteristika pojivového systému je znázorněna v grafu na obr. 22.

Vysvětlivka značení složek pojivového systému v tab. 14 a 15:

- složka I: Askocure 388 – **AC 388**;
- složka II: Askocure 666 – **AC 666**.

Tab. 14 Výsledky měření pevnosti v ohybu jádrových směsí s pojivem Askocure 388/666 a GL27.

Složení směsi	M1	M2	M3	M4	
GL27 [%]	100				
AC 388 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,5	
AC 666 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,4	
Kat. DMPA	0,006				
Pevnost [MPa]					
OK	1,80	1,30	0,85	0,90	Min. pevnost [MPa]
OK	1,80	1,25	0,80	0,95	
OK	1,70	1,25	0,80	0,95	
Aritm. průměr ϕ	1,77	1,27	0,82	0,93	1,50
Rozptyl ,s²	0,002	0,001	0,001	0,001	
1 h	2,90	2,30	1,45	1,60	Min. pevnost [MPa]
1 h	2,90	2,30	1,50	1,60	
1 h	3,00	2,10	1,55	1,60	
Aritm. průměr ϕ	2,93	2,23	1,50	1,60	Nestanovena
Rozptyl ,s²	0,002	0,009	0,002	0,000	
24 h	4,00	2,85	1,90	2,20	Min. pevnost [MPa]
24 h	3,60	3,00	1,70	2,10	
24 h	3,60	2,80	1,85	2,00	
24 h	3,95	2,80	1,80	2,20	
Aritm. průměr ϕ	3,79	2,86	1,81	2,13	2,00
Rozptyl ,s²	0,035	0,007	0,005	0,007	

Pevnostní charakteristika; AC 388/666; GL27

Obr. 22 Pevnostní charakteristika pojivového systému Askocure 388/666 s křemenným ostřivem GL27.

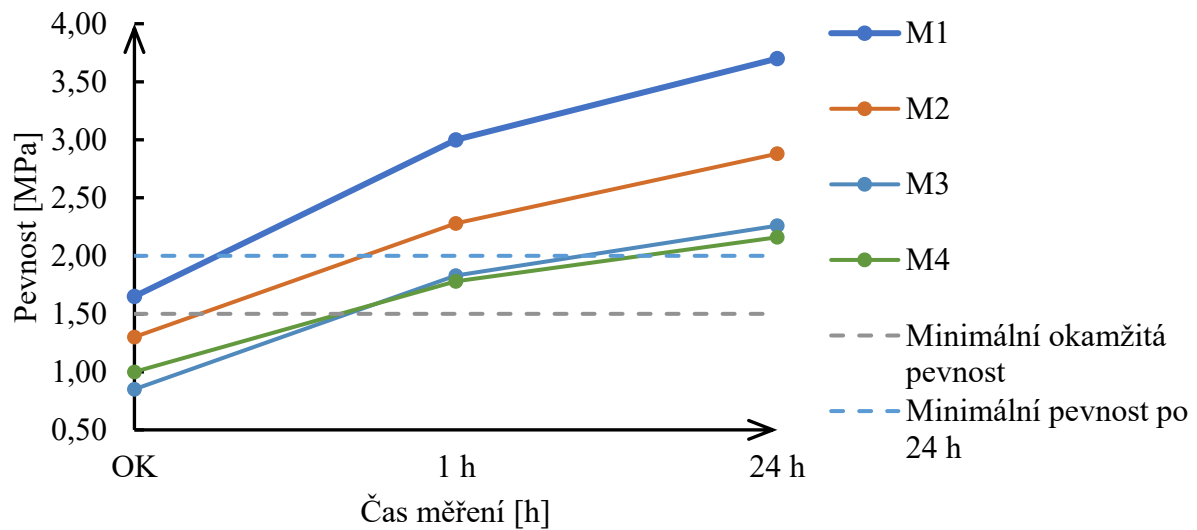
Měření probíhalo za stabilních laboratorních podmínek, teplota v místnosti $t = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, vlhkost v místnosti 56 %, tlak $p = 101 \text{ kPa}$ a rozptyly získaných hodnot jsou minimální. Konečné pevnosti u směsí M1 a M2 jsou vysoké, jejich průměrné hodnoty jsou $M1 = 3,79 \text{ MPa}$ a $M2 = 2,86 \text{ MPa}$. I přes to minimální hodnotu požadavku na okamžitou a konečnou pevnost po 24 h splňuje pouze 1 směs, a to M1 s dávkováním 0,6 / 0,6 hm. %. Pevnostní charakteristiky směsí M2, M3 a M4 nesplňují požadovaná kritéria na minimální pevnost.

Minimální dávkování pojivového systému Askocure 388/666 při použití křemenného písku GL27 musí být nastaveno na hodnotu 0,6 / 0,6 hm. % pojivového systému.

V následující tab. 15 jsou uvedeny naměřené hodnoty pevností jádrových směsí s Askocure 388/666 a ostřivem GL21. Pevnostní charakteristiky jsou vyneseny do grafu na obr. 23.

Tab. 15 Výsledky měření pevnosti v ohybu jádrových směsí s pojivem Askocure 388/666 a GL21.

Složení směsi	M1	M2	M3	M4	
GL21 [%]	100				
AC 388 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,5	
AC 666 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,4	
Kat. DMPA	0,006				
Pevnost [MPa]					Min. pevnost [MPa]
OK	1,60	1,30	0,80	1,00	
OK	1,80	1,30	0,90	1,00	
OK	1,55	1,30	0,85	1,00	
Aritm. průměr ϕ	1,65	1,30	0,85	1,00	1,50
Rozptyl ,s²	0,012	0,000	0,002	0,000	Min. pevnost [MPa]
1 h	3,00	2,40	1,80	1,80	
1 h	3,00	2,25	1,80	1,70	
1 h	3,00	2,20	1,90	1,85	
Aritm. průměr ϕ	3,00	2,28	1,83	1,78	Nestanovena
Rozptyl ,s²	0,000	0,007	0,002	0,004	Min. pevnost [MPa]
24 h	3,85	2,70	2,30	2,40	
24 h	3,60	2,90	2,20	2,00	
24 h	3,80	3,10	2,30	2,15	
24 h	3,55	2,80	2,25	2,10	
Aritm. průměr ϕ	3,70	2,88	2,26	2,16	2,00
Rozptyl ,s²	0,016	0,022	0,002	0,022	

Pevnostní charakteristika; AC 388/666; GL21

Obr. 23 Pevnostní charakteristika pojivového systému Askocure 388/666 s křemenným ostřivem GL21.

Měření taktéž probíhalo za stabilních laboratorních podmínek, teplota v místnosti $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, vlhkost v místnosti 56 %, tlak $p = 101\text{ kPa}$. Kritickou hodnotu požadavku na minimální okamžitou a konečnou pevnost po 24 h splňuje pouze 1 směs, a to M1 s dávkováním 0,6 / 0,6 hm. %. Pevnostní charakteristiky směsí M2, M3 a M4 nesplňují požadovaná kritéria na minimální pevnost.

Minimální dávkování pojivového systému Askocure 388/666 při použití křemenného písku GL21 musí být nastaveno na hodnotu 0,6 / 0,6 hm. % pojivového systému.

SIGMACURE 9613/8450

Výsledky měření pevnosti v ohybu (*MPa*) pojivového systému Sigmacure 9613/8450 s ostřivem GL27 při různém dávkování obou komponent, jsou uvedeny v tab. 16. Pevnostní charakteristika pojivového systému je znázorněna v grafu na obr. 24.

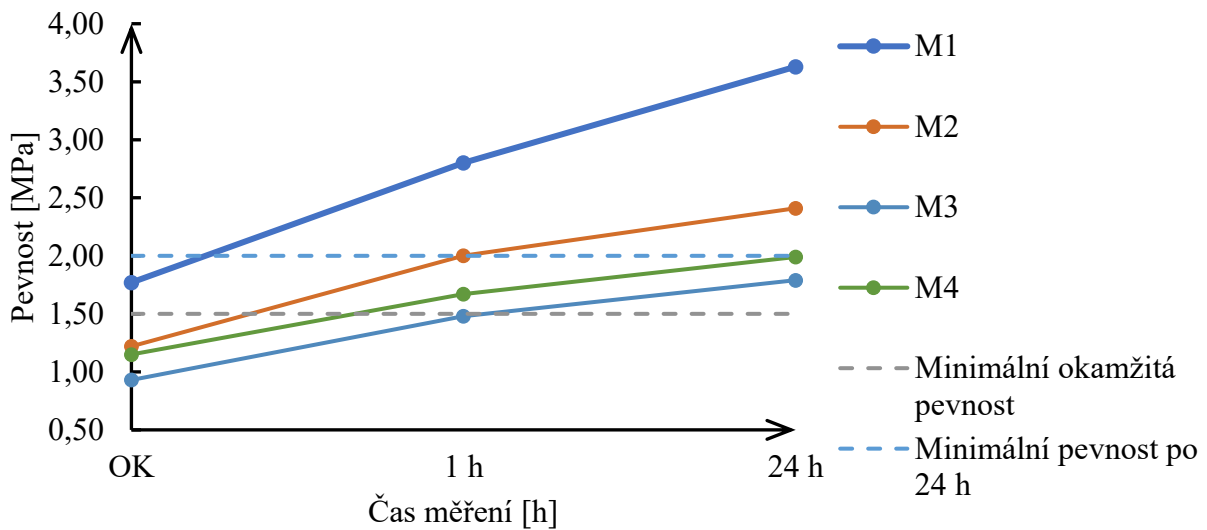
Vysvětlivka značení složek pojivového systému v tab. 16 a 17:

- složka I: Sigmacure 9613 – **SC 9613**;
- složka II: Sigmacure 8450 – **SC 8450**.

Tab. 16 Výsledky měření pevnosti v ohybu jádrových směsí s pojivem Sigmacure 9613/8450 a GL27.

Složení směsi	M1	M2	M3	M4	
GL27 [%]	100				
SC 9613 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,5	
SC 8450 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,4	
Kat. DMPA	0,006				
Pevnost [MPa]					
OK	1,70	1,20	0,90	1,15	Min. pevnost [MPa]
OK	1,80	1,25	1,00	1,20	
OK	1,80	1,20	0,90	1,10	
Aritm. průměr ϕ	1,77	1,22	0,93	1,15	1,50
Rozptyl s^2	0,002	0,001	0,002	0,002	
1 h	2,70	2,00	1,40	1,65	Min. pevnost [MPa]
1 h	2,70	2,00	1,60	1,65	
1 h	3,00	2,00	1,45	1,70	
Aritm. průměr ϕ	2,80	2,00	1,48	1,67	Nestanovena
Rozptyl s^2	0,020	0,000	0,007	0,001	
24 h	3,70	2,50	1,75	2,00	Min. pevnost [MPa]
24 h	3,55	2,40	1,90	2,05	
24 h	3,65	2,35	1,80	1,90	
24 h	3,60	2,40	1,70	2,00	
Aritm. průměr ϕ	3,63	2,41	1,79	1,99	2,00
Rozptyl s^2	0,003	0,003	0,005	0,003	

Pevnostní charakteristika; SC 9613/8450; GL27



Obr. 24 Pevnostní charakteristika pojivového systému Sigmacure 9613/8450 s křemenným ostřivem GL27.

Rozptyly naměřených hodnot jsou minimální, měření probíhalo za stabilních laboratorních podmínek, teplota v místnosti $t = 21\text{ °C}$, vlhkost v místnosti 56 %, tlak $p = 101\text{ kPa}$. Konečné pevnosti, kromě směsi M1 nejsou příliš vysoké a leží v blízkosti pevnostního minima po 24 h = 2 MPa. Už při prvním snížení dávkování pojivového systému, pevnostní charakteristika směsi M2 lze vidět značný pokles konečné pevnosti. Kritickou hodnotu požadavku na minimální okamžitou a konečnou pevnost po 24 h splňuje pouze směs M1 s dávkováním 0,6 / 0,6 hm. %. Pevnostní charakteristiky směsí M2, M3 a M4 nesplňují požadovaná kritéria na minimální pevnosti.

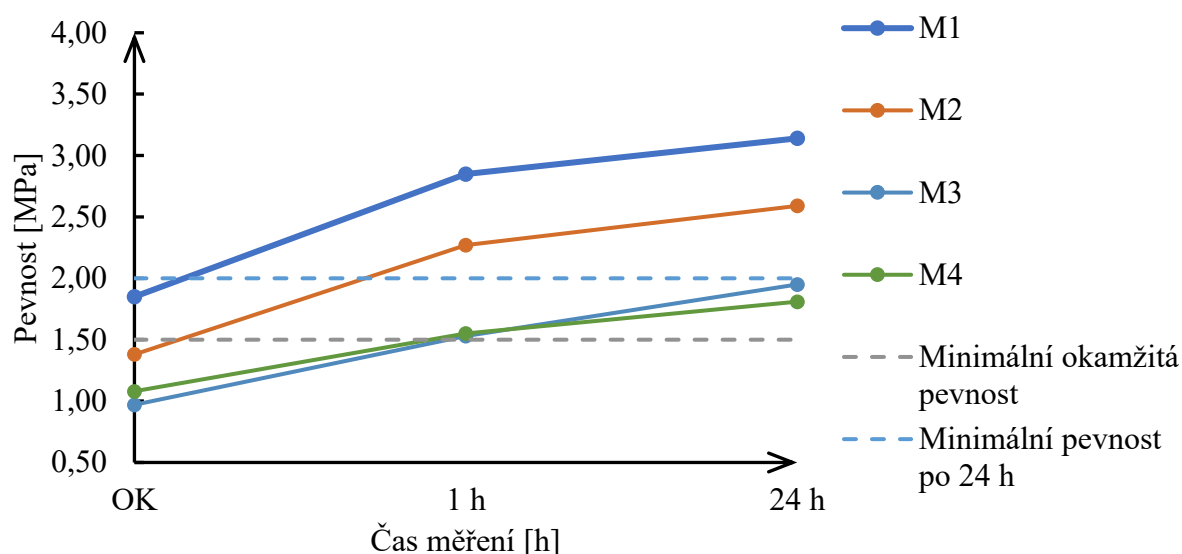
Minimální dávkování pojivového systému Sigmacure 9613/8450 při použití křemenného písku GL27 musí být nastaveno na hodnotu 0,6 / 0,6 hm. % pojivového systému.

V následující tab. 17 jsou uvedeny naměřené hodnoty pevností jádrových směsí se Sigmacure 9613/8450 a ostrivem GL21. Pevnostní charakteristika směsí je znázorněna v grafu na obr. 25.

Tab. 17 Výsledky měření pevnosti v ohybu jádrových směsí s pojivem Sigmacure 9613/8450 a GL21.

Složení směsi	M1	M2	M3	M4	
GL21 [%]	100				
SC 9613 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,5	
SC 8450 [hm. %]	0,6	0,5	0,4	0,4	
Kat. DMPA	0,006				
Pevnost [MPa]					Min. pevnost [MPa]
OK	1,80	1,30	1,00	1,10	
OK	1,90	1,50	1,00	1,05	
OK	1,85	1,35	0,90	1,10	
Aritm. průměr ϕ	1,85	1,38	0,97	1,08	1,50
Rozptyl s^2	0,002	0,007	0,002	0,001	Min. pevnost [MPa]
1 h	2,55	2,20	1,50	1,55	
1 h	2,90	2,40	1,50	1,60	
1 h	3,10	2,20	1,60	1,50	
Aritm. průměr ϕ	2,85	2,27	1,53	1,55	Nestanovena
Rozptyl s^2	0,052	0,009	0,002	0,002	Min. pevnost [MPa]
24 h	2,70	2,60	2,10	1,80	
24 h	3,40	2,60	1,90	1,80	
24 h	3,25	2,60	1,80	1,90	
24 h	3,20	2,55	2,00	1,75	
Aritm. průměr ϕ	3,14	2,59	1,95	1,81	2,00
Rozptyl s^2	0,069	0,000	0,013	0,003	

Pevnostní charakteristika; SC 9613/8450; GL21



Obr. 25 Pevnostní charakteristika pojivového systému Sigmacure 9613/8450 s křemenným ostřivem GL21.

Měření probíhalo za stabilních laboratorních podmínek, teplota v místnosti $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, vlhkost v místnosti 56 %, tlak $p = 101\text{ kPa}$. Konečné pevnosti měření M3 a M4 nedosahují ani požadovaného pevnostního minima po 24 h. Kritickou hodnotu požadavku na minimální okamžitou a konečnou pevnost po 24 h splňuje pouze směs M1 s dávkováním 0,6 / 0,6 hm. %. Směsi M2, M3 a M4 nevyhověly požadovanému kritériu na minimální okamžitou pevnost a směsi M3 a M4 ani pevnostnímu kritériu po 24 h.

Minimální dávkování pojivového systému Sigmacure 9613/8450 při použití křemenného písku GL21 musí být nastaveno na hodnotu 0,6 / 0,6 hm. % pojivového systému.

Vyhodnocení naměřených výsledků

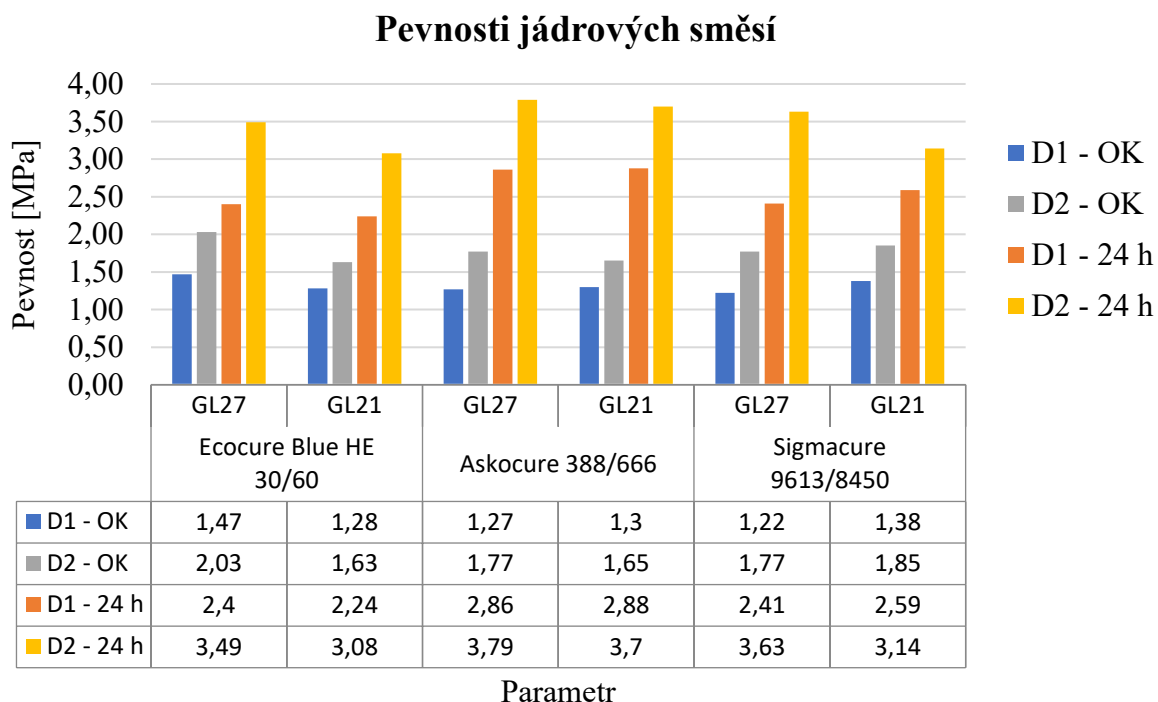
V tab. 18 jsou uvedeny vybrané zajímavé výsledky měření pevností jádrových směsí v ohybu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny pouze v dávkováních 0,5 a 0,6 hm. % od obou složek systému pro obě zrnitosti písku. Nižší dávkování pojivových systémů již dále, vzhledem ke stanoveným minimálním pevnostem, nejsou významná.

Zeleně jsou v tab. 18 označeny směsi, které vyhovují požadovaným parametrům.

Tab. 18 Vybrané zajímavé výsledky měření pevností v ohybu jádrových směsí.

Pojivový systém	Ostřivo	Pevnosti při dávkování 0,5 / 0,5 hm. % (D1)		Pevnosti při dávkování 0,6 / 0,6 hm. % (D2)	
		OK [MPa]	24 h [MPa]	OK [MPa]	24 h [MPa]
Ecocure Blue HE 30/60	GL27	1,47	2,40	2,03	3,49
	GL21	1,28	2,24	1,63	3,08
Askocure 388/666	GL27	1,27	2,86	1,77	3,79
	GL21	1,30	2,88	1,65	3,70
Sigmacure 9613/8450	GL27	1,22	2,41	1,77	3,63
	GL21	1,38	2,59	1,85	3,14

Naměřené hodnoty pevnosti uvedené v tab. 18 jsou pro lepší přehlednost vyneseny do grafu na obr. 26.



Obr. 26 Pevnosti vybraných jádrových směsí.

Směsi s Ecocure Blue HE 30/60 jsou charakteristické vysokou reaktivitou, která se projevuje vysokými okamžitými pevnostmi. Okamžité pevnosti jsou o cca 10-15 % vyšší než u dalších 2 pojivových systémů. Významný nárůst hodnot pevností pokračuje i po 1 h. Konečné pevnosti po 24 h už nejsou výrazně vyšší, průměrně vzrostou o 5 – 10 %. Takový průběh pevnostní charakteristiky je typický pro reaktivní pojivové systémy.

V případě stejného dávkování pojivového systému jsou dosaženy vyšší pevnosti při použití křemenného písku GL27. Ten má větší střední zrno d_{50} a nižší obsah jemných podílů pod 0,125 mm. Předpokladem bylo, že směsi s jemnějším ostřivem GL21 budou dosahovat vyšších pevností v ohybu z důvodu jemnějšího zrna, které podpoří tvorbu více pojivových můstků. Z pevnostních výsledků a síťových rozborů křemenných písků ale vyplývá, že jemnější písek GL21 kromě jiných parametrů má celkově větší měrný povrch (je potřeba pojivem obalit větší plochu) a proto jsou pojivové obálky na jednotlivých zrnech tenčí a pojivové můstky slabší. To se v konečném výsledku projevilo nižšími pevnostmi.

Stanoveným požadavkům na minimální okamžité a konečné pevnosti po 24 h vyhověly 3 jádrové směsi s pojivem Ecocure Blue HE 30/60: GL27 / GL21 + 0,6 / 0,6 hm. % a s drobnou odchylkou 0,03 MPa v hodnotách okamžité pevnosti od požadované minimální 1,50 MPa, za účelem snížení nákladů na formovací směs, lze považovat za vyhovující i variantu GL27 + 0,5 / 0,5 hm. %.

Charakteristické pro aromatický systém Askocure 388/666 jsou ve srovnání s Ecocure Blue nižší počáteční pevnosti (cca o 15 %) a vyšší konečné pevnosti po 24 h (cca 10 %), hodnoty se zde pohybují kolem 3 MPa. Mezi pevnostmi směsí s ostřivem GL27 a GL21, při stejných dávkováních pojiva nejsou značné rozdíly, ale pevnosti s křemenným pískem GL27 jsou mírně vyšší.

Pevnostním požadavkům zcela vyhověly 2 jádrové směsi s pojivem Askocure 388/666: GL27 / GL21 + 0,6 / 0,6 hm. %. Ostatní formovací směsi, kromě jediné GL27 + 0,4 / 0,4 hm. %, vyhověly pevnostním požadavkům pouze po 24 h. Největším problémem je tedy nízká okamžitá pevnost při snižování obsahu pojivového systému ve směsi.

Výsledky pevností směsí s GL27 + Sigmacure 9613/8450 jsou srovnatelné s těmi od Askocure 388/666. U směsí s jemnějším ostřivem GL21 je viditelný rozdíl v pevnostech, zejména v okamžitých, jsou vyšší než u směsí s ostřivem GL27. Toto se neprojevovalo u žádného z předchozích pojivových systémů. I přes tuto obtížně interpretovatelnou skutečnost pevnostním požadavkům vyhověly 2 směsi: GL27 / GL21 + 0,6 / 0,6 hm. %. Největším problémem se i zde ukázala okamžitá pevnost směsí. Při příliš nízké okamžité pevnosti jádrové směsi hrozí poškození jader při jejich vyjímání z jaderníku a následné manipulaci.

Závěr z experimentu I

Stanoveným požadavkům na minimální okamžité a konečné pevnosti po 24 h vyhovělo celkem 7 směsí.

Nejnižší možné dávkování pojivového systému je 0,5 % od každé složky u pojivova Ecocure Blue při použití křemenného písku GL27. Jemný křemenný písek GL21 lze použít pouze při minimálním dávkování pojivového systému 0,6 % pojiva od každé složky.

V experimentu II bude ale použito pouze 6 směsí. Nebude použita směs s pojivovým systémem Ecocure Blue HE 30/60, ostřivem GL27 a dávkováním 0,6 % od každé složky. Důvodem je skutečnost, že jako jediný tento systém splnil požadavky minimálních pevností s dávkováním pojivového systému 0,5 % pojiva od každé složky. Bude použita pouze směs s tímto nižším dávkováním.

5.2 Srovnání pevnostních vlastností jádrových směsí při aplikaci nátěru

Slévárenské nátěry jsou dnes běžnou součástí přípravy forem a jader. Jejich výhodami jsou zejména snížení sklonu k penetraci kovu, zvyšují jakost povrchu odlitků a oddělují kov od jádra nebo formy. Po aplikaci nátěru na povrch jádrové směsi může však docházet k narušení povrchové vrstvy jádra, které může vést ke snížení okamžitých i konečných pevností jádrových směsí. To je nežádoucí hlavně v případě okamžitých pevností, kdy by při přílišném snížení pevnosti mohlo vlivem manipulace s jádry dojít k jejich poškození. Toto chování nátěru s pojivovými systémy ověřuje následující experiment.

5.2.1 Materiály použité v experimentu

Pro experiment s vodním nátěrem byly vybrány pouze ty jádrové směsi z experimentu I, které splňují kritéria dosažení minimální okamžité a konečné pevnosti v ohybu. Složení těchto jádrových směsí je uvedeno v tab. 19. Pro přípravu trámečků v tomto experimentu bylo použito 6 cold-boxových směsí. Všechny použité materiály jsou blíže specifikovány v kap. 5.1.1 a jejich kompletní technické specifikace jsou uvedeny v přílohách č. 1 – 7.

Tab. 19 Receptury vybraných jádrových směsí pro experiment II.

Pojivo	Ostřivo	Dávkování [hm. %]	Ostřivo	Dávkování [hm. %]
EC Blue HE 30/60	GL27	0,5/0,5	GL21	0,6/0,6
Askocure 388/666		0,6/0,6		
Sigmacure 9613/8450				

Nátěr použitý v experimentu je od firmy HA, Arkopal 9022 WH na vodní bázi. Jeho základní parametry jsou uvedeny v tab. 20. Bližší specifikace viz příloha č. 7.

Tab. 20 Základní charakteristika vodního nátěru ARKOPAL 9022 WH.

Vybrané parametry nátěru Arkopal 9022 WH	
Typ nátěru	vodní
Plnivo	Fylosilikáty, grafit, oxidy Fe
Podíl pevných látek	cca 48 %
Hustota (20 °C)	1,38 – 1,46 g / cm ³
pH	8,6 – 10,1
Barva	Červená

5.2.2 Příprava vzorků

Na začátku experimentu bylo nutno vybraný nátěr nejprve naředit na požadovanou hustotu 27 °Bé. Nátěr je na vodní bázi, takže byl ředěn vodou. Jeho hustota byla měřena pomocí Baumého hustoměru a viskozita Fordovým pohárkem s průměrem pro výtok 4 mm.



Obr. 27 Měření hustoty Baumé neředěného nátěru.

Ředění nátěru probíhalo postupným přiléváním vody a neustálým mícháním směsi, aby byl nátěr řádně homogenizován. Požadované hustoty nátěru bylo dosaženo při použití 400 ml nátěru naředěného 400 ml vody. V tab. 21 je uvedena hmotnost 100 ml neředěného nátěru a taktéž stupeň Baumé. Ten je uveden i pro již naředěný nátěr spolu s dobou výtoku Fordovým pohárkem.

Tab. 21 Vlastnosti použitého nátěru ARKOPAL 9022 WH.

Hmotnost neředěného nátěru [g / 100 ml]	141,62
Stupeň Baumé neředěného nátěru [°Bé]	88
Hustota naředěného nátěru na 27 °Bé [g / cm ³]	1,22
Doba výtoku Fordovým pohárkem 4 mm [s]	11,4

Na obr. 28 je znázorněno, jak byla měřena a odečítána hustota naředěného nátěru.



Obr. 28 Odečítání hustoty nátěru po naředění na 27 °Bé.

Po přípravě nátěru následovala výroba zkušebních trámečků. Způsob jejich přípravy je již popsán v kap. 5.1.2. Odlišné bylo pouze množství připravované směsi.

Hmotnost jedné dávky směsi:	3000 g	
Počet trámečků:	14 ks	
Dávkování pojivového systému:	0,5 / 0,5 hm. %	15 g / 15 g
	0,6 / 0,6 hm. %	18 g / 18 g

Tab. 22 Rozdělení trámečků k dalšímu měření.

Počet [ks]	Způsob ošetření povrchu trámečku	Čas měření	Zkratka
2	Bez nátěru	1 h	BN1
2		24 h	BN24
2	S nátěrem, schnutí na vzduchu	1 h	SN1
2		24 h	SN24
2	S nátěrem, sušení v sušičce po dobu 1 h	okamžitě	SNH
2		1 h	SNS1
2		24 h	SNS24

Vytvrzené trámečky byly ručně máčeny v nátěru po dobu 5 s. Na náhodně vybraných vzorcích byla kontrolována tloušťka nátěru hřebenem, naměřeny byly hodnoty v rozmezí 200 – 250 μm , což jsou standardně používané tloušťky nátěru ve slévárně. Část vzorků byla následně uložena k sušení na vzduchu a druhá část byla určena k sušení v sušičce. Doba sušení trámečků v sušičce byla $\tau = 1 \text{ h}$ a sušení probíhalo při konstantní teplotě $t = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 29 Vzorky schnoucí na vzduchu (vlevo), vzorky sušené v sušičce (vpravo).

5.2.3 Metodika měření

Pro měření pevností byla využita metoda měření pevnosti v ohybu, tříbodový ohyb. Metodika měření je již popsána v kap. 5.1.3.

Měření pevností vzorků schnoucích na vzduchu probíhalo po 1 h a po 24 h. Trámečky, které byly sušeny v sušičce byly měřeny po 10 s (ihned po vytažení ze sušičky) následně po 1 h a po 24 h. Pro kontrolu pevností vzorků byly navíc vždy odloženy i 2 trámečky bez nátěru, aby bylo možné porovnat jaké jsou pevnostní parametry směsi bez nátěru a s ním. Všechny zkušební trámečky byly před měřením pevnosti váženy.



Obr. 30 Trámečky s nátěrem a bez připravené k měření pevnosti v ohybu.

Jako parametr pro posouzení vhodnosti jádrových směsí pro danou slévárenskou výrobu byly stanoveny stejné minimální pevnosti v ohybu jako v experimentu I, a to:

- minimální pevnost po 1 h $\geq 1,50$ MPa;
- minimální pevnost po 24 h $\geq 2,00$ MPa.

5.2.4 Výsledky měření

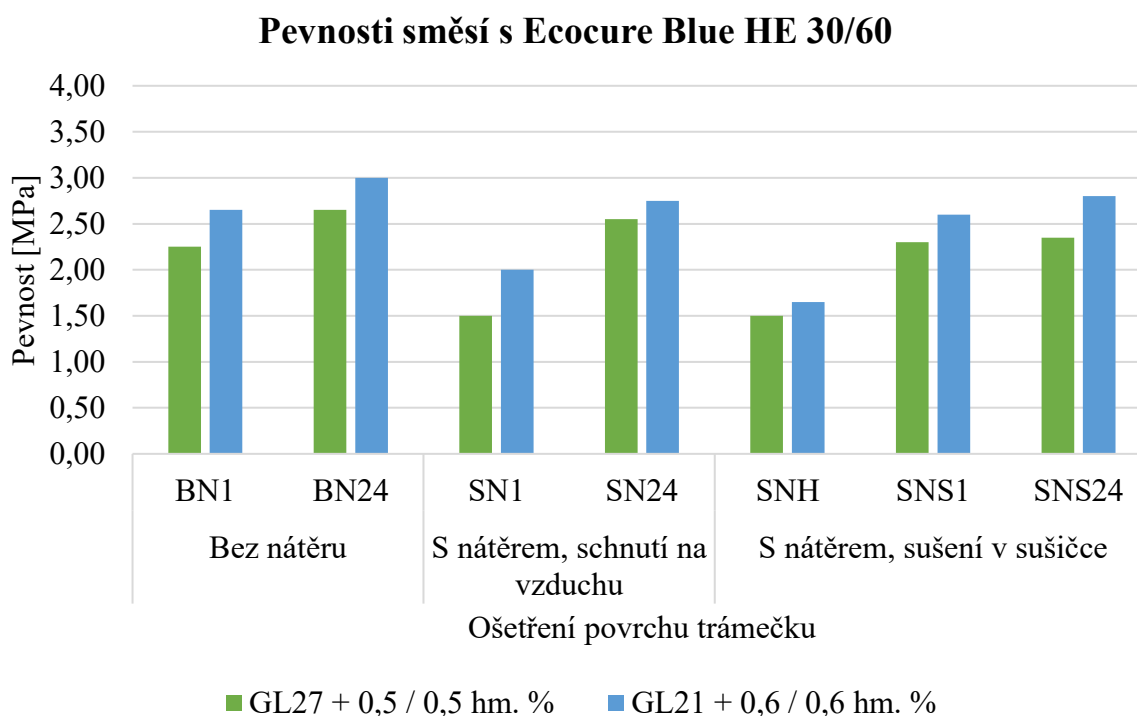
V následující tab. 23 jsou uvedeny výsledky měření pevností jádrových směsí s vodním nátěrem Arkopal 9022 WH. Pro každé z měření (BN1, SN1, a další) byly použity 2 ks trámečků (viz tab.21). V tab. 23 je již uvedena průměrná pevnost vypočtena z těchto 2 naměřených hodnot. Aplikací nátěru byla hmotnost trámečků průměrně zvýšena o 2 – 3 g, tj. o 1,5 – 2,0 %.

Tab. 23 Pevnosti jádrových směsí s nátěrem ARKOPAL 9022 WH.

	Složení směsi	Ecocure Blue HE 30/60		Askocure 388/666		Sigmacure 9613/8450	
		DMPA: 0,006 %					
		GL27 0,5/0,5 hm. %	GL21 0,6/0,6 hm. %	GL27 0,6/0,6 hm. %	GL21 0,6/0,6 hm. %	GL27 0,6/0,6 hm. %	GL21 0,6/0,6 hm. %
Ošetření povrchu	Zkratka	Pevnost [MPa]					
Bez nátěru	BN1	2,25	2,65	2,65	2,95	3,05	2,85
	BN24	2,65	3,00	3,50	3,75	3,50	3,50
S nátěrem, schnutí na vzduchu	SN1	1,50	2,00	1,90	2,00	1,50	1,60
	SN24	2,55	2,75	3,15	3,45	2,55	2,85
S nátěrem, sušení v sušičce	SNH	1,50	1,65	2,25	2,20	2,10	2,20
	SNS1	2,30	2,60	2,90	2,25	2,75	3,15
	SNS24	2,35	2,80	3,00	3,10	2,90	3,05

ECOCURE BLUE HE 30/60

Grafické znázornění výsledků naměřených pevností jádrových směsí s pojivovým systémem Ecocure Blue HE 30/60 je uvedeno v následujícím grafu na obr. 31.



Obr. 31 Pevnosti jádrových směsí s Ecocure Blue HE 30/60 s použitím nátěru Arkopal 9022 WH.

Z grafu je vidno, že aplikací vodního nátěru Arkopal 9022 WH na povrch zkušebního trámečku z cold boxové směsi dochází k částečnému rozrušení povrchové vrstvy směsi, což má za následek snížení pevnosti v ohybu. 1 hodinu po aplikaci nátěru na povrchu zkušebního trámečku z GL27 + 0,5 / 0,5 hm. % (SN1 – schnutí nátěru na vzduchu) došlo ke ztrátě pevnosti z 2,30 MPa na 1,50 MPa, tj. o 30 %. Za 24 h, se tato ztráta téměř eliminuje – pokles pevnosti z 2,65 MPa na 2,55 MPa, tj. o 4 %. tzn. po 24 hod. je nátěr suchý, pevnost v povrchové vrstvě zkušebního trámečku se opět zvyšuje.

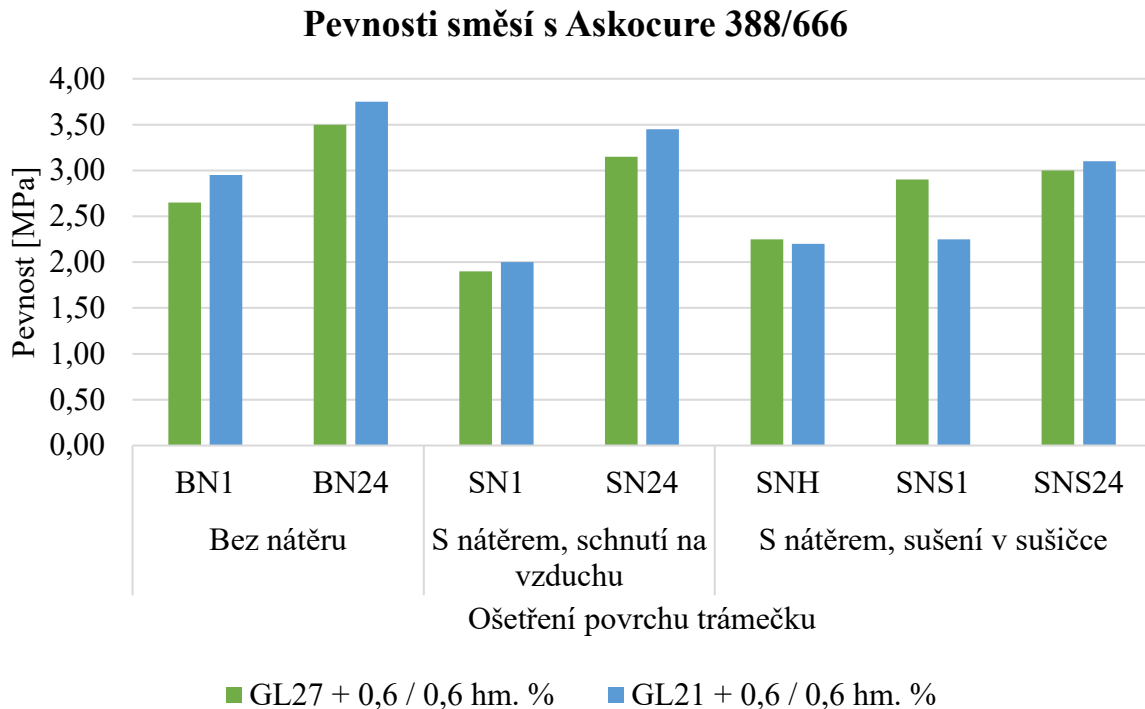
V případě urychlení sušení nátěru tím, že vzorek trámečku po aplikaci nátěru je vložen do sušičky, průběh pevnostní charakteristiky je odlišný. Po 1 h jsou pevnosti v ohybu srovnatelné s trámečkem bez nátěru tj. 2,30 MPa, ale ztráta pevností po 24 h je výraznější: pokles z 2,65 MPa na 2,35 MPa, tj. o 10 %.

Aplikace nátěru na povrch zkušebního trámečku způsobuje částečnou degradaci pojivových můstků, což má za následek ztrátu pevnosti v ohybu. V případě pojivového systému Ecocure Blue, dávkování 0,5 % od každé složky a použití ostriva GL 27, při schnutí trámečku na vzduchu je propad pevností po 1 h 30 %, po 24 h se pevnosti téměř vyrovnají. Vložením trámečku do sušičky nedochází po 1 h k pevnostním ztrátám, po 24 h je ztráta pevnosti 10 %.

U dávkování pojivového systému 0,6 % od každé složky platí podobné závislosti.

ASKOCURE 388/666

V dalším grafu na obr. 32 jsou znázorněny dosažené pevnosti jádrových směsí s pojivem Askocure 388/666 a vodním nátěrem od firmy HA Arkopal 9022 WH.



Obr. 32 Pevnosti jádrových směsí s Askocure 388/666 s použitím nátěru Arkopal 9022 WH.

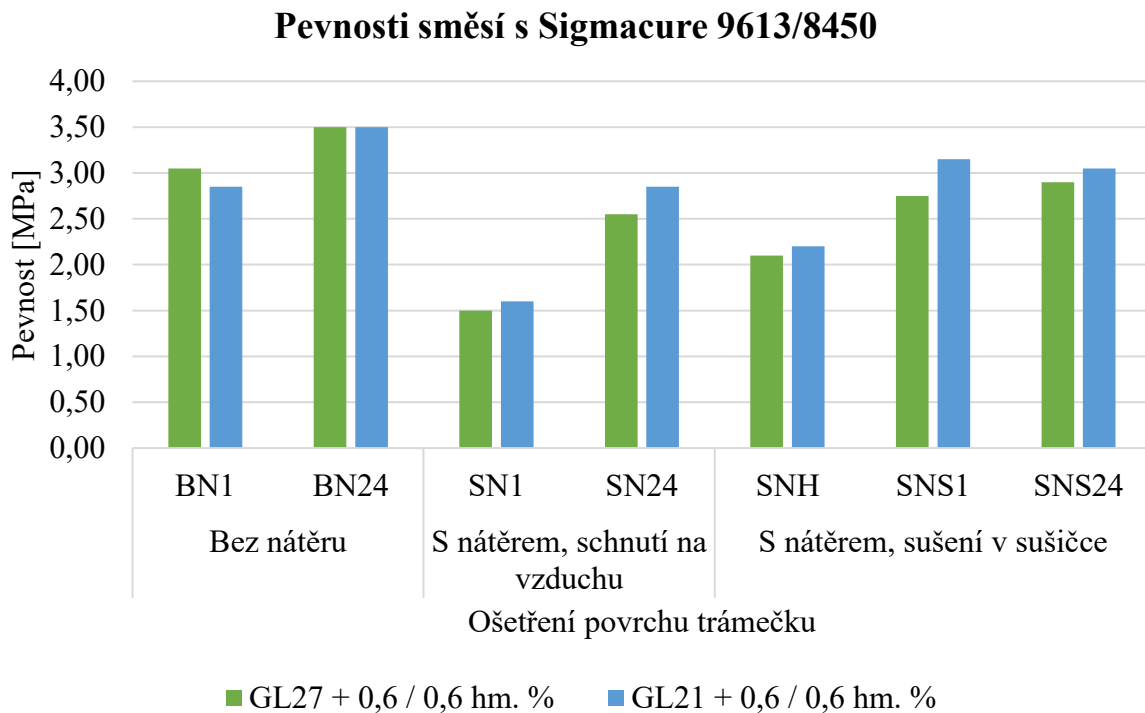
Aplikací vodního nátěru Arkopal 9022 WH na povrch zkušebního trámečku z cold-boxové směsi opět dochází k částečnému rozrušení povrchové vrstvy směsi. Důsledkem je snížení pevnosti v ohybu viz graf obr. 32 hodnoty SN1 (s nátěrem, schnutí na vzduchu). V případě směsi vyrobené z ostřiva GL21 došlo ke ztrátě pevnosti z 2,95 MPa na 2,00 MPa, tj. o 30 %. Ve výsledcích měření za 24 h, je tato ztráta neznatelná, formovací směs dosáhla očekávaných pevností. Rozdíl mezi pevnostmi po 24 h s nátěrem a bez něj (hodnoty BN24 = 3,75 MPa a SN24 = 3,45 MPa) je pouhých 8 %. Po 24 h byly pojivové mosty v povrchové vrstvě zkušebního trámečku obnoveny, a tak byla pevnost zvýšena.

V případě sušení nátěru v sušičce je průběh pevnostní charakteristiky odlišný. Po 1 h (SNS1) zde není žádný pokles pevností nýbrž nárůst téměř na hodnotu konečné pevnosti. Pevnosti v ohybu po 1 h (SNS1) jsou srovnatelné s trámečkem bez nátěru (BN1), ale pouze u směsi vyrobené z ostřiva GL27. Rozdíl mezi pevnostmi po 1 h (SNS1 = 2,90 MPa a BN1 = 2,65 MPa) je 9 %. Ovšem jádrová směs vyrobená z ostřiva GL21 vykazuje větší rozdíl mezi pevnostmi po 1 h u trámečků bez nátěru (BN1 = 2,95 MPa) a s nátěrem sušeným v sušičce (SNS1 = 2,25 MPa), který činí 24 %. U trámečků schnoucích na vzduchu dosahovala vyšších pevností jádrová směs s ostřivem GL21. U trámečků sušených v sušičce je při okamžitém měření pevnosti (SNH = 2,25 MPa) a po 1 h (SNS1 = 2,90 MPa) vyšší pevnost v případě směsi s ostřivem GL27, nárůst pevnosti je o 22 %. Po 1 h je téměř dosaženo pevnosti konečné (SNS24 = 3,00 MPa). Kdežto v případě směsi připravené z ostřiva GL21 jsou okamžitá pevnost – SNH = 2,20 MPa a pevnost po 1 h – SNS1 = 2,25 MPa srovnatelné, rozdíl je pouhých 0,5 MPa. Výrazný růst pevnosti nastává až v časovém intervalu mezi 1 h a 24 h, kde došlo ke zvýšení pevnosti o 27 %.

Obě směsi podrobené experimentu vyhověly stanoveným pevnostním kritériím, i přes ztrátu pevnosti po 1 h u vzorků schnoucích na vzduchu, která je způsobena částečnou degradací pojivových můstků.

SIGMACURE 9613/8450

Graficky znázorněné výsledky naměřených pevností směsí s pojivem Sigmacure 9613/8450 jsou uvedeny v grafu níže na obr. 33.



Obr. 33 Pevnosti jádrových směsí s Sigmacure 9613/8450 s použitím nátěru Arkopal 9022 WH.

Aplikovaný vodní nátěr Arkopal 9022 WH a použitý pojivový systém Sigmacure 9613/8450 jsou vyráběny stejnou společností HA. Aplikací vodního nátěru došlo ke snížení pevnosti ohybu. Toto snížení pevností je však velmi výrazné a nečekané právě proto, že se jedná o produkty stejného výrobce. V případě směsi vyrobené z ostřiva GL27 došlo vlivem aplikace nátěru ke ztrátě pevnosti z 3,05 MPa (BN1) na 1,50 MPa (SN1), tj. o 50 %. Naměřená pevnost s nátěrem po 1 h SN1 = 1,50 MPa leží navíc na hranici kritéria minimální pevnosti, které je stanoveno na 1,50 MPa. Tato podstatná ztráta pevnosti po 1 h se promítla i do konečných pevností, které jsou nižší o 27 % (BN24 = 3,50 MPa, SN24 = 2,55 MPa). Po 24 h byly pojivové mosty v povrchové vrstvě zkušebního trámečku obnoveny, a tak byla pevnost zvýšena.

U vzorků sušených v sušičce je průběh pevnostní charakteristiky odlišný. U pevností po 1 h nenastal žádný pokles nýbrž významný nárůst téměř na hodnotu konečné pevnosti. Pevnosti v ohybu po 1 h (SNS1) jsou srovnatelné s trámečky bez nátěru (BN1) u směsí připravených z obou druhů ostřiva. Rozdíl mezi pevnostmi směsí z ostřiva GL21 po 1 h při sušení nátěru v sušičce (SNS1 = 3,15 MPa) a u trámečků bez nátěru (BN1 = 2,85 MPa) je 9,5 %. Konečné pevnosti trámečků s nátěrem sušených v sušičce (SNS24) jsou nižší než pevnosti trámečků bez nátěru (BN24). Navíc jsou konečné pevnosti trámečků s nátěrem sušeným v sušičce (SNS24) srovnatelné s pevnostmi trámečků bez nátěru po 1 h (BN1). Směs připravená z ostřiva GL27 má pevnost v ohybu po 1 h bez nátěru – BN1 = 3,05 MPa a pevnost s nátěrem sušeným v sušičce – SNS24 = 2,90 MPa, konečná pevnost SNS24 je zde o 0,15 MPa nižší, tj. o 5 %.

Obě směsi podrobené experimentu vyhověly stanoveným pevnostním kritériím. Výrazná ztráta pevnosti po 1 h u vzorků schnoucích na vzduchu je způsobena částečnou degradací pojivových můstků. Pevnosti SN1 jsou na hranici pevnostního kritéria, ale stále vyhovují.

Závěr z experimentu II

Aplikací vodního nátěru na povrch jádrové směsi dochází k rozrušení povrchu jádra, což má za následek pokles okamžitých i konečných pevností. Při následném procesu schnutí nátěru ať už volně na vzduchu nebo urychleně v sušičce se tyto pevnosti postupně zvyšují.

Po vysušení nátěru (volné schnutí nátěru na vzduchu) se blíží konečné pevnosti jádrových směsí v ohybu pevnostem trámečků bez nátěru. U pojivových systémů Ecocure Blue HE 30/60 a Askocure 388/666 je ztráta pevností při schnutí na vzduchu po 1 h kolem 30 %. U systému Sigmacure 9613/8450 je tato ztráta až 50 %. Při měření po 24 h se konečné pevnosti trámečků s nátěrem vyrovnávají těm bez nátěru. U systému Ecocure Blue HE 30/60 je pokles pevností sušením pouze do 5 %, u Askocure 388/666 do 10 % a u systému Sigmacure 9613/8450 je pokles konečné pevnosti až o 25 %. Z měření vyplývá, že nejvíce citlivý a tím i nejméně vhodný pojivový systém pro aplikaci vodního nátěru je Sigmacure 9613/8450.

Použitím sušičky se výrazně zkrátí doba sušení a tím i nutnost skladování jader před jejich založením do forem. Po 1 h od vytažení jader ze sušičky (jádra jsou studená) je dosaženo u pojivových systémů Ecocure Blue HE 30/60 a Askocure 388/666 až 90 % konečné pevnosti jader bez nátěru. Jádra z pojivového systému Sigmacure dosahují pouze průměrně 80 % konečné pevnosti jader bez nátěru.

Po 1 h od vytažení jader ze sušičky lze jádra z pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 a Askocure 388/666 zakládat do forem. Použitím sušičky lze ušetřit na logistice a navíc 1 den skladování jader \Rightarrow zvýšení produktivity výroby odlitků.

5.3 Měření množství emisních látek

Se stále se zpřísnující legislativou určující podmínky pro maximální přípustné množství škodlivých látek, které jsou vypuštěny do životního a pracovního prostředí jsou slévárny nuceny čím dál více se touto problematikou zabývat. Hledat taková řešení, která budou těmto podmínkám vyhovovat. Aby byly tyto přísné limity splněny jedním z řešení může být použití nových pojivových systémů, které jsou díky svému složení šetrnější pro životní i pracovní prostředí jako je například Ecocure Blue HE 30/60. Druhou možností, kterou lze však současně kombinovat s použitím ekologických pojivových systémů, je snižování obsahu pojiva ve formovacích směsích.

V následujícím experimentu jsou vyhodnoceny 3 jádrové směsi pomocí DSC/TG analýzy a GC-MS. Tyto směsi jsou mezi sebou porovnány na základě přítomnosti škodlivin, které se z nich při těchto procesech uvolňují a jedna z nich je vyhodnocena jako nejméně zatěžující životní a pracovní prostředí.

5.3.1 Materiály použité v experimentu

K experimentu byly použity jádrové směsi:

- **S1:** Ecocure Blue HE 30/60: 0,6 / 0,6 hm. % + GL27;
- **S2:** Askocure 388/666: 0,6 / 0,6 hm. % + GL27;
- **S3:** Sigmacure 9613/8450: 0,6 / 0,6 hm. % + GL27.

Všechny jádrové směsi byly připraveny přesně dle postupu popsaného v kap. 5.1.2.

K přípravě výluhů z jádrových směsí určených pro GC-MS analýzu bylo použito rozpouštědlo THF (tetrahydrofuran).

5.3.2 Příprava vzorků pro DSC/TG analýzu

Všechny jádrové směsi byly připraveny přesně dle postupu popsaného v kap. 5.1.2. Z vytvrzených jádrových směsí určených pro DSC/TG analýzu byly odebrány homogenní vzorky jejichž hmotnosti jsou uvedeny v tab. 24. Homogenním vzorkem je myšlen kousek jádrové směsi, ve kterém jsou všechna zrna písku spojena pojivem a tvoří jeden celek.

Tab. 24 Hmotnosti odebraných vzorků jádrových směsí pro DSC/TG analýzu.

Jádrová směs	Hmotnost [mg]
S1	6,22
S2	25,10
S3	14,89

5.3.3 Metodika měření pomocí DSC/TG analýzy

Jedná se o simultánní metodu, kdy jsou spojeny metody měření diferenční kompenzační kalorimetrie s tepelným tokem (DSC) a termogravimetrie (TG). Při DSC je měřen rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých misek, v jedné misce je analyzovaný vzorek a druhá je prázdná (referenční). Tento rozdíl je v grafu zobrazován v závislosti na teplotě. U TG jsou měřeny změny hmotnosti vzorku a zaznamenávány v závislosti na teplotě.

Odebrané navážené vzorky jednotlivých jádrových směsí byly vloženy do DSC/TG misek z materiálu Pt-Rh bez víček. Tyto misky (vždy jedna, ve které je umístěn 1 vzorek směsi a jedna prázdná jako referenční) byly umístěny na držák DSC v píce. Následně byl zapnut ohřev pícky a vzorky byly ohřívány dle nastaveného teplotního programu 30,0/10,0 (K/min) / 700, tzn. ohřev probíhal rychlostí 10 K/min až do maximální teploty 700 °C. V peci byla dynamická, oxidační atmosféra s průtokem promývacího plynu pro DSC 100 ml/min a pro TG 10 ml/min. Promývacím plynem byl syntetický vzduch. Složení syntetického vzduchu je 80 % N₂ (dusíku) a 20 % O₂ (kyslíku).

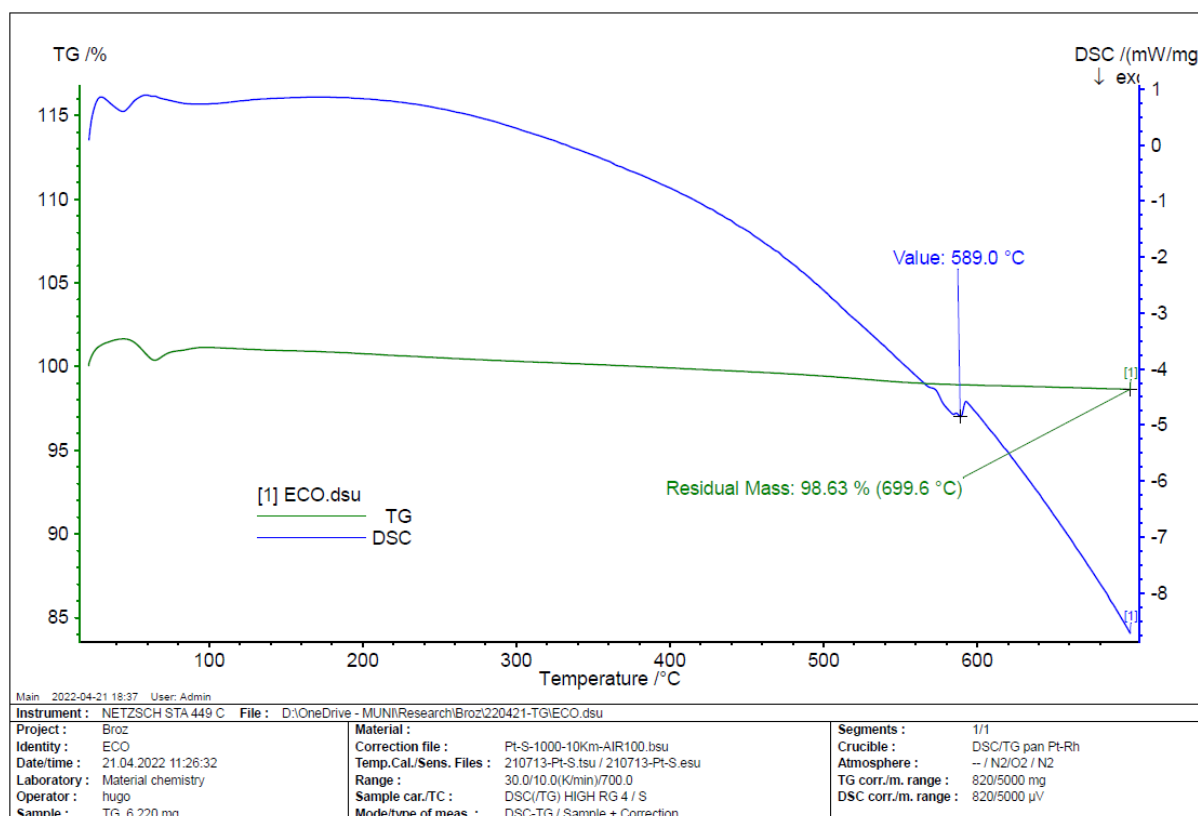
5.3.4 Výsledky měření DSC/TG analýzy

V grafech uvedených na obr. 34, 35 a 36 jsou znázorněny výstupy z DSC/TG měření všech tří jádrových směsí. V grafech je na ose ,x' vždy uvedena teplota. Na ose ,y' vlevo je uvedena hmotnost vzorku, ta je v % aby bylo možné sledovat procentuální hmotnostní úbytky při analýze. Na ose ,y' vpravo je uvedeno jaké množství energie bylo vzorku dodáno, takže tepelný tok vztažený na 1 mg vzorku. Na začátku DSC-křivek při nízkých teplotách je vidět exotermní pík, který může ukazovat na desorpci plynů a vzdušné vlhkosti.

ECOCURE BLUE HE 30/60

Na DSC-křivce (modrá), zobrazené na obr. 34, je na vyšších teplotách zřetelný pouze komplexní malý pík kolem teploty 589,0 °C. Ten značí spíše exotermický děj v oxidační atmosféře, kterým může být například termický rozklad, změna modifikace, polymorfni přeměna a další. [39] Tento efekt však není doprovázen zřetelným hmotnostním úbytkem, který by bylo možné rozlišit na TG-křivce.

Na TG-křivce (zelená) na obr. 34 nejsou viditelné žádné oblasti, kdy by docházelo k výrazným dílčím hmotnostním úbytkům. Nejsou rozeznatelné ani oblasti termické stability. Vzhledem k tvaru TG-křivky se bude jednat o víceřokový termický rozklad pojivového systému, i když jeho jednotlivé kroky nejsou viditelné. To je s největší pravděpodobností zapříčiněno příliš nízkým obsahem pojiva v analyzovaném vzorku, pouze 1,2 hm. %. Z TG-křivky lze hodnotit pouze celkový úbytek hmotnosti, který je 1,37 %.

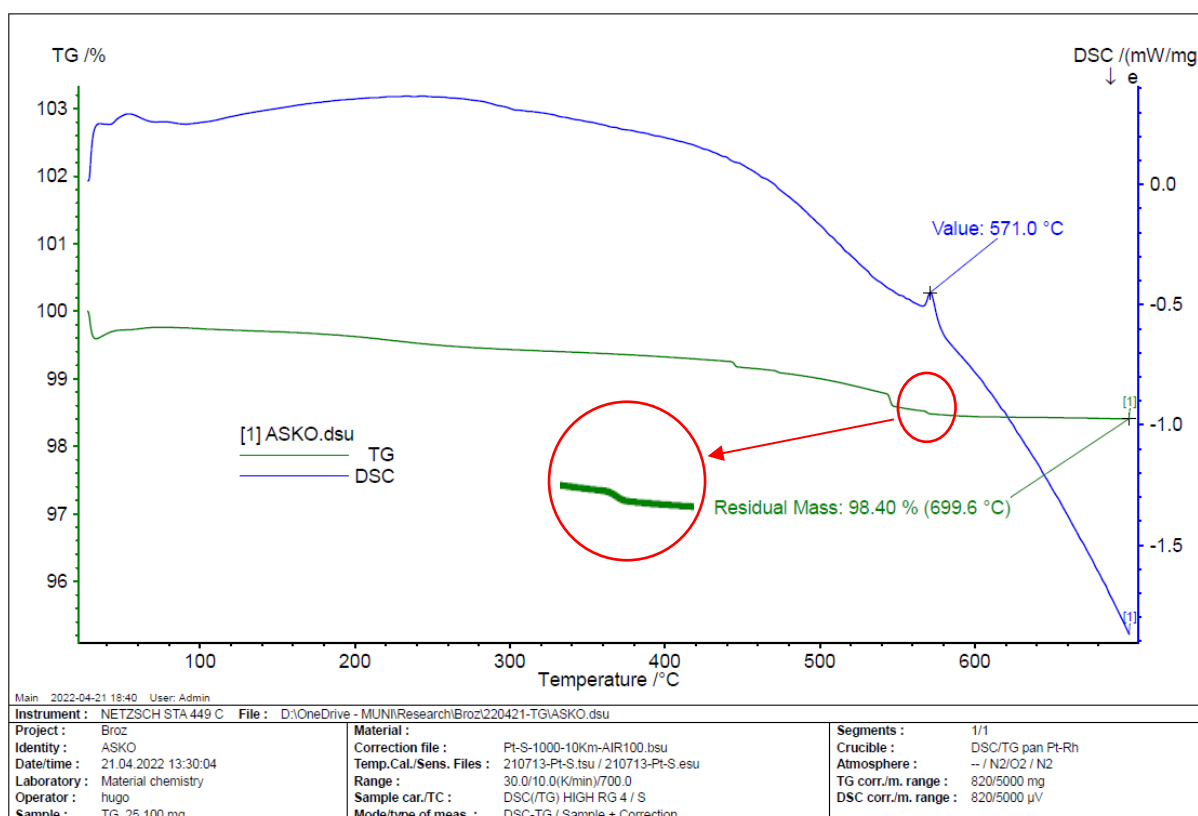


Obr. 34 DSC- a TG-křivka jádrové směsi s pojivem Ecocure Blue HE 30/60.

ASKOCURE 388/666

Na DSC-křivce (modrá) na obr. 35 je taktéž vidět pouze jeden malý pík při teplotě 571,0 °C. Tento endoeffekt je doprovázen velmi malým hmotnostním úbytkem, který je na křivce vyznačen v červeném kroužku. Kromě slabých píků v oblasti nízkých teplot do 100 °C, analogicky jako u předchozího vzorku Ecocure Blue, se již další píky na DSC-křivce nevyskytují. To znamená, že v průběhu zahřívání vzorku nedochází k dalším endotermickým nebo exotermickým dějům.

Na TG-křivce (zelená) na obr. 35 jsou rozlišitelné celkem 4 velmi malé oblasti termické nestability vzorku. Vzhledem k příliš malému množství pojiva v analyzovaném vzorku se patrně jedná o hmotnostní úbytky způsobené vypařováním některých složek pojiva. Vzhledem k tvaru TG-křivky se jedná o víceřádkový termický rozklad pojivového systému. Celkový úbytek hmotnosti je 1,60 %.

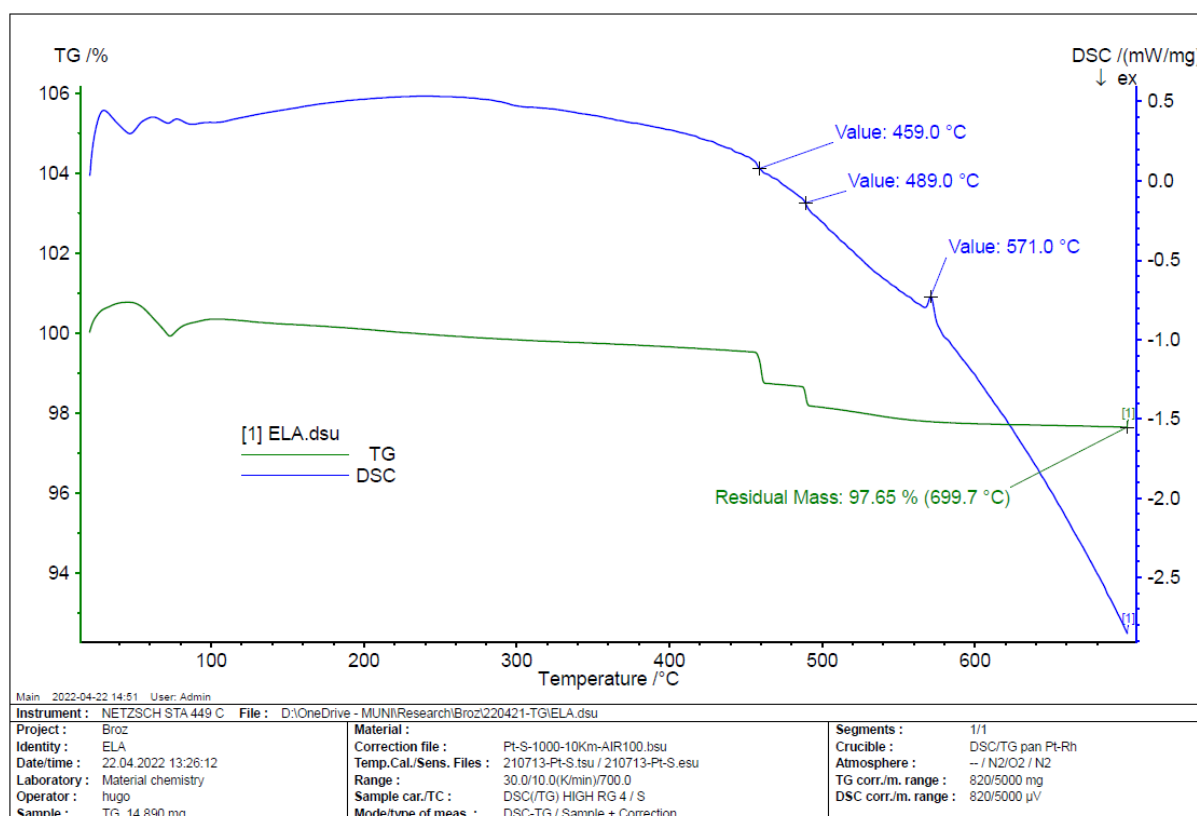


Obr. 35 DSC- a TG-křivka jádrové směsi s pojivem Askocure 388/666.

SIGMACURE 9613/8450

Na DSC-křivce (modrá), na obr. 36, jsou vyznačeny při teplotách 459,0 °C a 489,0 °C dva velmi slabé exotermní píky, při kterých také dochází k hmotnostním úbytkům. Ty jsou viditelné na TG-křivce (zelená). Další malý endotermní pík lze vidět při teplotě 571,0 °C. Ten však není doprovázen žádným rozlišitelným hmotnostním úbytkem.

Na TG-křivce na obr. 36 jsou rozlišitelné celkem 2 malé oblasti termické nestability vzorku. Může se jednat o hmotnostní úbytky způsobené vypařováním některých složek pojiva, ale vzhledem k celkovému hmotnostnímu úbytku 2,35 % (když pojiva je ve směsi 1,2 hm. %) mohlo být měření ovlivněno děním v okolí měřícího přístroje. Zda se tedy opravdu jedná o vypaření nějakých sloučenin není jasné.



Obr. 36 DSC- a TG-křivka jádrové směsi s pojivem Sigmacure 9613/8450.

Vyhodnocení DSC/TG analýz jádrových směsí

Jak již bylo výše několikrát zmíněno, z uvedených TG-křivek není ani u jedné směsi jednoduché určit, zda se opravdu jedná o hmotnostní úbytky spojené s vypařováním složek pojiva. Stejný problém je i u DSC-křivek, kdy nelze přesně určit s čím jsou spojeny endotermické a exotermické děje. Teploty, při kterých jsou určité hmotnostní úbytky zaznamenány nebo píky na DSC-křivce sice teoreticky mohou odpovídat teplotám vypařování některých organických složek systému, ale nelze to tvrdit s jistotou. Tato nejistota může být zapříčiněna příliš malým množstvím pojivových systémů ve směsích, pouze 1,2 hm. %. Výsledky z termogravimetrického měření mohou být také negativně ovlivněny možnými rázy v okolí aparatury (vstup osob do laboratoře nebo jejich pohyb v prostorách laboratoře). Jedná se především o zlomová místa na záznamu hmotnostních úbytků.

Aby bylo možné lépe identifikovat jednotlivé složky odcházející ze systému, byla navržena analýza vzorků prostřednictvím plynového chromatografu spojeného s hmotnostním spektrometrem. Tato metoda umožňuje separaci organických látek chromatografickou kolonou

a srovnání hmotnostních spekter z jednotlivých chromatografických zón se spektry v knihovně NIST. Tím lze s určitou pravděpodobností zjistit o jaké látce se jedná.

V následujících podkapitolách je popsáno měření prostřednictvím GC-MS.

5.3.5 Materiály použité v experimentu GC-MS

K experimentu byly použity jádrové směsi (stejně jako pro DSC/TG analýzu):

- **S1:** Ecocure Blue HE 30/60: 0,6 / 0,6 hm. % + GL27;
- **S2:** Askocure 388/666: 0,6 / 0,6 hm. % + GL27;
- **S3:** Sigmacure 9613/8450: 0,6 / 0,6 hm. % + GL27.

Všechny jádrové směsi byly připraveny přesně dle postupu popsaného v kap. 5.1.2.

K přípravě výluhů z jádrových směsí určených pro GC-MS bylo použito rozpouštědlo THF (tetrahydrofuran).

5.3.6 Příprava vzorků pro GC-MS

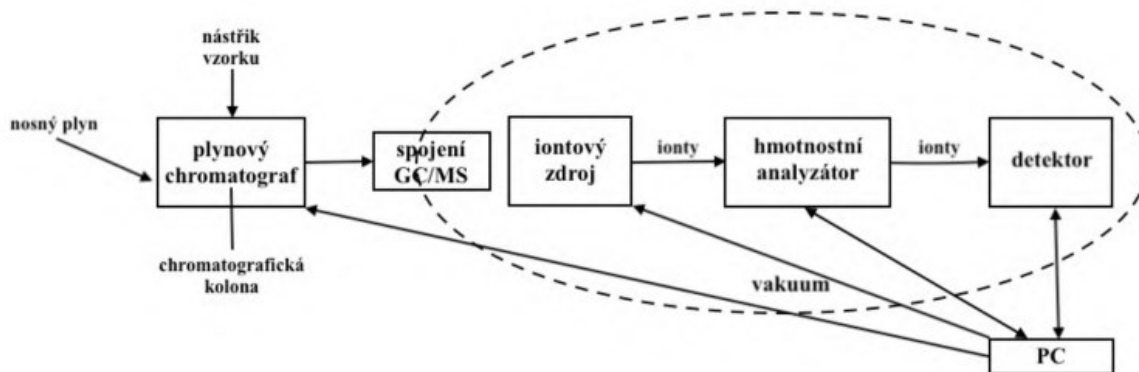
Nejprve byly od každé jádrové směsi naváženy vzorky o hmotnosti přibližně 1 g. Přesné hmotnosti navážených vzorků jsou uvedeny v tab. 25. Každý vzorek jádrové směsi byl rozdispergován ve 2 ml THF (tetrahydrofuran). Tyto směsi byly následně promíchávány na třepačce po dobu 18 h při 240 ot./min. Takto připravený roztok byl odfiltrován od pevných částic na teflonovém stříkačkovém filtru s velikostí pórů 0,22 μm . Takový připravený kapalný vzorek byl podroben GC-MS analýze.

Tab. 25 Hmotnosti vzorků jádrových směsí pro GC-MS.

Jádrová směs	Hmotnost [g]
S1	1,0247
S2	1,0677
S3	1,0745

5.3.7 Metodika měření pomocí GC-MS

Plynová chromatografie i hmotnostní spektrometrie patří mezi separační analytické metody. Měřicí zařízení je tedy složeno z plynového chromatografu (GC) a hmotnostního spektrometru (MS), které jsou spolu propojeny přes tzv. interface, což je v podstatě vyhřívaná trubice vybavená regulátorem teploty. Úlohou plynového chromatografu je rozdělení složek směsi v čase a hmotnostního spektrometru poskytnutí informací o struktuře jednotlivých složek. Tato technika je použitelná pro těkavé analyty. [43]



Obr. 37 Uspořádání GC-MS. [43]

Měření bylo prováděno na plynovém chromatografu Trace GC Ultra od Thermo Scientific spojeným s hmotnostní spektrometrií TSQ Quantum XLS.

Plynový chromatograf byl vybaven kolonou TS-SQC o parametrech:

- délka kolony – 30 m;
- průměr kolony – 0,25 mm;
- tloušťka filmu – 0,25 μm ;
- tlak v koloně – 31,5 kPa;
- nosný plyn – helium (He).

Teplotním režim kolony: z 50 °C, ohřev na 80 °C rychlostí 5 °C/min, ohřev na 120 °C rychlostí 15 °C/min a ohřev na 200 °C rychlostí 35 °C/min, výdrž na teplotě 200 °C po dobu 0,5 min.

Teplota injektoru, teplota v interface a teplota iontového zdroje byla nastavena na 200 °C.

Jako ionizační technika byla použita metoda ionizace nárazem elektronu (electron impact). Ionizační energie elektronů byla 70 eV, což je energie běžně používaná pro ionizaci molekul organických látek.

Kapalný vzorek připravený dle postupu popsaného v kap. 5.3.6 byl pomocí dávkovače přemístěn na nástříkový port. Vzorek byl po nastříknutí do injektoru zplyněn a nosným plynem (He) přiveden do kolony. Na koloně probíhala separace analyzované směsi a v různých časových intervalech byly jednotlivé složky odděleny. Z chromatografické kolony byl nosný plyn s jednotlivými složkami veden do detektoru. Ten v nosném plynu detekuje složky, které jím jsou unášeny. V tomto měření byl detektorem hmotnostní spektrometr.

Jednotlivé, od sebe oddělené složky přecházely postupně přes interface do iontového zdroje hmotnostního spektrometru. Zde došlo k ionizaci molekul elektrony a k urychlení vzniklých iontů do kvadrupólového analyzátoru. V analyzátoru byly při nízkém pracovním tlaku ionty separovány podle jejich efektivních hmotností m/z . Jednotlivé separované ionty byly poté detekovány a výsledné signály v podobě iontových proudů tvořily hmotnostní spektra separovaných látek.

5.3.8 Výsledky měření GC-MS

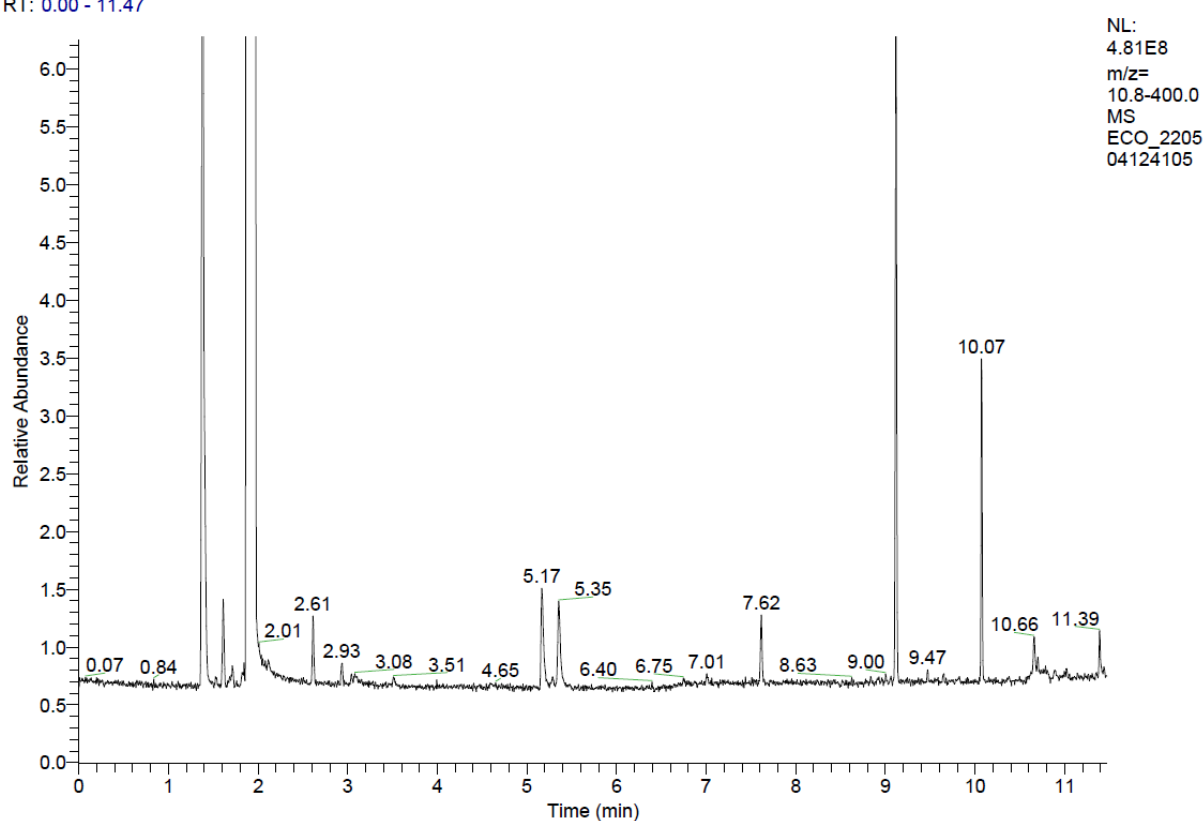
V této kapitole jsou porovnávána hmotnostní spektra z GC-MS s hmotnostními spektry z knihovny NIST a je uvedena míra pravděpodobnosti shody spekter. Takže pravděpodobnost, že se jedná o tu, kterou konkrétní látku. Pro každý pojivový systém je vybráno několik retenčních časů (RT) k hodnocení. V každém RT se uvolňuje jiná látka. Čas, v jakém se daná látka začne uvolňovat je závislý na jejím druhu a podmínkách měření.

ECOCURE BLUE HE 30/60

Na obr. 38 je uveden výstup z GC-MS pro jádrovou směs s Ecocure Blue HE 30/60.

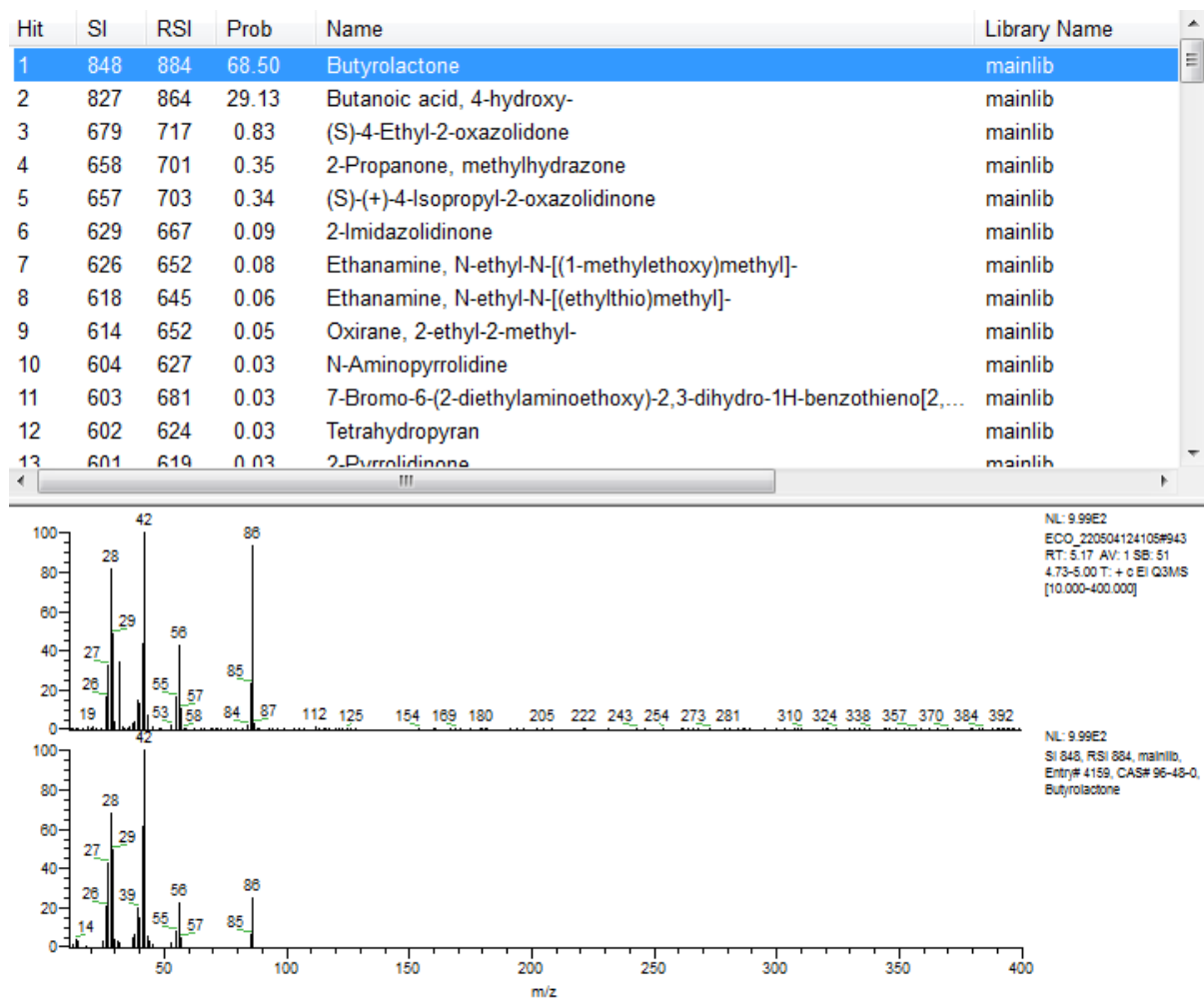
V časech, kdy se uvolňovalo větší množství určitých sloučenin (tyto časy lze v záznamu na obr. 38 vidět jako výrazné vysoké píky) byla spektra těchto látek porovnávána se spektry v knihovně NIST. Na dalších obrázcích jsou vyobrazena srovnání těchto spekter. Na začátku měření až do času RT = 2,01 se jedná pouze o vypařování kyslíku, dusíku a rozpouštědla THF.

RT: 0.00 - 11.47



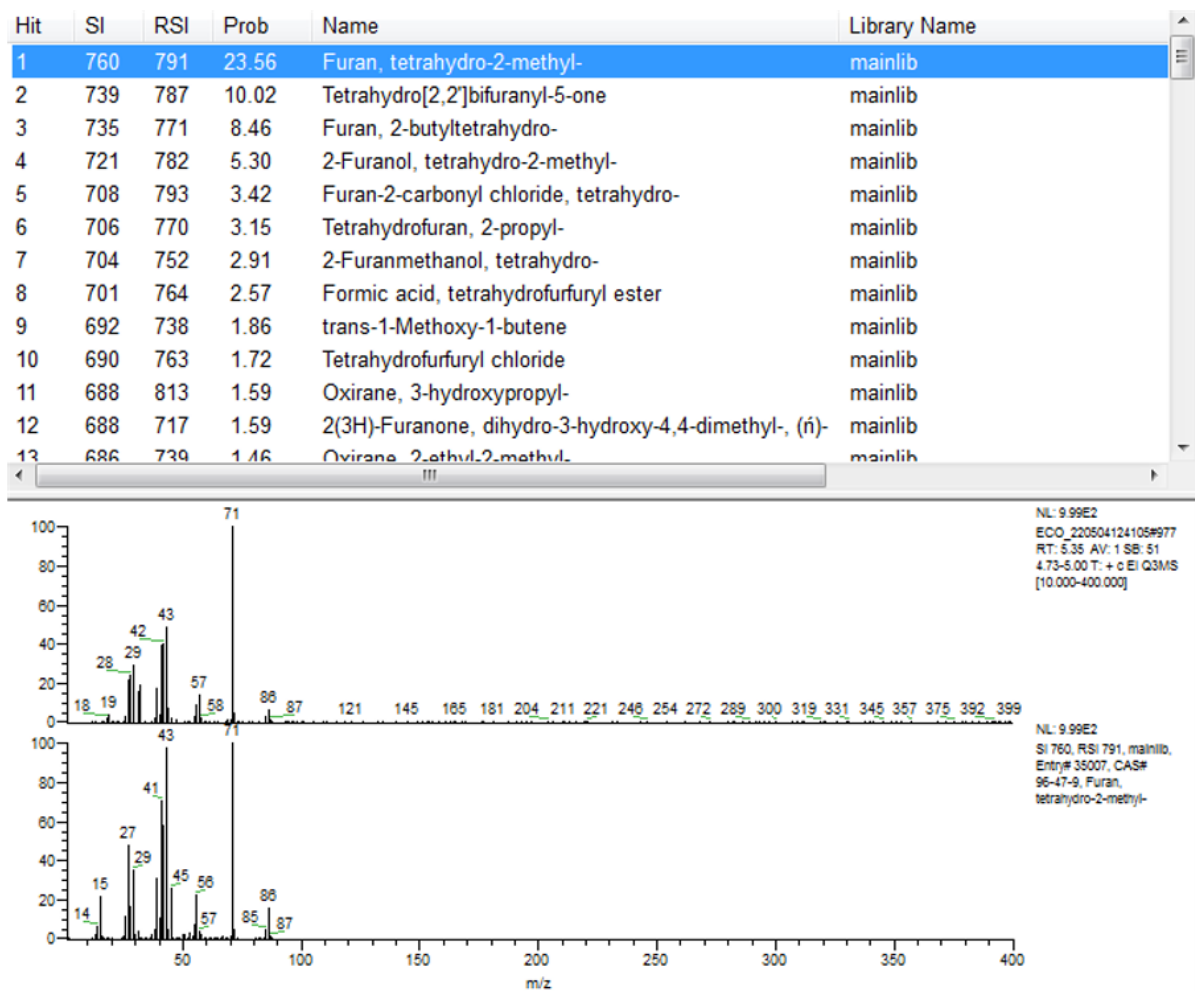
Obr. 38 Záznam z měření GC-MS jádrové směsi s Ecocure Blue HE 30/60.

První porovnání hmotnostních spekter bylo provedeno pro retenční čas RT = 5,17 min. Hmotnostní spektrum z MS je vyobrazeno na obr. 39 uprostřed a pod ním je hmotnostní spektrum vybrané látky z knihovny NIST. Touto sloučeninou s nejvyšší shodou 68,5 % je butyrolakton. Shoda 68,5 % je již v takovém měření významná. Sloučeniny, které jsou uvedeny v horní části obr. 39 jsou nabízené možnosti látek, o které se dle hmotnostního spektra může jednat. Tyto sloučeniny jsou seřazeny dle výše jejich shody s naměřeným spektrem. Míra shody je uvedena ve sloupci 'Prob' a je uvedena v %.



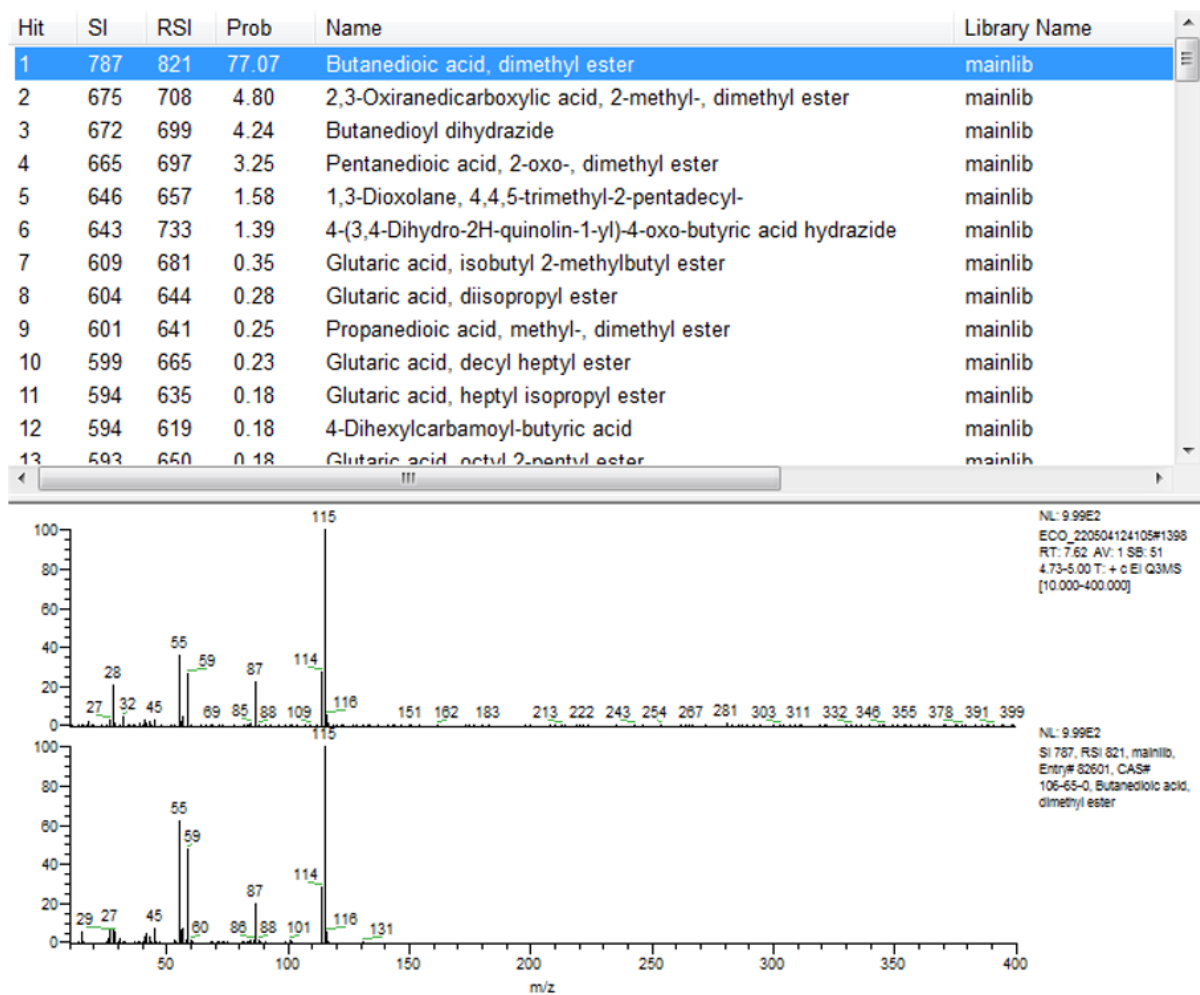
Obr. 39 Ecocure Blue HE 30/60: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 5,17 se spektrem v knihovně NIST.

Další porovnání hmotnostních spekter bylo provedeno pro retenční čas $RT = 5,35$ min. Hmotnostní spektrum z MS je vyobrazeno na obr. 40 uprostřed a pod ním je hmotnostní spektrum vybrané látky z knihovny NIST. Touto sloučeninou s nejvyšší shodou 23,56 % je tetrahydro-2-methyl-furan. Shoda 23,56 % je příliš nízká na to, aby bylo možné tvrdit, že se o tuto látku jedná. V horní části obr. 40 jsou uvedeny nabízené látky, o které by se dle hmotnostního spektra mohlo jednat. Tyto sloučeniny jsou seřazeny dle výše jejich shody s naměřeným spektrem. Míry jejich shody jsou však příliš nízké.



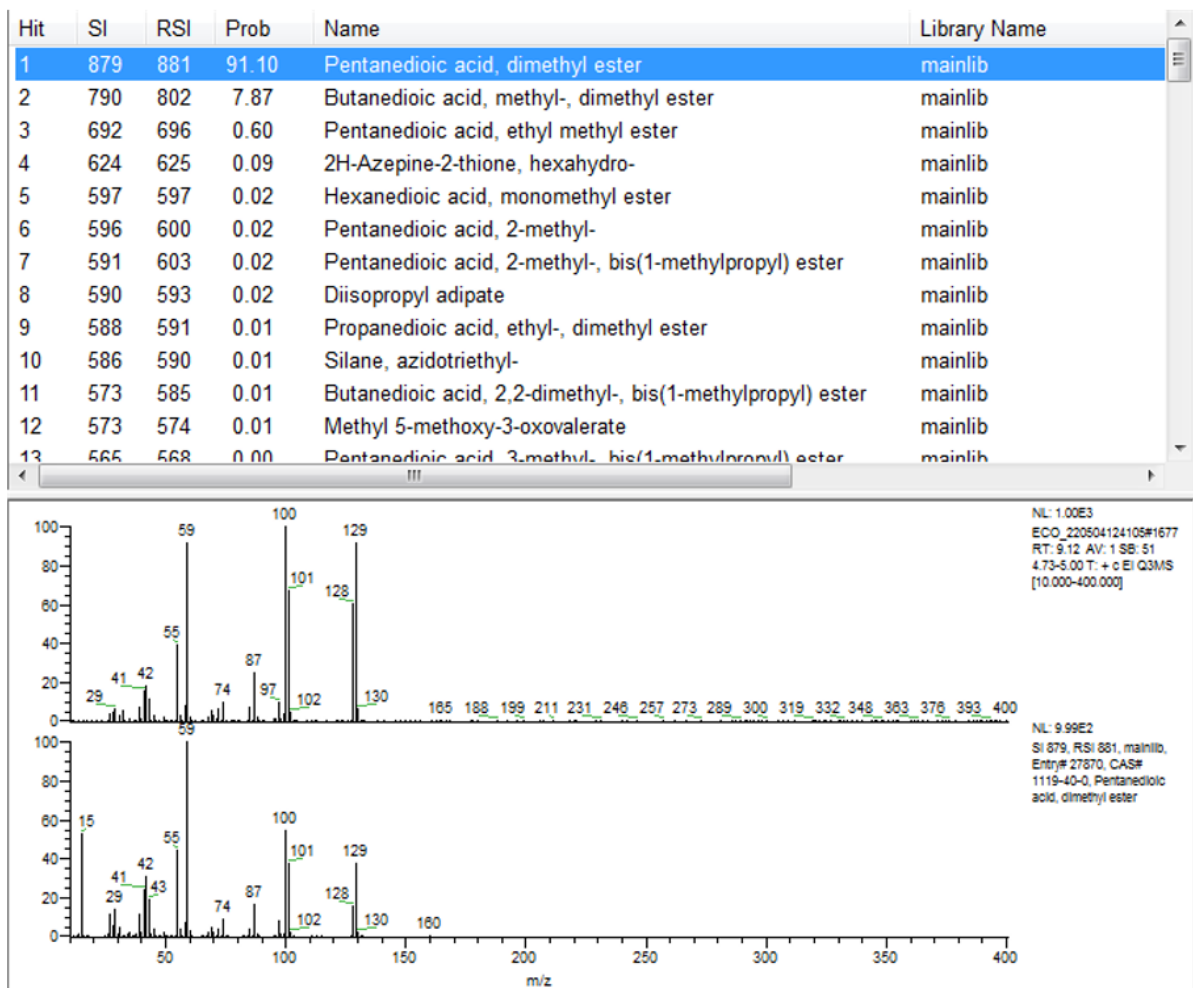
Obr. 40 Ecocure Blue HE 30/60: Porovnání hmotnostního spektra v čase $RT = 5,35$ se spektrem v knihovně NIST.

Následující porovnání hmotnostních spekter bylo provedeno pro retenční čas $RT = 7,62$ min. Hmotnostní spektrum z MS je vyobrazeno na obr. 41 uprostřed. Sloučeninou s nejvyšší shodou 77,07 % je dimethyl ester kyseliny buntandiové. Shoda 77,07 % je již dosti vysoká, takže lze tvrdit, že se o tuto látku jedná. V horní části obr. 41 jsou uvedeny nabízené látky, o které by se dle hmotnostního spektra mohlo jednat, nicméně jejich pravděpodobnosti jsou nízké.



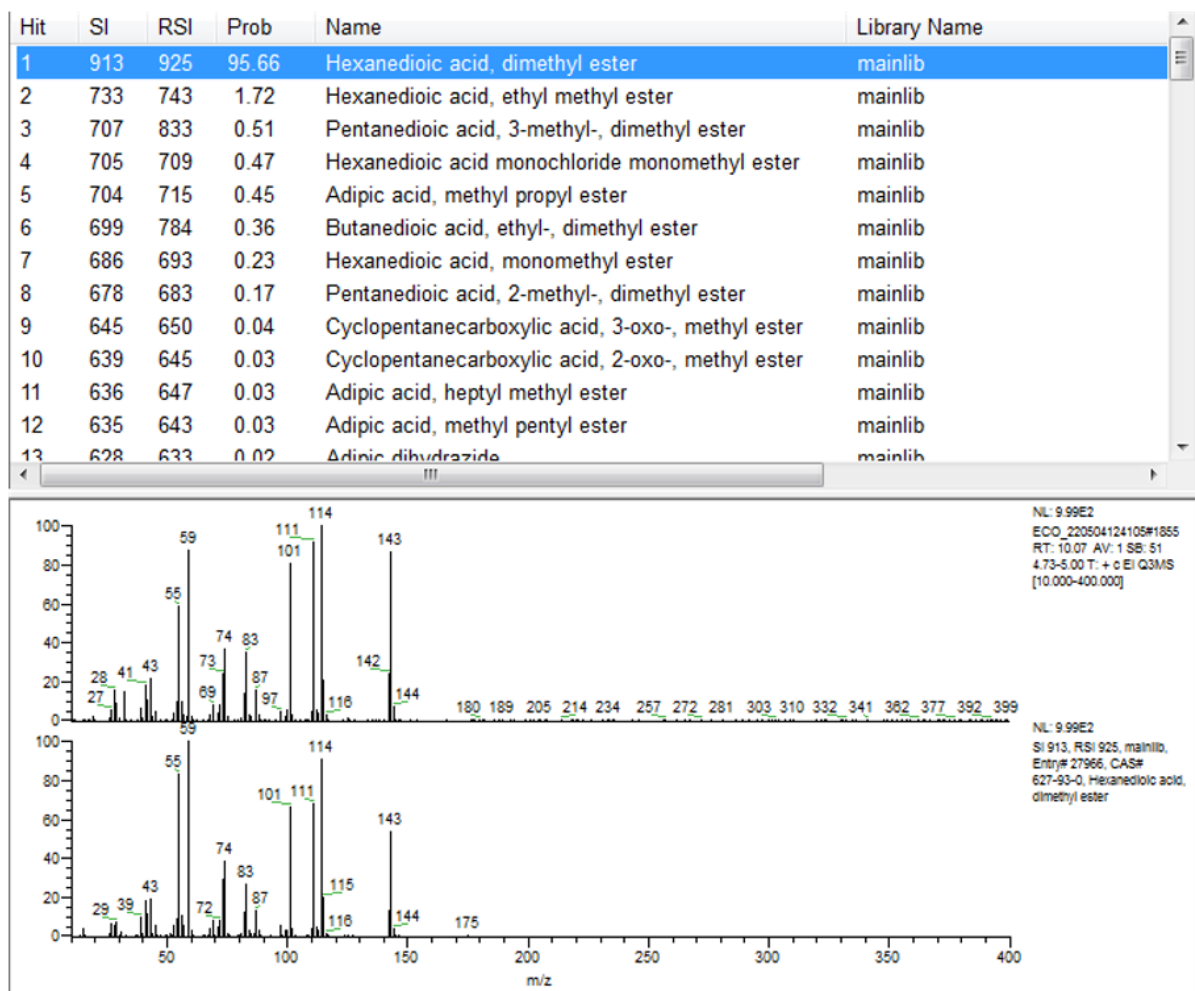
Obr. 41 Ecocure Blue HE 30/60: Porovnání hmotnostního spektra v čase $RT = 7,62$ se spektrem v knihovně NIST.

Další porovnání hmotnostních spekter bylo provedeno pro retenční čas $RT = 9,12$ min. Hmotnostní spektrum z MS je vyobrazeno na obr. 42 uprostřed a pod ním je hmotnostní spektrum vybrané látky z knihovny NIST. Touto sloučeninou s nejvyšší shodou 91,10 % je dimethyl ester kyseliny pentadiové. Zde je opravdu vysoká míra shody 91,10 % se spektrem z knihovny NIST. Lze tedy téměř s jistotou tvrdit, že se v čase $RT = 9,12$ min uvolňovala tato látka. Vzhledem k výši shody spekter přes 90 % jsou shody s ostatními látkami zanedbatelné.



Obr. 42 Ecocure Blue HE 30/60: Porovnání hmotnostního spektra v čase $RT = 9,12$ se spektrem v knihovně NIST.

Poslední porovnání hmotnostních spekter bylo provedeno pro retenční čas $RT = 10,07$ min. Hmotnostní spektrum z MS je vyobrazeno na obr. 43 uprostřed a pod ním je hmotnostní spektrum vybrané látky z knihovny NIST. Touto sloučeninou s nejvyšší shodou 95,66 % je dimethyl ester kyseliny hexandiové, tedy kyselina adipová. Zde je nejvyšší míra shody 95,66 % se spektrem z knihovny NIST. Lze tedy téměř s jistotou tvrdit, že se jedná o kyselinu adipovou. Vzhledem k výši shody spekter přes 90 % jsou shody s ostatními látkami zanedbatelné.



Obr. 43 Ecocure Blue HE 30/60: Porovnání hmotnostního spektra v čase $RT = 10,07$ se spektrem v knihovně NIST.

Shrnutí GC-MS měření jádrové směsi s Ecocure Blue HE 30/60

V tab. 26 jsou uvedeny látky, které byly v hmotnostním spektrometru detekovány spolu s jejich retenčními časy a mírou shody s některým spektrem z knihovny NIST.

Tab. 26 Seznam látek detekovaných pomocí MS ve vybraných retenčních časech ze směsi s Ecocure Blue HE 30/60

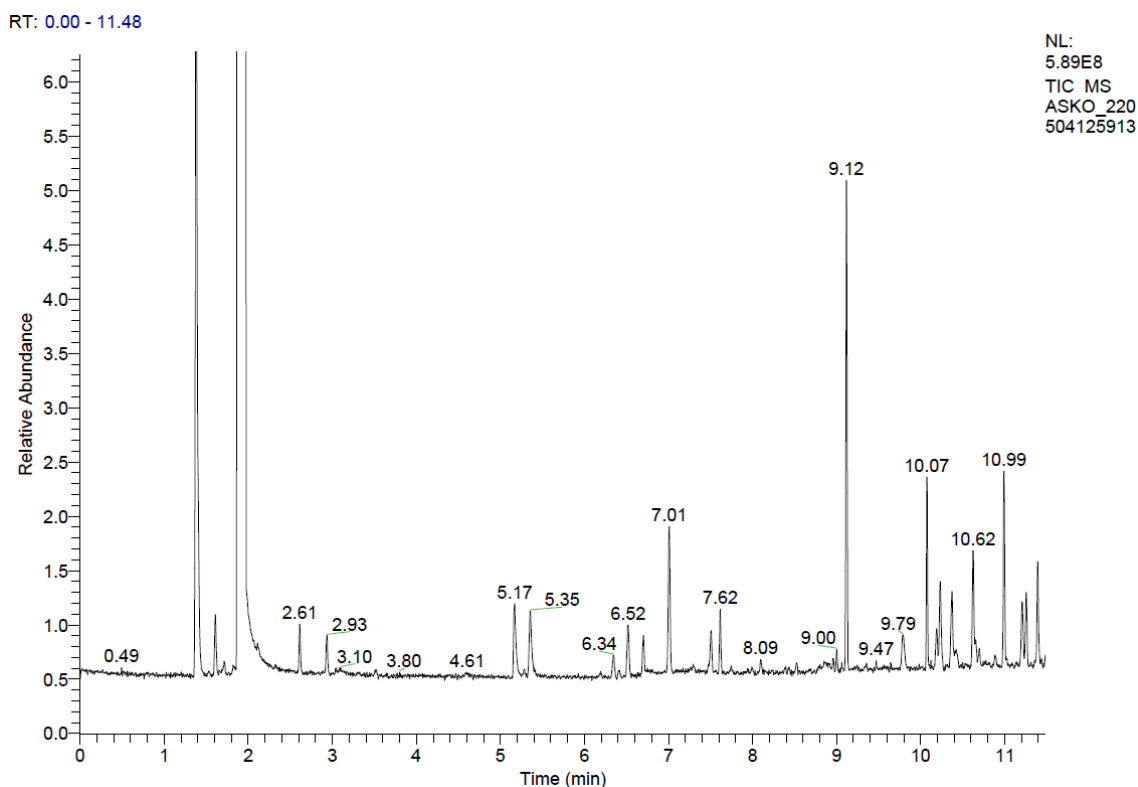
Retenční čas (RT) [min]	Název látky	Shoda s knihovnou NIST
5,17	Butyrolakton	68,50 %
5,35	Tetrahydro-2-methyl-furan	23,56 %
7,62	Dimethylester kyseliny butandiové	77,07 %
9,12	Dimethylester kyseliny pentadiové	91,10 %
10,07	Dimethylester kyseliny hexandiové	95,66 %

Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že látky butyrolakton, dimethylester kyseliny butandiové, pentadiové a hexandiové s velkou pravděpodobností byly přítomny. Žádná z těchto látek není pro lidský organismus toxická. Mohou však vyvolat podráždění kůže, očí případně ospalost či závratě. K těmto nežádoucím účinkům dochází při vysokých koncentracích těchto látek v ovzduší a dlouhodobému vystavení organismu těmto látkám. [44; 45; 46; 47]

ASKOCURE 388/666

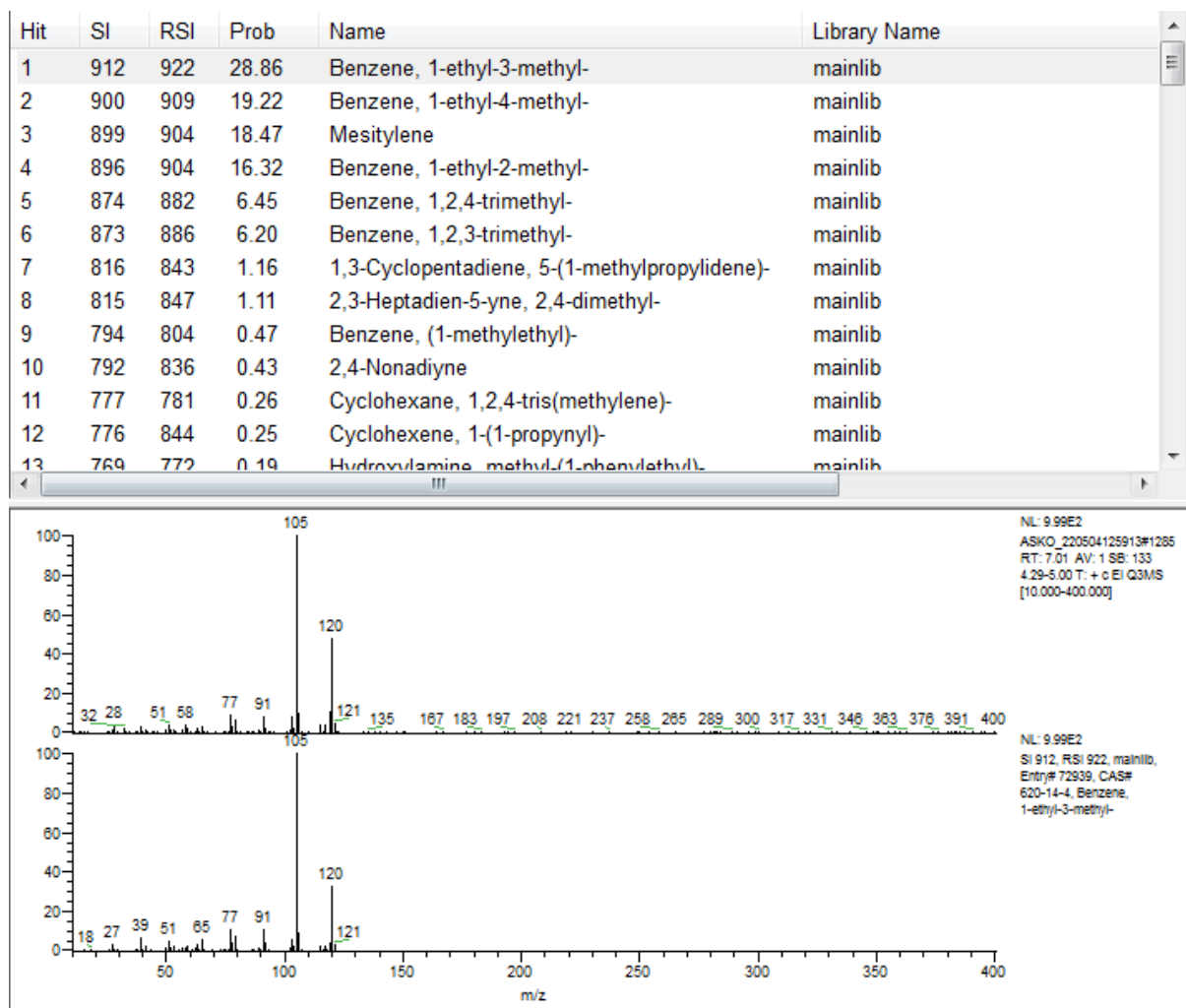
Na obr. 44 je uveden výstup z GC-MS pro jádrovou směs s Askocure 388/666.

V časech, kdy se uvolňovalo větší množství určitých sloučenin (tyto časy lze v záznamu na obr. 44 vidět jako výrazné vysoké píky) byla spektra těchto látek porovnána se spektry v knihovně NIST. Na dalších obrázcích jsou vyobrazena srovnání těchto spekter. Na začátku měření až do času RT = 2,01 se jedná pouze o vypařování kyslíku, dusíku a rozpouštědla THF.



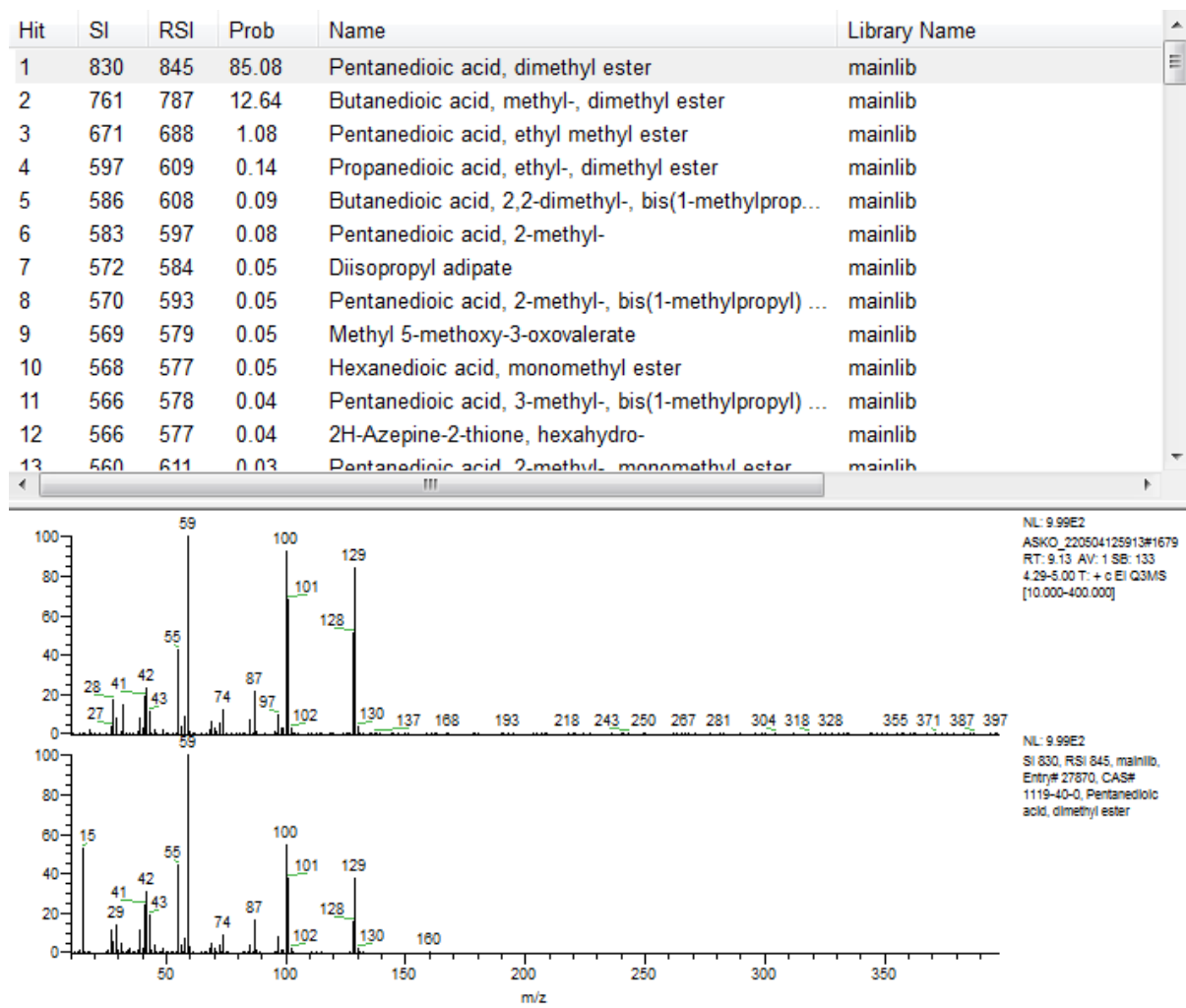
Obr. 44 Záznam z měření GC-MS jádrové směsi s Askocure 388/666.

Jako první byl k porovnání hmotnostních spekter vybrán retenční čas $RT = 7,01$. Zobrazení vybraného hmotnostního spektra z MS porovnaného se spektry v knihovně NIST je na obr. 45. Uprostřed je zobrazeno vybrané spektrum z měření GC-MS. Pod ním je hmotnostní spektrum vybrané programem z knihovny NIST, které má s tím naměřeným nejvyšší shodu. Zde byla navrhována látka 1-ethyl-3-methyl-benzen s mírou shody 28,86 %. Tato míra shody není dostatečně vysoká, aby bylo možné tvrdit, že se o tuto látku opravdu jedná.



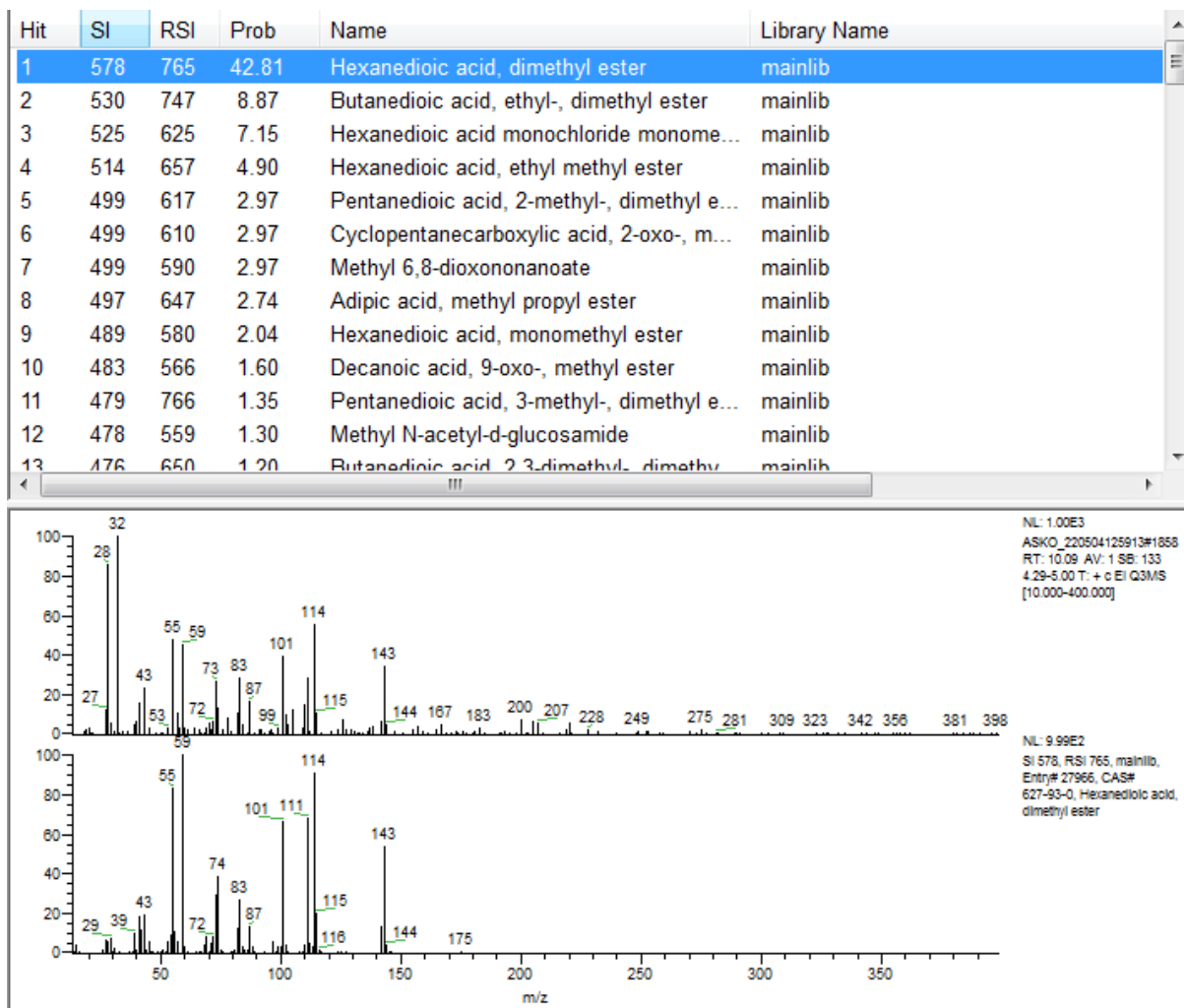
Obr. 45 Askocure 388/666: Porovnání hmotnostního spektra v čase $RT = 7,01$ se spektrem v knihovně NIST.

Na obr. 46 je další srovnání hmotnostních spekter pro retenční čas RT = 9,13. Uprostřed je opět zobrazeno vybrané spektrum z měření GC-MS. Pod ním je hmotnostní spektrum vybrané programem z knihovny NIST, které má s tím naměřeným nejvyšší shodu. Navrhovanou látkou je nyní dimethyl ester kyseliny pentadiové s mírou shody 85,08 %. Na základě výše této shody lze tvrdit, že tato látka byla opravdu ze systému uvolňována.



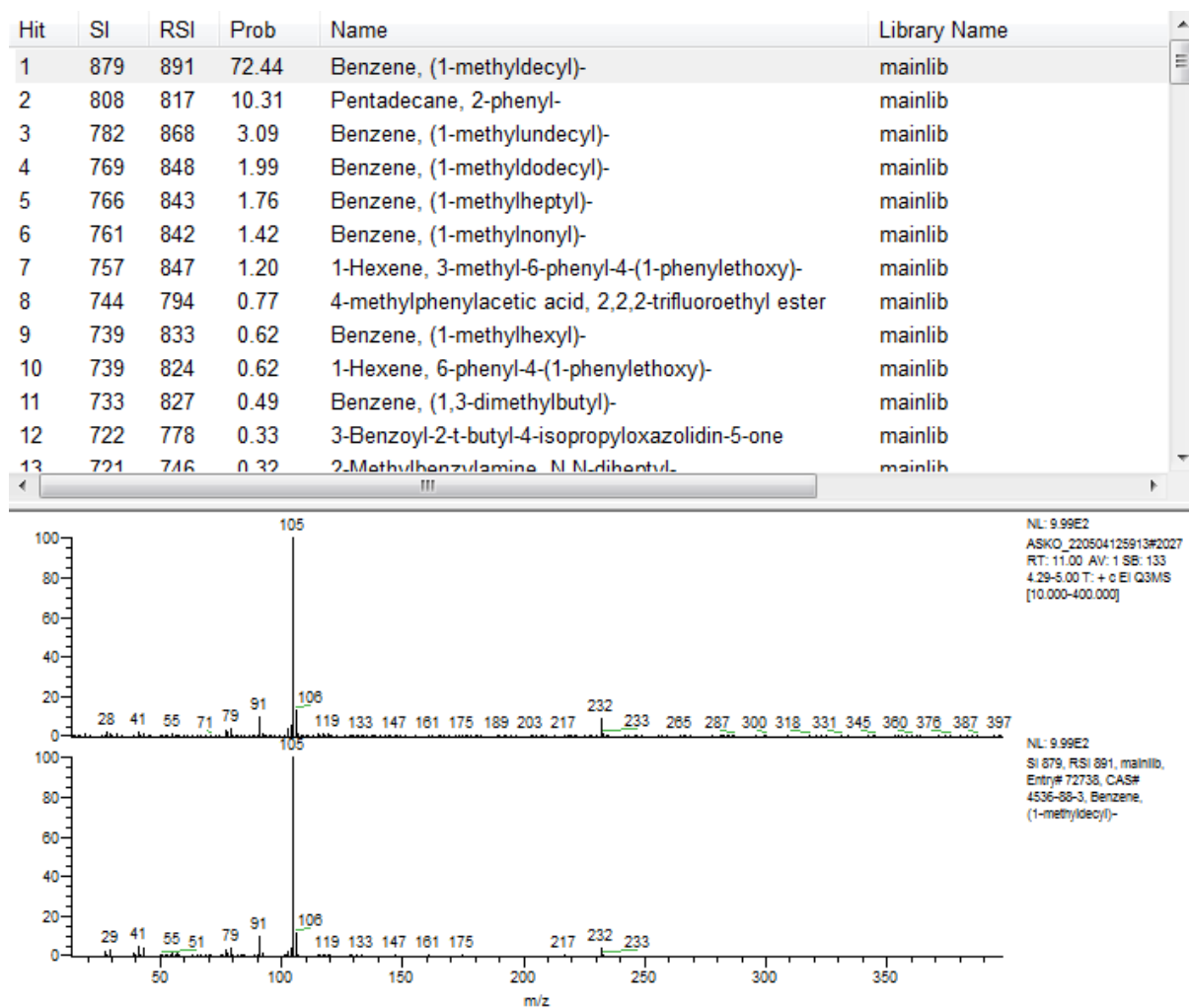
Obr. 46 Askocure 388/666: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 9,13 se spektrem v knihovně NIST.

Další spektrum k porovnání bylo vybráno v retenčním čase RT = 10,09. Toto spektrum je zobrazeno na obr. 47 uprostřed. Pod ním je hmotnostní spektrum vybrané programem z knihovny NIST, které má s tím naměřeným nejvyšší shodu. Nejvyšší shodu zde má spektrum dimethyl esteru kyseliny adipové. Pravděpodobnost, že se jedná o tuto látku je 42,81 %. Tato míra shody není dostatečná, aby bylo možné tvrdit, že se o tuto látku opravdu jedná.



Obr. 47 Askocure 388/666: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 10,09 se spektrem v knihovně NIST.

Posledním vybraným retenčním časem k hodnocení hmotnostního spektra je $RT = 11,0$. Na následujícím obr. 48 je vidět toto spektrum uprostřed. Pod ním je hmotnostní spektrum vybrané programem z knihovny NIST, které má s tím naměřeným nejvyšší shodu. Jako látka s nejvíce podobným hmotnostním spektrem byl vybrán (1-methyldecyl)-benzen. Míra shody spekter je v tomto případě 72,44 %, což je dostatečné k tomu tvrdit, že tato látka se ze systému opravdu uvolňovala.



Obr. 48 Askocure 388/666: Porovnání hmotnostního spektra v čase $RT = 11,0$ se spektrem v knihovně NIST.

Shrnutí GC-MS měření jádrové směsi s Askocure 388/666

V tab. 27 jsou uvedeny látky, které byly v hmotnostním spektrometru detekovány spolu s jejich retenčními časy a mírou jejich shody s knihovnou NIST.

Tab. 27 Seznam látek detekovaných pomocí MS ve vybraných retenčních časech ze směsi s Askocure 388/666.

Retenční čas (RT) [min]	Název látky	Shoda s knihovnou NIST
7,01	1-ethyl-3-methyl-benzen	28,86 %
9,13	Dimethyl ester kyseliny pentadiové	85,08 %
10,09	Dimethyl ester kyseliny hexandiové	42,81 %
11,0	(1-methyldecyl)-benzen	72,44 %

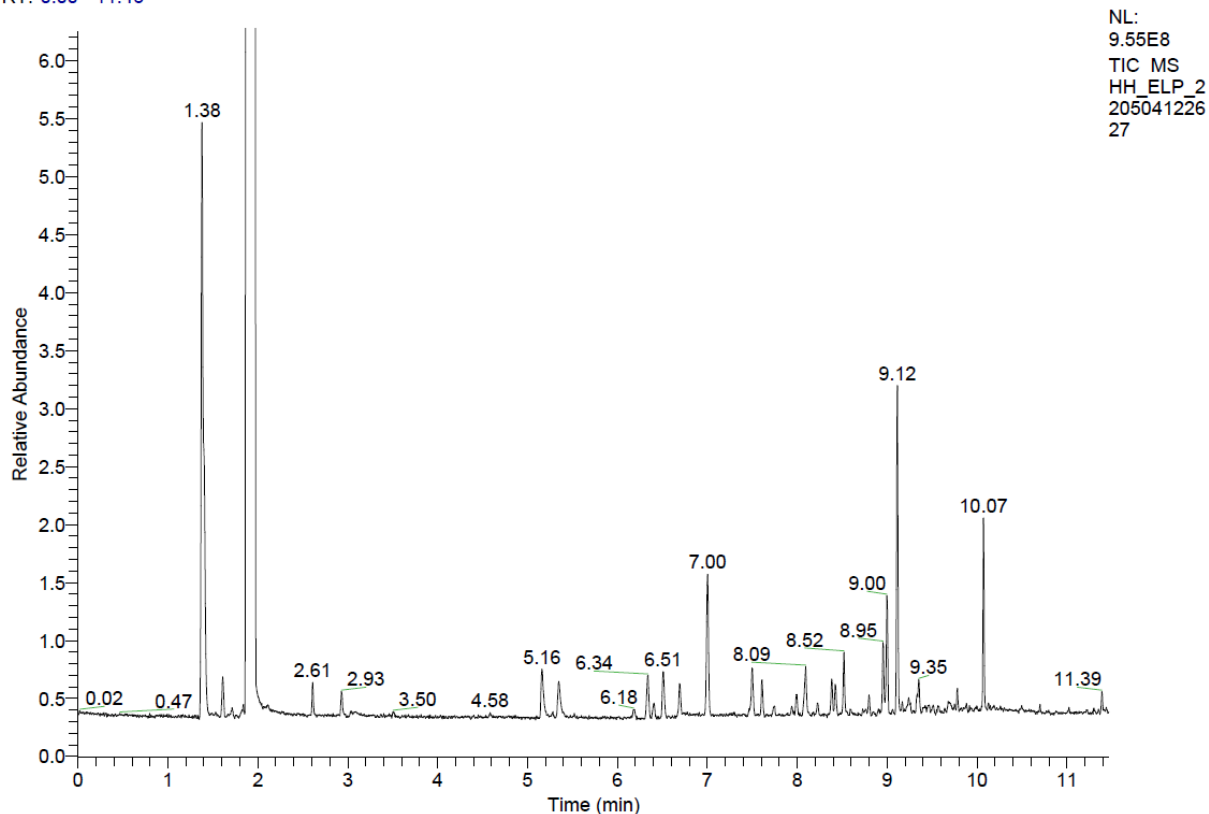
Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že ve vzorcích byly přítomny látky dimethyl ester kyseliny pentadiové a (1-methyldecyl)-benzen. Dimethyl ester kyseliny pentadiové může být škodlivý při vdechnutí, požití anebo adsorpci pokožkou. Může způsobovat podráždění. [46]

SIGMACURE 9613/8450

Na obr. 49 je uveden výstup z GC-MS pro jádrovou směs se Sigmacure 9613/8450.

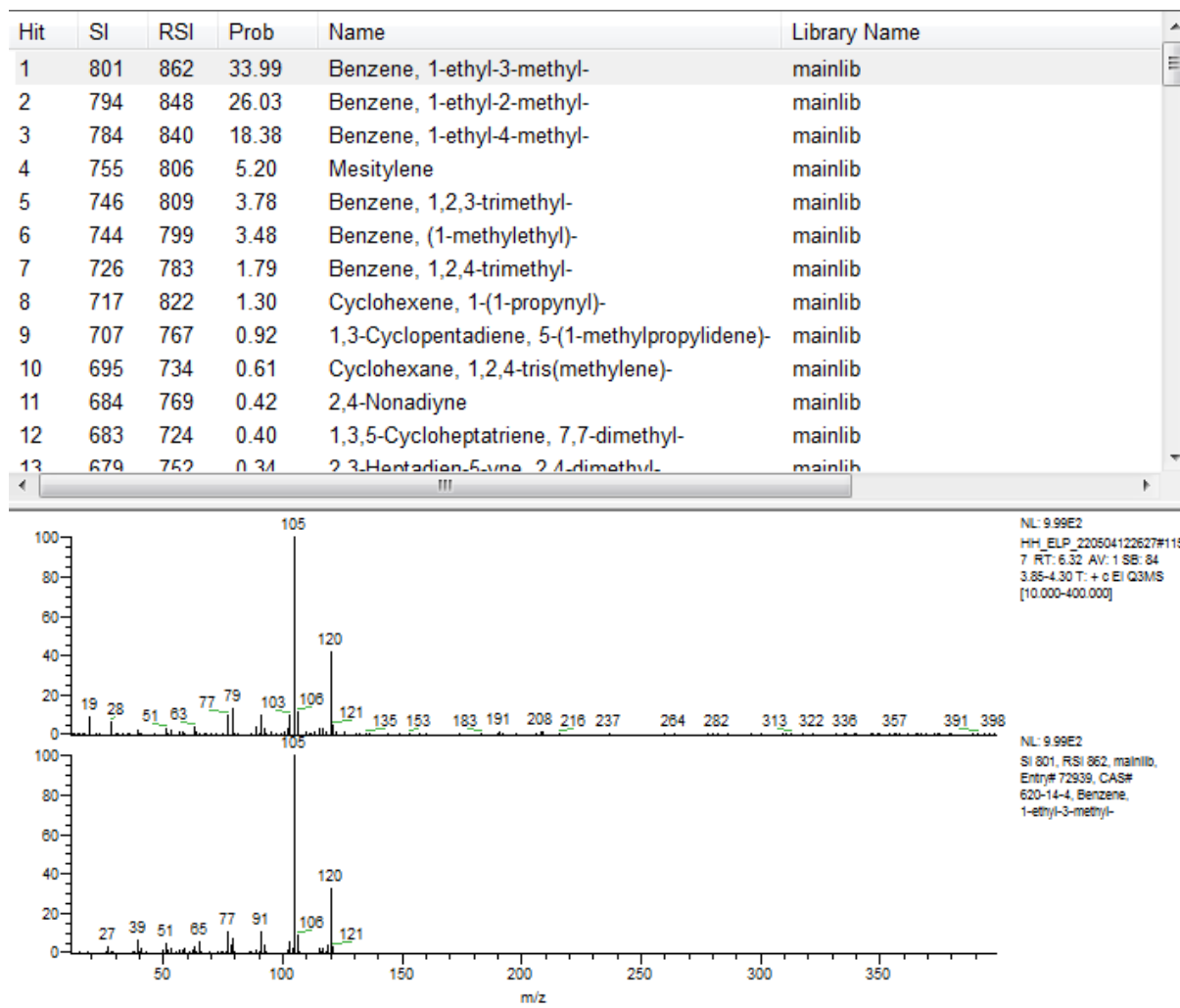
V časech, kdy se uvolňovalo větší množství určitých sloučenin (tyto časy lze v záznamu na obr. 49 vidět jako výrazné vysoké píky) byla spektra těchto látek porovnávána se spektry v knihovně NIST. Na dalších obrázcích jsou vyobrazena srovnání těchto spekter. Na začátku měření až do času RT = 2,01 se jedná pouze o vypařování kyslíku, dusíku a rozpouštědla THF.

RT: 0.00 - 11.46



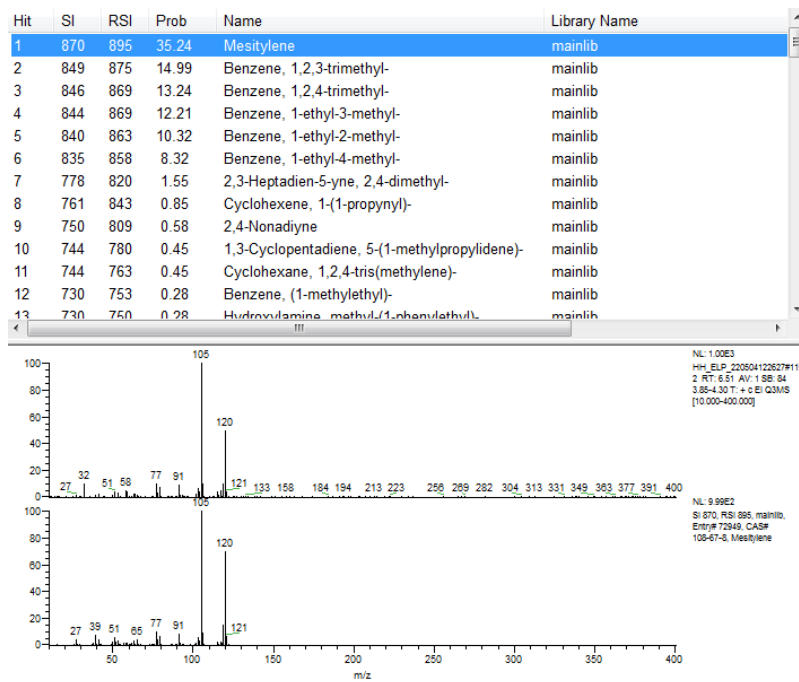
Obr. 49 Záznam z měření GC-MS jádrové směsi s Sigmacure 9613/8450.

Níže zobrazené srovnání spekter, obr.50, je uvedeno pro retenční čas RT = 6,32. Uprostřed je vykresleno vybrané spektrum z měření GC-MS. Pod ním je hmotnostní spektrum vybrané programem z knihovny NIST, které má s tím naměřeným nejvyšší shodu. Touto látkou je zde 1-ethyl-3-methyl-benzen s mírou shody 33,99 %. Tato míra shody není dostatečně vysoká, aby bylo možné tvrdit, že se o tuto látku opravdu jedná.

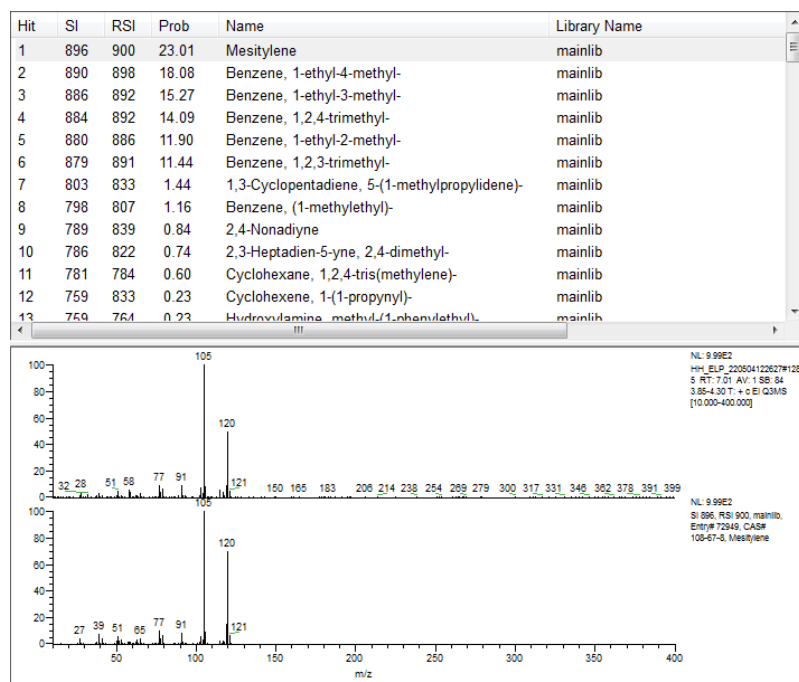


Obr. 50 Sigmacure 9613/8450: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 6,32 se spektrem v knihovně NIST.

Další byla zkoumána spektra látek uvolňujících se ve dvou retenčních časech a to RT = 6,51 a RT = 7,01. Tato dvě spektra jsou zobrazena na obr. 51 a obr. 52. Obě tato naměřená spektra při porovnání s knihovnou NIST vykazují nejvyšší míru shody se stejným hmotnostním spektrem, pro látku mesitylen. Obě tyto míry shody jsou sice nízké, pouze 35,24 % (RT = 6,51) a 23,01 % (RT = 7,01), ale níže v seznamech lze vidět výpis i jiných aromatických uhlovodíků, které s určitou pravděpodobností mohly být přítomny. Lze proto uvažovat, že v těchto časech mohlo opravdu docházet k uvolňování aromatických uhlovodíků.

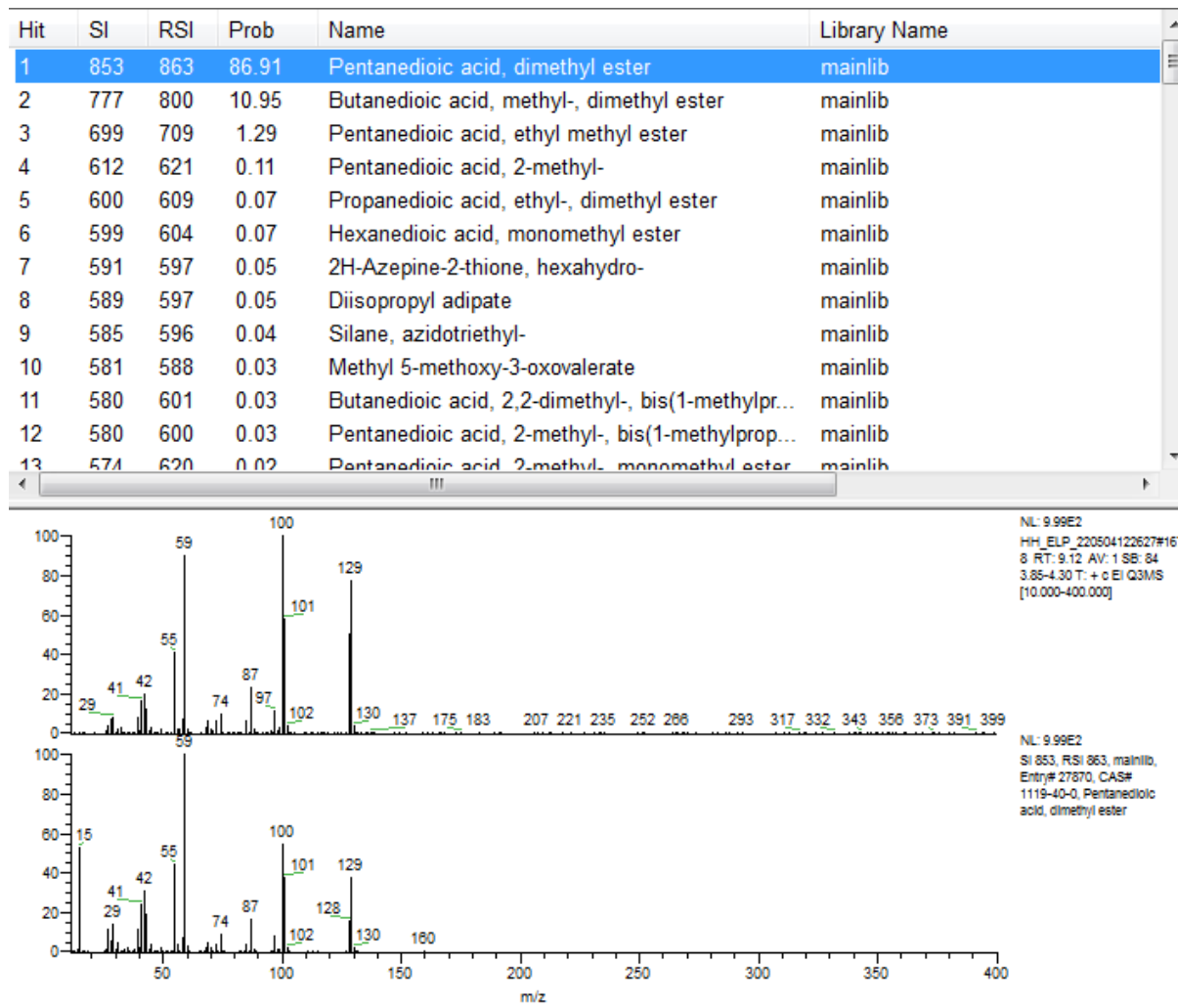


Obr. 51 Sigmacure 9613/8450: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 6,51 se spektrem v knihovně NIST.



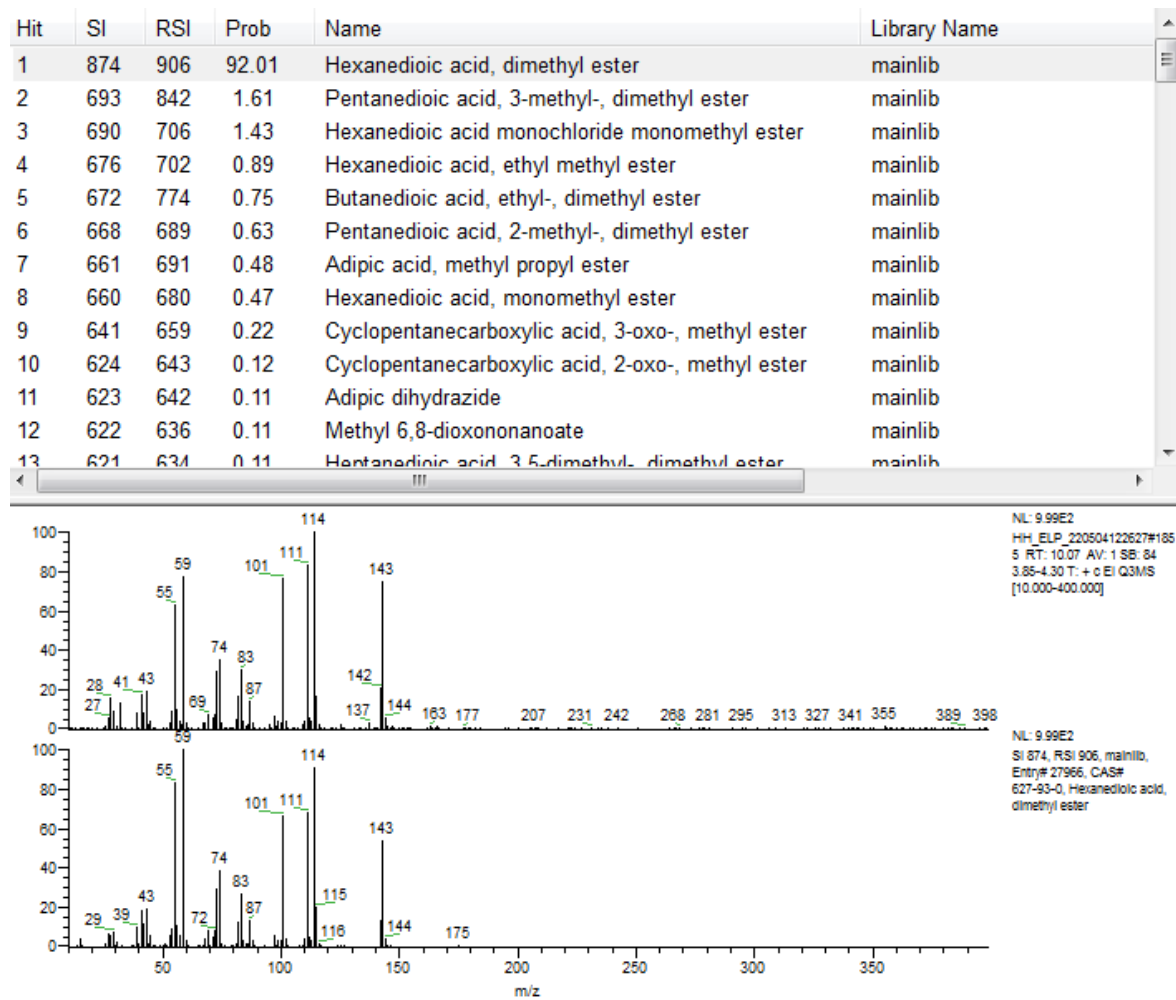
Obr. 52 Sigmacure 9613/8450: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 7,01 se spektrem v knihovně NIST.

Následující obrázek 53 ukazuje porovnání hmotnostního spektra v retenčním čase RT = 9,12. Při porovnání tohoto hmotnostního spektra se spektry v knihovně NIST je nejvyšší míra shody pro látku dimethyl ester kyseliny pentadiové. Tato shoda je vysoká, 86,91 % a proto lze tvrdit, že tato látka byla opravdu přítomna a uvolňovala se. Tato látka byla již zaznamenána, s vysokou mírou shody i u obou předchozích pojivových systémů.



Obr. 53 Sigmacure 9613/8450: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 9,12 se spektrem v knihovně NIST.

Poslední analyzované hmotnostní spektrum bylo v retenčním čase RT = 10,07. Porovnání tohoto hmotnostního spektra se spektry v knihovně NIST je zobrazeno na obr. 54. Z tabulky v horní části obrázku lze vyčíst, že látkou s nejvyšší mírou shody je dimethyl ester kyseliny hexandiové. Shoda těchto hmotnostních spekter je 92,01 %, takže téměř s jistotou lze tvrdit, že tato látka byla přítomna. Navíc byla sledována už i u předchozích dvou poživových systémů.



Obr. 54 Sigmacure 9613/8450: Porovnání hmotnostního spektra v čase RT = 10,07 se spektrem v knihovně NIST.

Shrnutí GC-MS měření jádrové směsi se Sigmacure 9613/8450

V tab. 28 jsou uvedeny látky, které byly v hmotnostním spektrometru detekovány spolu s jejich retenčními časy a mírou jejich shody s knihovnou NIST.

Tab. 28 Seznam látek detekovaných pomocí MS ve vybraných retenčních časech ze směsi se Sigmacure 9613/8450.

Retenční čas (RT) [min]	Název látky	Shoda s knihovnou NIST
6,32	1-ethyl-3-methyl-benzen	33,99 %
6,51	Mesitylen	35,24 %
7,01	Mesitylen	23,01 %
9,12	Dimethyl ester kyseliny pentadiové	86,91 %
10,07	Dimethyl ester kyseliny hexandiové	92,01 %

Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že ve vzorcích byly přítomny látky dimethyl ester kyseliny pentadiové (glutarové) a dimethylester kyseliny hexandiové (adipové). Dimethyl ester kyseliny pentadiové může být škodlivý při vdechnutí, požití anebo adsorpci pokožkou. Může způsobovat podráždění. Dimethylester kyseliny hexandiové způsobuje vážné podráždění očí. [46; 47]

Závěr z experimentu III

Z prvních provedených měření jádrových směsí prostřednictvím DSC/TG analýz byly zjištěny pouze teploty, při kterých docházelo k určitým endotermickým nebo exotermickým dějům. Ty mohly být doprovázeny minimálními hmotnostními úbytky. Nelze však tvrdit, že se jednalo o hmotnostní úbytky přímo spojené s vypařováním složek pojiva. Měření mohlo být negativně ovlivněno děním v laboratoři, o čemž, dle zkušených pracovníků laboratoře, svědčí ostré lomy na TG-křivkách.

Z GC-MS analýzy již byla možná identifikace jednotlivých látek obsažených ve výluzích připravených z jádrových směsí.

U pojivového systému Askocure 388/666 a Sigmacure 9613/8450 byly v některých retenčních časech detekovány aromatické uhlovodíky. Nicméně jejich míry shod hmotnostních spekter se spektry z knihovny NIST byly příliš nízké na to, aby bylo možné tvrdit, že se o tyto látky opravdu jednalo. U pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 nebyly v žádném retenčním čase detekovány jakékoliv aromatické uhliky. Ani v jednom z pojivových systémů nebyla zaznamenána přítomnost látek toxických pro lidský organismus. S vysokou pravděpodobností byla detekována přítomnost pouze látek, které mohou dráždit sliznice případně kůže.

Předpokladem pro tuto analýzu bylo, že by mohla být zaznamenána i přítomnost látek BTEX. U žádného pojivového systému se však jejich přítomnost neprokázala. Jelikož pojivové systémy Askocure 388/666 a Sigmacure 9613/8450 jsou aromatické, předpokládalo se, že sloučeniny BTEX v určitém množství přítomny budou. Důvodem, proč tyto látky nebyly detekovány může být nedostatečná příprava vzorku, kdy nemuselo dojít k úplnému uvolnění všech látek. Jelikož plynová chromatografie je velmi spolehlivým nástrojem pro zjišťování přítomnosti složek systému, je nedostatečná příprava vzorku nejvíce pravděpodobnou příčinou. V případě dalšího zkoumání přítomnosti látek v pojivových systémech pomocí GC-MS, bylo navrženo:

- použití i jiného rozpouštědla pro přípravu výluhu;
- delší doba přípravy výluhu;
- při přípravě výluhu vzorek zahřívát (zahříváním by mohlo dojít k uvolnění více sloučenin, i těch pevně vázaných v systému).

ZÁVĚR

Diplomová práce je zaměřena na technologii výroby jader cold-box, která je ve slévárnách dnes velmi rozšířena. Největší uplatnění nachází ve slévárnách pro automobilní průmysl, kterou je i MAT Foundries Europe. Právě z této firmy a její neustálé snahy o maximální zdokonalení výrobního procesu a snížení výrobních nákladů vzešel návrh na toto téma diplomové práce. Ta popisuje technologii výroby jader cold-box a nastiňuje další směr jejího vývoje. Navíc je v práci kapitola týkající se emisních látek z formovacích směsí. Doplněna je i o krátký výklad ohledně ukládání odpadní formovací směsi na skládky nebo možnosti jejího využití z hlediska legislativy. V práci byly popsány celkem tři experimenty, ze kterých plyne několik závěrů.

Ze všech ověřovaných jádrových směsí v experimentu I nejlépe splnila veškeré požadavky směs z ostřiva GL27 a pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 s dávkováním 0,5 hm. % od obou složek. Tato směs dosahuje požadovaných pevností ve všech stanovených časech pro měření její pevnosti v ohybu. Zároveň díky sníženému dávkování pojivového systému z původních 0,6 hm. % od obou složek na 0,5 hm. % každé složky budou sníženy i náklady na tuto směs. Ostatní zkoušené jádrové směsi, při snížených dávkováních 0,5 hm. % obou složek a dalších nižších, nevyhověly zejména kvůli nízké okamžité pevnosti.

Jemnější ostřivo GL21, které bylo také použito pro přípravu jádrových směsí nepůsobilo při výrobě zkušebních trámeček žádné problémy. Proto je hodnoceno sice jako vhodné pro výrobu jader, nicméně díky vysokému obsahu jemných podílů pod 0,125 mm byla prokázána vyšší spotřeba pojiva pro dosažení pevnostních kritérií.

Ve druhém experimentu byl hodnocen vliv vodního nátěru na pevnost v ohybu 6 jádrových směsí, které plně vyhověly pevnostním podmínkám v experimentu I. Zde vyhověly pevnostním kritériím všechny zkoušené jádrové směsi. Nejmenší pokles konečných i pevností po 1 h jak při schnutí nátěru na vzduchu, tak při jeho sušení v sušičce, byl zaznamenán u směsí s pojivy Askocure 388/666 a Ecocure Blue HE 30/60. Vzhledem ke snaze o maximální snížení nákladů na jádrovou směs nejlépe vyhovuje směs z ostřiva GL27 a pojivovým systémem Ecocure Blue HE 30/60 s dávkováním 0,5 hm. % od obou složek.

V experimentu III byly jádrové směsi podrobeny DSC/TG analýze a měření škodlivin prostřednictvím plynového chromatografu spojeného s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Výsledky z DSC/TG analýzy nejsou nijak prokazatelné ve smyslu, zda zaznamenané exotermické a endotermické reakce jsou spojeny s vypařováním složek systému nebo ne. Pravděpodobným důvodem tohoto nepříliš úspěšného měření může být příliš nízký obsah pojivového systému v jádrové směsi. Výsledky z GC-MS jsou již příznivější, jednotlivé látky odcházející ze systému byly separovány a byla provedena jejich identifikace. V žádném pojivovém systému však nebyly detekovány škodliviny BTEX, jejichž přítomnost byla očekávána. U pojivového systému Ecocure Blue HE 30/60 navíc nebyla v žádném retenčním čase prokázána přítomnost aromatických uhlovodíků. Ty byly zaznamenány v pojivových systémech Askocure 388/666 a Sigmacure 9613/8450. Míra shody hmotnostních spekter sice byla nízká, nicméně u pojiva Ecocure Blue HE 30/60 nebyla žádná shoda s jakýmkoliv aromatickým uhlovodíkem.

Jelikož v experimentu III nebylo dosaženo očekávaných výsledků, dává to prostor pro další práci v této oblasti. V případě dalšího použití plynového chromatografu s hmotnostní spektrometrií pro analýzu škodlivin v pojivových systémech byly již doporučení pro měření zmíněny v závěru z experimentu III.

Na základě provedených experimentů a požadavků slévárny MAT Foundries Europe má být vybrána jedna jádrová směs, vhodná k zavedení do výroby. Touto směsí, která vyhověla všem pevnostním kritériím v experimentu I, dobře odolala působení vodního nátěru na její povrch

a zároveň prostřednictvím GC-MS nebyla prokázána přítomnost toxických látek nebo aromatických uhlovodíků je GL27 + Ecocure Blue HE 30/60 s dávkováním obou složek 0,5 hm. %. Snížením dávkování pojivového systému z 0,6 hm. % obou složek na 0,5 hm. % dojde i k úspoře nákladů na jádrovou směs. Snížení obsahu pojivového systému sice není příliš vysoké, nicméně vzhledem k objemu výroby ve slévárně MAT budou tyto úspory již výrazné.

V posledním experimentu při snaze zjistit jaké látky jsou ze systému uvolňovány nebyly výsledky takové jaké se očekávaly. Možnými příčinami mohou být již zmíněná nedostatečná příprava vzorků pro GC-MS anebo nepříliš vhodná metoda. Nicméně již byla navrhnutá opatření pro dosažení lepších výsledků z GC-MS, která budou v následujícím roce ověřena. Metodami analýz pro zjišťování a měření emisí z formovacích směsí se budu dále zabývat ve svém doktorském studiu. To bude současně zaměřeno i na výzkum nových, pro životní prostředí příznivých pojivových systémů s podporou celosvětově významné dodavatelské firmy ASK Chemicals.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ [48]

1. BEŇO, Jaroslav, Petr JELÍNEK a Nikol ŠPIRUTOVÁ. *Formovací směsí*. Ostrava, 2015.
 2. Slévárenské písky. *H-glost* [online]. Kuřim: H-Glost, c2016 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: https://www.h-glost.cz/progres/lib/files.php?id=134&table=files_catalog
 3. JELÍNEK, Petr. *Disperzní soustavy slévárenských formovacích směsí: Ostřiva*. Ostrava: Petr Jelínek, 2000. ISBN 80-238-6118-2.
 4. KAŇOVÁ, Zdeňka. *Zkoušení formovacích směsí* [prezentace]. Brno, 2020 [cit. 2022-05-15]. Prezentace z předmětu Formovací materiály a ekologie.
 5. DISA INDUSTRIES. *DISA 250-C Sand Moulding System: Application manual*. Edition 02-04. Denmark: DISA Industries A/S, 2004, 590 s. [cit. 2022-05-15]. Reg. No. 9156 H 4710.
 6. TRINOWSKI, D. M., G. LADEGOURDIE a K. LÖCHTE. New Coldbox Binder System for Improved Productivity. *AFS Transactions* [online]. 1999, 1999, (vol. 7), 50-57 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <http://ha-international.com/pdf/New%20Coldbox%20Binder.pdf>
 7. HLAVSA, Petr. Interakce jádro – tavenina při odlévání hlav válců z Al slitin do kovových forem [online]. Brno, 2016 [cit. 2022-03-06]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/61742>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Karel Rusín.
 8. GRÖNING, Peter, Markus SCHABRUCKER a Stefan IVANOV. Retrospektiva a budoucnost coldboxových systémů z pohledu HA. *Slévárenství* [online]. 2019, **67**(9-10), 348-349 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0037-6825. Dostupné z: <https://www.pablikado.cz/dokument/4glQFmXPZI6s9dUb>
 9. SVIDRÓ, József Tamás, Attila DIÓSZEGI, Judit SVIDRÓ a Tibor FERENCZI. The effect of different binder levels on the heat absorption capacity of moulding mixtures made by the phenolic urethane cold-box process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2017, **130**(3), 1769-1777 [cit. 2022-05-15]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-017-6611-y
 10. STANCLIFFE, M. *Phenolic Urethane Cold-box Binders - A Study of Global Properties, Variables, Causes and Effects* [online]. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: http://www.iftabira.org/pdfs/118%20M.Stancliffe_460359612.pdf
 11. TEGEL, Michal. *Organické pojivové systémy: Pojivové systémy II. generace* [prezentace]. Brno, 2020 [cit. 2022-05-15]. Prezentace z předmětu Formovací materiály a ekologie.
 12. RUSÍN, Karel, Igor MACÁŠEK, Vladimír AVDOKUŠIN a Stěpan DOROŠENKO. *Slévárenské formovací materiály*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1991, 386 s. ISBN 80-03-00278-8. DT 621.742.4 (075.8).
 13. GRÖNING, Peter a Lubor PACAL. HA – pokročilé cold box systémy pro lití neželezných kovů a jejich environmentální aspekty. *Slévárenství* [online]. 2016, **64**(9-10), 373-380 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0037-6825. Dostupné z: <https://www.pablikado.cz/dokument/IFkMzI9aBr8Ftzu2>
 14. CELIK, E. a E. POTATURINA. ASK CHEMICALS. *Školení k nátěrům* [prezentace]. [cit. 2022-05-15].
-

15. TOMKOVÁ, Jana. *Postupy pro dosažení vyšší povrchové jakosti ocelových odlitků* [online]. Brno, 2010 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29859. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Antonín Záděra.
16. ZINGREBE, Stefan, Marc KOWALLIK a Felix SCHMIDT. Aditiva s nízkými emisemi pro optimalizaci deponovatelnosti použitých slévárenských písků. *Slévárenství* [online]. 2019, **67**(7-8), 256-259 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0037-6825. Dostupné z: <https://www.pablikado.cz/dokument/BB7CIRjtJe5cOrHC>
17. ZYMANKOWSKA-KUMON, Sylwia a Joanna KOLCZYK. Analiza chromatograficzna wybranych produktów rozkladu termicznego mas rdzeniowych wykonanych w technologii cold-box/Chromatographic analysis of selected products of thermal decomposition of core sands made in cold-box technology. *Prace Instytutu Odlewnictwa = Transactions of the Foundry Research Institute* [online]. Krakow, 2016, 2016, **56**(4), 369-378 [cit. 2022-05-15]. ISSN 18992439. Dostupné z: doi:10.7356/iod.2016.25
18. ŠMARDA, Z., R. VONDRÁČEK a F. LENZEN. *Nová technologická platforma Ecocure Blue: Redukce fenolu a BTX v použité formovací směsi* [prezentace]. 2017 [cit. 2022-05-15].
19. KONEKO MARKETING. *Emise těkavých organických látek* [online]. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://emise.cz/uzitecne-podklady/aktualni-podklady/emise-tekavych-organicky-latek/>
20. TIGEMMA ENGINEERING. Odsávání VOC látek a jejich zneškodnění. *Tigemma Engineering* [online]. Zlín, 13.8.2021 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://tigemma-engineering.cz/o-nas/blog-z-firmy/odsavani-voc>
21. PROTONIX. Co je to kvalita vzduchu a jak s tím souvisí pojmy VOC a TVOC. *PROTONIX* [online]. Chrudim, c2016 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.cidla.cz/co-je-to-kvalita-vzduchu-a-jak-s-tim-souvisi-pojmy-voc-a-tvoc/>
22. Těkavé organické látky (VOC). *Arnika* [online]. Praha [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/tekave-organicke-latky-voc>
23. Benzen. *Arnika* [online]. Praha [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/benzen>
24. Toluén. *Arnika* [online]. Praha [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/toluen>
25. Xyleny. *Arnika* [online]. Praha [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/xyleny>
26. Ethylbenzen. *Arnika* [online]. Praha [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/ethylbenzen>
27. ŠVEC, Petr. Bezpečnostní list: Benzen. *Penta chemicals unlimited* [online]. Praha, c2022, 21. 8. 2019 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/benzen.pdf>
28. ŠVEC, Petr. Bezpečnostní list: Toluén. *Penta chemicals unlimited* [online]. Praha, c2022, 3. 9. 2019 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/toluen.pdf>
29. ŠVEC, Petr. Bezpečnostní list: Xylen směs izomerů. *Penta chemicals unlimited* [online]. Praha, c2022, 24. 8. 2016 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/xylen.pdf>

-
30. Bezpečnostní list: Ethylbenzen, 100 ml. *CONTANEX: Učební pomůcky* [online]. 15. 4. 2015 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: https://www.conatex.cz/media/manuals/BACS/BACS_9991332.pdf
 31. Ethylbenzen. *IRZ Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha, c2021 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/repository/latky/ethylbenzen.pdf>
 32. NEUDERT, Alois. *Stanovení BTEX z formovací směsi_překlad z Giesserei speciál 2016* [online]. 2017, 15 s. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://alois-neudert.netstranky.cz/odkazy-na-clanky-a-prezentace.html>. Textový soubor dostupný online ke stažení.
 33. Vyhláška č. 294 ze dne 21. 7. 2005 Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. In: *Zákony pro lidi* [online]. 21. 7. 2005 [cit. 2022-05-15]. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-294#>
 34. Vyhláška č. 273 ze dne 23. 7. 2021 Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady. In: *Zákony pro lidi* [online]. 23. 7. 2021 [cit. 2022-05-15]. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-273>
 35. Celkový organický uhlík (TOC). *Arnika* [online]. Praha, 16. 3. 2022 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/celkovy-organicky-uhlik-toc>
 36. UPOL. *Stanovení obsahu organického uhlíku (TOC) a chlorofylu a* [online]. c2011, 29 s. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: http://hydrobiologie.upol.cz/uploads/files/02_metody_stanoveni_obsahu_toc_chlorofylu.pdf
 37. BRUCKNER, Monica Z. MONTANA STATE UNIVERSITY, BOZEMAN. Measuring Dissolved and Particulate Organic Carbon (DOC and POC). *Microbial Life: Educational Resources* [online]. Montana, 15. 4. 2021 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/organic_carbon.html
 38. KAŠPARŮ, Miroslav. *Distribuce anorganického a organického uhlíku v rybnících s různou aplikací krmiv* [online]. České Budějovice, 2012 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/9zqqkm/1829818>. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích Zemědělská fakulta. Vedoucí práce Libor Pechar.
 39. ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. Olomouc, 2011, 64 s. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Termicka_analyza.pdf
 40. MASARYKOVA UNIVERZITA PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. *Metody termické analýzy* [online]. Brno, c2022, 11 s. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/chemsekcetgir/termanal.pdf>
 41. Termogravimetrie TGA: [Přístroj pro TG analýzu]. In: *RMI: Analytical & Testing Instruments* [online]. c2022 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/termogravimetrie-tga>
 42. SLOVÁK, Petr. *Termická analýza* [online]. 68 s. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/fmpf/Termicka_analyza.pdf
-

-
43. KAMENICKÁ, Michaela. *Analýza mastných kyselin a tokoferolů v olejích pomocí GC-MS* [online]. Pardubice, 2020 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/76494/KamenickaM_Analyza_mastnych_BS_2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Blanka Švecová.
44. CARL ROTH GMBH + CO KG. Bezpečnostní list: γ -butyrolakton. *Carl Roth* [online]. Německo, 24.07.2017 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-3720-CZ-CS.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMTI2MDJ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMWQvaDAyLzg5OTk0ODA0MjY1MjYucGRmfGJiZWVkn2Y5ZjQ1NWE1ZGU3MGVhY2Q2NjY0OWZiNmRiYjhjNTJiOGU0Y2MwMjM4ODU5YTA1ZjI2NDM2NDNiMTg>
45. Dimethylester kyseliny jantarové. *Merck* [online]. Darmstadt, Německo, c2021 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Dimethylsuccinate,MDA_CHEM-820150#anchor_Physicochemical%20Information
46. Dimethyl glutarate (Compound). NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. *PubChem* [online]. USA, 14. 5. 2022 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14242>
47. Dimethyl adipate. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. *PubChem* [online]. USA, 14. 5. 2022 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12329>
48. *CITACE PRO: Generátor citací* [online]. Brno: Citace.com, 2015 [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.citacepro.com/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symboly

Označení	Legenda	Jednotka
ϕ	průměr	[mm]
p	tlak	[kPa]
t	teplota	[°C]
τ	čas	[h]

Zkratky

Označení	Legenda
DMPA	Dimethylpropylamin, terciální amin, katalyzátor
BTEX	Zkratka pro benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny
GL	Křemenné ostřívo Grudzeń Las
ŠH	Křemenné ostřívo z lokality Šajdíkovy Humence
hm. %	Hmotnostní procenta
AFS	Značení zrnitosti slévárenských písků dle americké normy
d ₅₀	Střední velikost zrna
JBS	Jednotná bentonitová směs
TEA	Trietylamin
DMEA	Dimetyletylamin
DMIPA	Dimetylisopropylamin
DMPA	Dimetylpropylamin
MDI	Difenylmetandiizokyanát
CB	Cold-box
GJS	Litina s kuličkovým grafitem
IPA	Isopropanol
VOC	Těkavé organické sloučeniny
NO _x	Oxidy dusíku
HAP	Nebezpečné látky znečišťující ovzduší
TOC	Celkový organický uhlík
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
NMVOC	Nemetanové těkavé organické látky
POC	Nerozpuštěný organický uhlík
TA	Termická analýza
DTA	Diferenční termická analýza
TG	Termogravimetrie
STA	Simultánní termická analýza
IR	Infračervená spektroskopie
MS	Hmotnostní spektrometrie
DSC/TG	Diferenční skenovací kalorimetrie spojená s termogravimetrií
GC-MS	Plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií
THF	Tetrahydrofuran
RT	Retenční čas

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1 Granulometrický rozbor ostřiva GL27
- Příloha 2 Granulometrický rozbor ostřiva GL21
- Příloha 3 Technický list Ecocure Blue HE 30/60
- Příloha 4 Technický list Askocure 388/666
- Příloha 5 Technický list Sigmacure 9613/8450
- Příloha 6 Technický list Katalysator 706
- Příloha 7 Technický list Arkopal 9022 WH

ASK Chemicals Czech s.r.o.	Granulometrický rozbor formovací směsi
----------------------------	--

Odebral		Zákazník: VUT Brno		
Označení: Grudzien Lass GL 27	Poznámka:			
Datum odběru: 06.05.2022				
Datum zkoušky: 06.05.2022				
	parametr	jednotka	limit	hodnota
	Velikost zrn	mm	0,20-0,45	0,24
	Podíly pod 0,125 mm	%	do 0,5	1,66
	Vlhkost	%	do 0,1	/
	Hodnota pH		6,5-7,5	/
	Vodivost	μS/cm	20	/
	Ztráta žíháním	%		/

Navážka směsi g:	50
Ostřivo po výplavu g:	50
Vyplavitelné látky %:	0

Síta mm	zbytek		součet
	g	%	%
1,400	0,00	0,0	0,0
1,000	0,00	0,0	0,0
0,710	0,04	0,1	0,1
0,500	0,44	0,9	1,0
0,355	3,14	6,3	7,2
0,250	18,41	36,8	44,0
0,180	18,30	36,5	80,5
0,125	8,91	17,8	98,3
0,090	0,61	1,2	99,6
0,063	0,20	0,4	100,0
0,020	0,02	0,0	100,0
0,000	0,00	0,0	100,0
0,000	0,00	0,0	100,0
0,000	0,00	0,0	100,0
0,010	0,00	0,0	100,0
celkem	50,07	100	

ρ_s Sytná obj. hmotnost ostřiva g/cm ³	0
S_{th} Teoretický povrch cm²/g:	99,88
MK _{calc} Střední velikost zrn mm	0,248
AFS	61,6
d₅₀ mm:	0,239
d ₇₅ mm:	0,191
d ₂₅ mm:	0,304
Pravidelnost zrnitosti ostřiva d ₇₅ /d ₂₅ %	62,7
log w	58,3
log w %	50,9
Podíly ostřiva pod 0,125 mm %	1,66
n _m Teoretický specifický počet zrn ks/g	96788,99245

Zpracoval: M. Tegel

Datum: 07.05.2022



Zpracováno programem A. Neudert

ASK Chemicals Czech s.r.o.	Granulometrický rozbor formovací směsi
----------------------------	--

Odebral:		Zákazník:	VUT Brno			
Označení:	Grudzien Lass GL 21	Poznámka:	parametr	jednotka	limit	hodnota
Datum odběru:	06.05.2022	Velikost zrn	mm	0,20-0,45		0,20
Datum zkoušky:	06.05.2022	Podíly pod 0,125 mm	%	do 0,5		3,99
		Vlhkost	%	do 0,1		/
		Hodnota pH		6,5-7,5		/
		Vodivost	μS/cm	20		/
		Ztráta žíháním	%			/

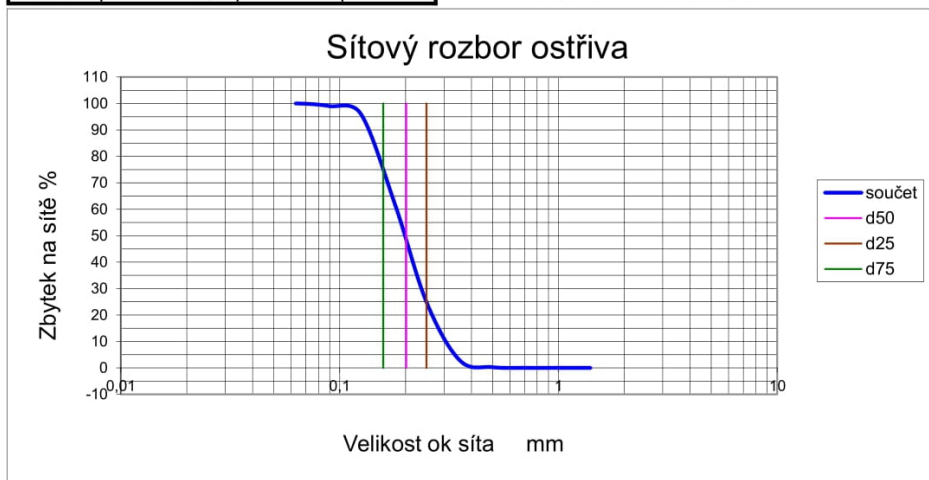
Navážka směsi	g:	50
Ostřivo po výplavu	g:	50
Vyplavitelné látky	%:	0

Síta	zbytek		součet
	mm	g	
1,400	0,00	0,0	0,0
1,000	0,00	0,0	0,0
0,710	0,00	0,0	0,0
0,500	0,13	0,3	0,3
0,355	1,25	2,5	2,8
0,250	10,95	21,9	24,7
0,180	18,25	36,6	61,2
0,125	17,36	34,8	96,0
0,090	1,48	3,0	99,0
0,063	0,50	1,0	100,0
0,020	0,01	0,0	100,0
0,000	0,00	0,0	100,0
0,000	0,00	0,0	100,0
0,000	0,00	0,0	100,0
0,010	0,00	0,0	100,0
celkem	49,93	100	

ρ_s Sypná obj. hmotnost ostřiva g/cm ³	0
S_m Teoretický povrch cm²/g:	117,05
MK _{calc} Střední velikost zrn mm	0,211
AFS	71,8
d₅₀ mm:	0,202
d ₇₅ mm:	0,158
d ₂₅ mm:	0,249
Pravidelnost zrnitosti ostřiva d ₇₅ /d ₂₅ %	63,4
log w	57,7
log w %	50,3
Podíly ostřiva pod 0,125 mm %	3,99
n_{th} Teoretický specifický počet zrn ks/g	146103,4393

Zpracoval: M. Tegel

Datum: 07.05.2022



Zpracováno programem A. Neudert

COLD BOX

ASKCHEMICALS



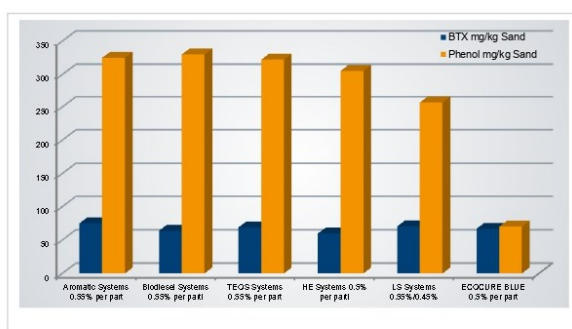
ECOCURE BLUE 30 HE 1

Special system without hazardous material in Part I

Product Properties

The ECOCURE BLUE technology combines all advantages of the ECOCURE HE binders with an improved environmental and safe technology of the process.

- Benzylic ether resin in solvents
- High immediate strength
- Excellent reactivity
- Low amine consumption
- Very good resistance against water-based core coatings
- Reduced emissions and odor
- Free Phenol < 1 %
Free Formaldehyde < 0.1%



Analytical Data

- Specific weight [20°C]: approx. 1.12 g/cm³
- Viscosity [25°C]: approx. 150 mPa·s
Sand mixture: 100 parts silica sand, AFS 42
0.8 % EC BLUE 30 HE 1; 0.8 % EC 60 BLUE HE 1
- Immediate strength [N/cm²]: approx. 240
Final strength [N/cm²]: approx. 550
[20°C, 50% rel. moisture]

Storage & Handling

- 6 months (storage temperature between 10 and 30 °C)
- Higher temperatures accelerate product expiry
- Do not store below 10°C for viscosity reasons
- Do not mix ECOCURE - Part I and II.
- Materials may react under heat.
- Protect from open fire.
- Avoid inhaling the solvent fumes. Fumes may irritate mucuous membranes.
- In case of skin contamination, thoroughly wash with water and soap or "Lutrol", if available.
- In case of eye contamination, rinse with plenty of water and seek a doctor's advice (ophthalmologist).
- Labelling: Please refer to the Safety Data Sheet

ASK Chemicals GmbH | Reisholzstraße 16-18 | 40721 Hilden | Tel. +49 21171103-0 | info@ask-chemicals.com | www.ask-chemicals.com

Please note that ASK Chemicals has registered trademarks in one or more countries.
Visit www.ask-chemicals.com/trademarks for a complete list of our trademarks

COLD BOX

ASKCHEMICALS



ECOCURE BLUE 30 HE 1

Complimentary Products

System Components:

- ECOCURE BLUE 60 HE 1 for standard sand quality (neutral pH)
- ECOCURE BLUE 60 HE 11 for extended bench life

Matching Release Agents:

- ECOPART 756
- ECOPART 46
- ECOPART CB H 18-350

Matching Cleaner:

- ZIP CLEAN CB 19

COLD BOX

ASKCHEMICALS



ECOCURE BLUE 60 HE 1

Special system for iron casting

Product Properties

ECOCURE BLUE 60 HE 1 is the standard polyisocyanate component of the ECOCURE BLUE system for the cold box process. Best properties are obtained in combination with the Part I system components listed below.

- Polyisocyanate in solvents

Analytical Data

- Specific weight [20°C]: approx. 1.13 g/cm³
- Viscosity [25°C]: approx. 90 mPa·s

Storage & Handling

- 6 months (storage temperature between 10 and 30 °C)
- Higher temperatures accelerate product expiry
- Do not store below 10°C for viscosity reasons

- Do not mix ECOCURE - Part I and II.
- Materials may react under heat. Protect from open fire.
- Avoid inhaling the solvent fumes. Fumes may irritate mucuous membranes.
- In case of skin contamination, thoroughly wash with water and soap or "Lutrol", if available.
- In case of eye contamination, rinse with plenty of water and seek a doctor's advice (ophthalmologist).
- Labelling: Please refer to the Safety Data Sheet

Complimentary products

Part I - System Component:

- ECOCURE BLUE 30 HE1

Matching Release Agents:

- ECOPART 756
- ECOPART 46
- ECOPART CB H 18-350

Matching Cleaner:

- ZIP CLEAN CB 19

Liability for product advice and product-related information within the limits of the obligations arising from the collateral contractual agreements, if not expressly agreed upon otherwise. (06.2019)



COLD BOX

ASKOCURE 388

Vlastnosti systému:	ASKOCURE 388 je pryskyřičná komponenta pro systém Cold Box a zajišťuje společně s ASKOCURE 666/688 dlouhý zpracovací čas a dobré počáteční a konečné pevnosti. S ASKOCURE 666/688 dojde k zajištění prodloužené životnosti směsi a vynikající odolnosti proti vlhkosti. Systém je použitelný pro vodní nátěry, odolává vlhkosti a je možno ho použít pro regenerovaný písek i různé modifikace písků. Systém je použitelný pro litinu a ocel.
Chem. Označení:	Benzyletherová pryskyřice v rozpouštědlech
Technologické hodnoty:	Hustota [20 °C]: cca. 1,06 g/cm ³ Viskozita [25 °C]: cca. 120 mPa.s
	Směs: 100 % SI písek AFS 42 0,8 % ASKOCURE 388 0,8 % ASKOCURE 666
	Vyjimací pevnost [N/cm ²]: ≥220 Konečná pevnost [N/cm ²]: ≥540 [20 °C, 50 % rel. LF.]
Skladování:	<ul style="list-style-type: none">- 6 měsíců (teplota mezi 10 a 30 °C)- při vyšších teplotách se čas skladování zkracuje- z důvodu tekutosti neskladovat pod 10°C
Zacházení s ASKOCURE 388:	ASKOCURE 388 a 666/688 se nesmí vzájemně smíchat, dochází k exotermické reakci. Chránit před otevřeným ohněm. Páry rozpouštědla působí dráždivě. Zabránit vdechování par. Při polížení kůže omýt vodou a mýdlem popř. „Lutrolem“ Při zasažení očí vymývat proudem vody. Vyhledat doktora.
Označení:	Viz. Bezpečnostní list <i>Výše uvedené údaje mají poradit podle nejlepších znalostí, jsou však pro nás nezávazné. Za škody způsobené nevhodným použitím neneseme odpovědnost.</i>



COLD BOX

ASKOCURE 666

Vlastnosti systému: **ASKOCURE 666** je polyisokyanátová komponenta pro systém Cold Box. Optimální vlastnosti se dosáhnou spolu s **ASKOCURE 388**.

Chem. označení: polyisokyanát v rozpouštědlech
Technologické hodnoty: Hustota [20 °C]: 1,12 – 1,16 g/cm³
Viskozita [25 °C]: 10 - 35 mPa.s
Bod vznícení: 58 °C

Skladování:

- 6 měsíců (teplota mezi 10 a 30 °C)
- při vyšších teplotách se doba skladování zkracuje
- z důvodu tekutosti neskladovat pod 10°C

Zacházení s ASKOCURE 666: **ASKOCURE 388 a 666** se nesmí smíchat dohromady, dochází k exotermické reakci. S vodou reaguje **ASKOCURE 666** za vzniku CO₂. V uzavřených nádobách vzrůst tlaku. Chránit před otevřeným ohněm, chladem a vlhkostí. Páry rozpouštědel mohou dráždit sliznice, vdechování ve vyšších koncentracích, narkotické účinky, proto zabránit vdechování. Při potřísnění omýt vodou a mýdlem popřípadě "Lutrolem". Při zasažení očí vymýt proudem vody. Vyhledat očního lékaře. V okolí stroje umístit oční tekutinu, vodu, pro okamžité vypláchnutí očí.

Označení: Viz. bezpečnostní list

**PRODUKTINFORMATION
 COLD-BOX PROZESS**



1 / 2

Sigmacure 9613 P1

Sigmacure 9613 P1 ist ein Kunstharz, gelöst in einem wasserfreien aromatischen Lösungsmittel. Das Produkt gehört als Teil 1 zum 2-Komponenten Cold-Box Bindersystem. Es bietet Gießereien ein besonders effizientes und ökonomisches Produkt.

ANWENDUNGSGEBIET

Sigmacure 9613 P1 ist aufgrund seiner technologischen Eigenschaften hervorragend geeignet zur Herstellung von Kernen für den Motorenguss. Selbstverständlich können auch Kerne und Formen für andere Gussteile aus Eisen-, Stahl-, und NE-Metallguss gefertigt werden.

Vorteile

- Hohe Produktivität, schnelle Taktzeiten
- Sehr gute Verarbeitbarkeit, gute Sandlebenszeit der Sandmischung
- Feuchtigkeitsbeständigkeit
- Problemloses Trennen der Kerne aus dem Werkzeug
- Geeignet für jede technische Ausrüstung
- Hohe Prozesssicherheit

KENNDATEN

Dichte (20 °C) [g/cm ³]	1,075 - 1,093	Trübungspunkt [°C]	-10
Viskosität (20 °C) [mPa·s]	130 - 240	Farbe und Zustand	gelb, flüssig

ANWENDUNGSHINWEISE

Es ist empfehlenswert die Gebinde während der Verarbeitung stets durch Silicagelfilter zu belüften oder anderweitig vor Feuchtigkeit zu schützen.

Sigmacure 9613 P1 wird vorzugsweise mit Sigmacure 8451-FR P2 im Verhältnis 1:1 verarbeitet. Der Einsatz von andersartigen Aktivatoren ist im Prinzip möglich, um bestimmte technologische oder ökologische Eigenschaften zu erzielen. Bei der Auswahl der richtigen Bindemittelkombinationen für Ihre individuellen Anforderungen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Auf der Grundlage einer Sandkörnung AFS 45 - 55 ist zur Herstellung von Form- und Kernteilen ein Gesamtbinderanteil (Harz und Aktivator) von 1,0 - 1,8 % erforderlich. Bei sachgemäßer Lagerung sind Kerne, hergestellt mit Sigmacure 9613 P1, noch nach mehreren Monaten einsetzbar.

FESTIGKEITEN (Richtwerte)

Quarzsand: Mittlere Korngröße 0,32 mm

Biegefestigkeiten in N/cm² (Begasungszeit 10 s)

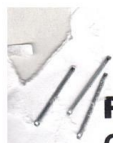
Sigmacure 9613 P1	Sigmacure 8451-FR P2	Sandmischung sofort verarbeitet			Sandmischung 1 Stunde gelagert		
		sofort	1h	24h	sofort	1h	24h
GT*	GT*						
0,6	0,6	230	390	460	240	370	430

* GT = Gewichtsteile

Sigmacure 9613 P1 / MS / R000 / 1219

HÜTTENES-ALBERTUS Chemische Werke GmbH
 Wiesenstr. 23 | 40549 Düsseldorf, Germany
 Tel. +49 211 5087-0 | Fax +49 211 50 77 57

pm.german@ha-group.com
www.ha-group.com



PRODUKTINFORMATION COLD-BOX PROZESS



2 / 2

TRANSPORT UND LAGERUNG

Bei einer Lagertemperatur von 15 - 20 °C ist Sigmacure 9613 P1 mindestens 6 Monate ab Herstellungsdatum haltbar.

Die Behälter sind geschlossen zu halten. Eine längere thermische Belastung oberhalb einer Temperatur von 40 °C kann zu einer Veränderung der Materialeigenschaften führen.

Trübungspunkt – siehe Kenndaten

Diese Eigenschaft beschreibt jene kritische Temperatur, welche während des Transportes und der Lagerung des Materials nicht unterschritten werden darf. Unterhalb dieser Temperatur kann es möglich sein, dass es zu einer dauerhaften Schädigung des Materials kommt.

VERPACKUNGEN

Flachkanne	Sickenfalzfass	IBC (Abbildung ähnlich)	Tankwagen
30 kg	220 kg (Gewicht kann je nach Artikel leicht abweichen)	1.100 kg (Gewicht kann je nach Artikel leicht abweichen)	23.000 kg (Gewicht im Rahmen zulässiger Lastverteilung an den Kundenwunsch anpassbar)
<ul style="list-style-type: none"> - Auslass 2 Zoll - Entlüftung ¾ Zoll - Komponente „P1“ rot 	<ul style="list-style-type: none"> - Auslass 2 Zoll - Entlüftung ¾ Zoll - Komponente „P1“ rot 	<ul style="list-style-type: none"> - Deckel DN150 mit 2 Zoll Anschluss für Entlüftung - Auslass Komponente „P1“ DN80 	Füllmenge verteilt auf 2 Kammern für die Komponenten „P1“ und „P2“

UMWELTVERHALTEN UND ARBEITSSICHERHEIT

Sigmacure 9613 P1 gehört zur Gruppe der aromatischen Cold-Box Systeme. Es wurde auf Effizienz optimiert und hilft dadurch den Verbrauch auf ein Minimum zu reduzieren.

KORRESPONDIERENDE PRODUKTE

Sigmacure P2
Biocure P2
Silcure P2

Die oben genannten Daten dienen nur zur Beschreibung. Sie haben nicht die Bedeutung der rechtlichen Zusicherung bestimmter Eigenschaften von Produkten oder von Anwendungsverfahren oder -zwecken. Die Angaben über unsere Produkte entsprechen unseren heutigen Kenntnissen und Erfahrungen. Der Inhalt ist aufgrund der Vielfältigkeit der Anwendungsmöglichkeiten unverbindlich. Dem Benutzer obliegt es, die Tauglichkeit für seinen Verwendungszweck zu prüfen. Das Sicherheitsdatenblatt ist zu beachten. Eigenschaftszusicherungen, Produzentenhaftung oder Gewährleistungen sind ohne unsere Abklärung der konkreten Einsatzzwecke und -bedingungen ausgeschlossen. Im Übrigen gelten für Produktlieferungen unsere Verkaufs- und Lieferbedingungen.

Sigmacure 9613 P1 / MS / R000 / 1219

HÜTTENES-ALBERTUS Chemische Werke GmbH
Wiesenstr. 23 | 40549 Düsseldorf, Germany
Tel. +49 211 5087-0 | Fax +49 211 50 77 57

pm.german@ha-group.com
www.ha-group.com



PRODUKTINFORMATION COLD-BOX PROZESS



1 / 2

Sigmacure 8450 P2

Sigmacure 8450 P2 ist ein modifiziertes, lösungsmittelhaltiges Polyisocyanat.

Dieses Produkt gehört als Teil 2 zu der Familie der Sigmacure Cold-Box-Systeme (siehe Produktinformation zu P1).

Spezielle Zusätze ermöglichen eine lange Verarbeitbarkeit der Sandmischung.

ANWENDUNGSGEBIET

Für die Nutzung im Cold-Box Verfahren.

KENNDATEN

Dichte (20 °C) [g/cm ³]	1,139 - 1,155	Trübungspunkt [°C]	0
Viskosität (20 °C) [mPa·s]	50 - 100	Farbe und Zustand	braun, flüssig

ANWENDUNGSHINWEISE

Siehe Produktinformation zu P1.

TRANSPORT UND LAGERUNG

Bei einer Temperatur von 15 - 20 °C ist Sigmacure 8450 P2 mindestens 9 Monate ab dem Herstellungsdatum haltbar.

Die Gebinde müssen dicht verschlossen gelagert werden. Eine längere Lagerung oberhalb von 40 °C kann zu einer dauerhaften Veränderung der Eigenschaften führen.

Trübungspunkt – siehe Produkteigenschaften

Unterhalb dieser kritischen Temperatur sollte das Material nicht abkühlen, da es ansonsten zu einer dauerhaften Schädigung des Materials kommen kann.

Achtung!

Feuchtigkeit macht das Produkt unwirksam! Während der Verarbeitung sollte die Belüftung von Gebinden stets über einen Luftentfeuchter (z. B. Silicagelfilter) erfolgen.



**PRODUKTINFORMATION
COLD-BOX PROZESS**



2 / 2

VERPACKUNGEN

			
Flachkanne	Sickenfalzfass	IBC (Abbildung ähnlich)	Tankwagen
30 kg	220 kg (Gewicht kann je nach Artikel leicht abweichen)	1.100 kg (Gewicht kann je nach Artikel leicht abweichen)	23.000 kg (Gewicht im Rahmen zulässiger Lastverteilung an den Kundenwunsch anpassbar)
<ul style="list-style-type: none"> - Auslass 2 Zoll - Entlüftung 3/4 Zoll - Komponente „P2“ blau 	<ul style="list-style-type: none"> - Auslass 2 Zoll - Entlüftung 3/4 Zoll - Komponente „P2“ blau 	<ul style="list-style-type: none"> - Deckel DN150 mit 2 Zoll Anschluss für Entlüftung - Auslass Komponente „P2“ DN50 	Füllmenge verteilt auf 2 Kammern für die Komponenten „P1“ und „P2“

KORRESPONDIERENDE PRODUKTE

Sigmacure P1

Biocure P1

Silcure P1

Die oben genannten Daten dienen nur zur Beschreibung. Sie haben nicht die Bedeutung der rechtlichen Zusicherung bestimmter Eigenschaften von Produkten oder von Anwendungsverfahren oder -zwecken. Die Angaben über unsere Produkte entsprechen unseren heutigen Kenntnissen und Erfahrungen. Der Inhalt ist aufgrund der Vielfältigkeit der Anwendungsmöglichkeiten unverbindlich. Dem Benutzer obliegt es, die Tauglichkeit für seinen Verwendungszweck zu prüfen. Das Sicherheitsdatenblatt ist zu beachten. Eigenschaftszusicherungen, Produzentenhaftung oder Gewährleistungen sind ohne unsere Abklärung der konkreten Einsatzzwecke und -bedingungen ausgeschlossen. Im Übrigen gelten für Produktlieferungen unsere Verkaufs- und Lieferbedingungen.

Sigmacure 8450 P2 / R001 / MS / 0720

HÜTTENES-ALBERTUS Chemische Werke GmbH
Wiesenstr. 23 | 40549 Düsseldorf, Germany
Tel. +49 211 5087-0 | Fax +49 211 50 77 57

pm.germany@ha-group.com
www.ha-group.com

COLD BOX

ASKCHEMICALS
We advance your casting



KATALYSATOR 706

Catalyst for polyurethane cold box systems

Product properties

Tertiary amine

- A gassing unit turns the catalyst into a fine mist and leads it through the corebox filled with mold material.
- Dehydrated air as well as nitrogen is suitable as carrier gas.
- Surplus catalyst should be disposed of properly, e.g. by means of an amine scrubber.

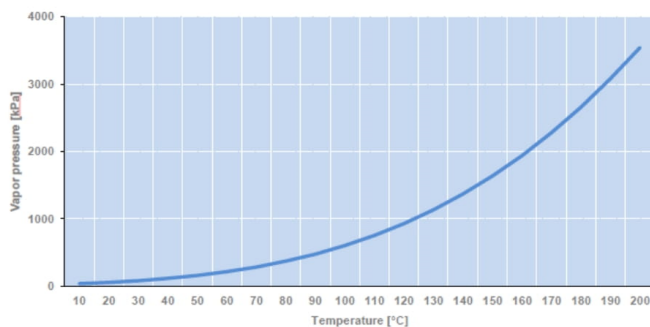


Figure : Vapor pressure KATALYSATOR 704

Analytical data

- Specific weight [20 °C]: approx. 0.75 g/cm³
- Amine content [GC]: > 98.0%
- Water content: < 0.50 %

Storage & handling

- 12 months
- Remove all sources of ignition
- Protect from air and moisture
- Do not store above 50°C

ASK Chemicals GmbH | Reisholzstraße 16-18 | 40721 Hilden | Tel. +49 21171103-0 | info@ask-chemicals.com | www.ask-chemicals.com

The following marks are registered by ASK Chemicals GmbH, ASK Chemicals Metallurgy GmbH or ASK Chemicals LP in one or more countries: ALPHASET, ASKOBOND, ASKRONING, ASKURAN, BERANOL, BETASET, CERAMCOTE, CHEM-REZ, DENODUL, DISPERSIT, EXACTCAST, EXACTCALC, EXACTFLO, ECOCURE, ECOPART, GERMALLOY, INOBAKE, INFORM, INOTEC, ISOCURE, ISO-FAST, ISOMAX, ISOSEAL, ISOVENTS, LINO-CURE, MAGNASET, MIRATEC, NOVACURE, NOVANOL, NOVASET, OPTIGRAN, OPTINOC, PEP SET, REMMOS, SMW-INSERT, SOLITEC, STA-HOT, UDICELL, VEINO, VEINO ULTRA, VELVACOAT, ZIP SLIP, ZIP CLEAN.

COLD BOX

ASKCHEMICALS
We advance your casting



KATALYSATOR 706

- Take care of good workplace ventilation. Avoid inhaling the fumes as well as skin and eye contact. In case of skin contact, rinse with plenty of water and soap and "Lutrol", if available. In case of eye contact, rinse with plenty of water. For safety reasons, consult an eye doctor. Eye rinsing flasks are mandatory near the workplace. VDG Sheet G 630 contains important recommendations regarding the handling of amine catalysts.
- Labelling: Please refer to the Safety Data Sheet

ASK Chemicals GmbH | Reisholzstraße 16-18 | 40721 Hilden | Tel. +49 21171103-0 | info@ask-chemicals.com | www.ask-chemicals.com

The following marks are registered by ASK Chemicals GmbH, ASK Chemicals Metallurgy GmbH or ASK Chemicals LP in one or more countries:
ALPHASET, ASKOBOND, ASKRONING, ASKURAN, BERANOL, BETASET, CERAMCOTE, CHEM-REZ, DENODUL, DISPERSIT, EXACTCAST, EXACTCALC, EXACTFLO, ECOCURE, ECOPART, GERMALLOY, INOBAKE, INFORM, INOTEC, ISOCURE, ISO-FAST, ISOMAX, ISOSEAL, ISOVENTS, LINO-CURE, MAGNASET, MIRATEC, NOVACURE, NOVANOL, NOVASET, OPTIGRAN, OPTINOC, PEP SET, REMMOS, SMW-INSERT, SOLITEC, STA-HOT, UDICELL, VEINO, VEINO ULTRA, VELVACOAT, ZIP SLIP, ZIP CLEAN.

PRODUKTINFORMATION FORM- UND KERNSCHLICHTEN



1 / 1

Arkopal® 9022 WH

Arkopal 9022 WH ist ein roter Überzugsstoff auf der Basis verschiedener, hochwertiger Schichtsilikate mit Zusätzen von Graphit und Eisenoxid. Die Trägerflüssigkeit ist Wasser. Zur Steuerung der Gasdurchlässigkeit werden keramische Hohlkugeln in der Matrix eingebaut.

Neben einer guten Verformbarkeit bei höheren Temperaturen zeichnet sich die Schlichte durch eine angepasste Gasdurchlässigkeit aus. Gasfehler aufgrund von Pyrolyseprodukten aus dem Bindersystem und Gussfehler, wie Blattrippen, die aufgrund der Sandausdehnung entstehen, können vermieden werden. Es werden glatte, fehlerfreie Oberflächen erzielt und Putzkosten eingespart.

ANWENDUNGSGEBIET

Der Einsatz von Arkopal 9022 WH ist bei allen Gusseisen-Qualitäten gegeben. Die Schlichte ist besonders für alle Arten von Fahrzeugguss entwickelt. Entsprechend den in diesem Bereich angewendeten Kernfertigungsverfahren wird Arkopal 9022 WH überwiegend auf Formstoffen mit PU-Bindung verarbeitet. Der Einsatz auf anderen Kunstharzbindern ist ebenfalls möglich.

KENNDATEN

Dichte (20 °C) [g/cm ³]	1,38 - 1,46	Feststoffgehalt [%]	ca. 48
pH-Wert	8,6 - 10,1	Verarbeitungstemperatur [°C]	> 15
Farbe	rot		
Auslaufzeit	ca. 13,5 s im 4 mm DIN-Becher bei einer Verdünnung von 100 GT Arkopal 9022 WH mit 40 GT Wasser		

ANWENDUNGSHINWEISE

Der Auftrag erfolgt, wie im Fahrzeugguss üblich, durch Tauchen. Durch die eingestellten Taucheigenschaften wird auch an automatischen Tauchanlagen ein einwandfreier, tropfenfreier Schlichteauftrag erzielt.

Nach der Homogenisierung wird die Schlichte mit sauberem Wasser auf die erforderliche Viskosität verdünnt. Je nach Anforderung des Formstoffes wird eine Auslaufzeit von 12 – 13 Sekunden im 4 mm DIN-Becher empfohlen.

Eine sorgfältige Trocknung der geschichteten Formen und Kerne ist unbedingt erforderlich.

TRANSPORT UND LAGERUNG

4 Monate ab Herstellungsdatum im ungeöffneten Originalgebinde bei kühler Lagerung, vor Frost schützen.

LIEFERGRÖSSE (Artikelnummer)

40001228

Fass 80 kg

40001225

IBC 1200 kg

Die oben genannten Daten dienen nur zur Beschreibung. Sie haben nicht die Bedeutung der rechtlichen Zusicherung bestimmter Eigenschaften von Produkten oder von Anwendungsverfahren oder -zwecken. Die Angaben über unsere Produkte entsprechen unseren heutigen Kenntnissen und Erfahrungen. Der Inhalt ist aufgrund der Vielfältigkeit der Anwendungsmöglichkeiten unverbindlich. Dem Benutzer obliegt es, die Tauglichkeit für seinen Verwendungszweck zu prüfen. Das Sicherheitsdatenblatt ist zu beachten. Eigenschaftszusicherungen, Produzentenhaftung oder Gewährleistungen sind ohne unsere Abklärung der konkreten Einsatzzwecke und -bedingungen ausgeschlossen. Im Übrigen gelten für Produktlieferungen unsere Verkaufs- und Lieferbedingungen.

Arkopal 9022 WH R000 / DH / 0321

HÜTTENES-ALBERTUS Chemische Werke GmbH
Wiesenstr. 23 | 40549 Düsseldorf, Germany
Tel. +49 211 5087-0 | Fax +49 211 50 77 57

pm-germany@ha-group.com
www.ha-group.com