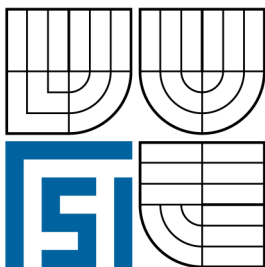


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

SLÉVÁRENSKÉ PÍSKY A JEJICH VLASTNOSTI

FOUNDRY SANDS AND THEIR PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN ODLOŽIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

PROF. ING. KAREL RUSÍN, DRSC.

BRNO 2008

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojírensko inženýrská

Ústav strojírenské technologie

Akademický rok: 2007/08

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Odložil Jan

který/která studuje v bakalářském studijním programu

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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 bakalářské práce:

Slévarenské písky a jejich vlastnosti

v anglickém jazyce:

Foundry sands and their properties

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Řešení otázek spojených s kontaktními procesy mezi oštrivý a pojivý, jejich povrchová aktivita včetně vlivu tvaru zrn na technologické vlastnosti směsi.

Cíle bakalářské práce:

Referce slévarenských oštriv, jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, technologické vlastnosti a vlastnosti při styku s tekutým kovem.

Seznam odborné literatury:

1. RUSIN, K. Slevárenské formovací materiály. 1. vyd. Praha: SNTL, 1991. 392 s. ISBN 80-03-00278-8.
2. JELÍNEK, P. Disperzní soustavy slevárenských formovacích směsí (Ostrava). Ostrava: vlastní náklad, 2000. ISBN 80-238-6118-2.
3. JELÍNEK, P. Pojivové soustavy slevárenských formovacích směsí (Chemie slevárenských pojiv). Ostrava: vlastní náklad, 2004. ISBN 80-239-2188-6.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Karel Rusin, DrSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2007/08.

V Brně, dne 7.2.2008

L.S.




doc. Ing. Miroslav Piška, CSc.
Ředitel ústavu


doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce popisuje vlastnosti ostřiv používané ve slévárnách, jejich výhody a nevýhody. Nejpoužívanější ostřiva jsou křemenná, z důvodu jejich ekonomičnosti a vhodné zrnitosti. Bohužel mají i mnoho nedostatků jako je neplynulá tepelná roztažnost, zvýšená reaktivnost a silikóza. U nekřemenných ostřiv tyto nevýhody nejsou, ale jsou dražší. Do popředí se v poslední době dostávají syntetická nekřemenná neutrální ostřiva, se kterými se dosahuje velmi dobrých jakostí odlitků.

Klíčová slova

Křemenná, nekřemenná, syntetická ostřiva

ABSTRACT

Bachelor thesis describes advantages and disadvantages of base sands used in foundries. The most popular base sands are silicas for their economical and size fraction. They have also much defects as discontinued heat dilatation, acidit reaction and silicosis. Non-silica base sands have not this disadvantages, but they are more expensive. Some foundries have started applying new synthetic non-silica base sands in recent time, which are chemically neutral and the casting quality is high.

Key words

Silica, non-silica, synthetic base sands

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ODLOŽIL, J. Slévárenské písky a jejich vlastnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008, 44s., Vedoucí práce prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Slévárenské písky a jejich vlastnosti vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

15.5.2008

.....
Jan Odložil

Poděkování

Za účinnou podporu a obětavou pomoc, cenné připomínky a rady při zpracování bakalářské práce tímto děkuji vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Karlu Rusínovi DrSc.

OBSAH

Abstrakt.....	4
Prohlášení.....	5
Poděkování.....	6
Obsah.....	7
Úvod.....	8
1. KŘEMENNÉ PÍSKY.....	10
1.1 Charakteristika křemenných písků.....	10
1.2 Vznik křemenných písků.....	11
1.3 Naše nejdůležitější křemenné písky.....	12
1.3.1 Křemenné písky české křídové tabule.....	13
1.3.2 Křemenné písky moravské křídové tabule.....	13
1.3.3 Váté písky.....	14
1.3.4 Odpadní písky po plavení kaolinu.....	16
1.4 Nečistoty křemenných ostřiv.....	17
1.5 Nevýhody křemenných písků.....	18
1.5.1 Zvýšená reaktivnost křemenných písků.....	18
1.5.2 Neplynulá (diskontinuální) tepelná dilatace.....	19
1.5.3 Cristobalitická expanze.....	22
1.5.4.Silikosa.....	26
2. NEKŘEMENNÁ OSTŘIVA.....	27
2.1 Šamotový lupek.....	27
2.2 Sillimanit, Mullit.....	29
2.3 Korund.....	30
2.4 Olivín.....	31
2.5 Magnolit.....	32
2.6 Zirkon.....	33
2.7 Magnezit.....	35
2.8 Chromit.....	36
2.10 Chrommagnezit.....	37
2.11 Malochit.....	38
2.12 J-Sand.....	38
2.13 Kerphalit KF.....	38
2.14 Bauxit-Sand.....	40
2.14 Cerabeads.....	40
2.16 Synax.....	41
2.17 Grafit a uhlíková ostřiva	41
2.18 Speciální keramické ostřivo.....	42
2.19 Serpentin	42
Závěr	43
Seznam použitých zdrojů.....	44

ÚVOD

Odlitky vyrábíme odléváním tekutého kovu do forem. Forma může být trvalá (kokila), polotrvalá nebo jednorázová, která je zhotovena z formovacích směsí a slouží pro jedno odlití, po odlití se rozbije a směs může sloužit pro přípravu nové směsi a pěstování nové formy (jádra).

Formovací směs může být modelová (modelka) - připravovaná z nových surovin, při pěstování se obkládá model a přichází do styku s tekutým kovem; výplňová (vratná) – pro výplň zbývajících objemu formovacího rámu nebo vnitřní části jádra, připravovaná z vratné, již použité modelové směsi; jádrová - tvoří celý objem nebo jen lícni část (pracovní povrch) jádra, připravuje se zpravidla z nových surovin, po stránce jakosti jsou na ni kladeny vyšší nároky, nežli u směsi modelové; a jednotná - používá se při technologii jednotných bentonitových směsí, strojní výrobě forem, kde celý objem formovacího rámu tvoří jediná směs, která je už jednou nebo vícekrát použita po úpravě v každém oběhovém cyklu (vychlazení, ovlhčení, oživení)

Formovací směs sestává z komponent:

- ostřivo - zrnitý materiál, tvoří hlavní objem směsi a skelet forem a jader
- pojivo - látka nebo směs látek tvořící pojivovou soustavu, dávající směsi vaznost a plastičnost
- příspěvky - látky, které zlepšují vlastnosti směsi

Je-li směs připravena z jednotlivých komponent, hovoříme o syntetických směsích (např. syntetické bentonitové směsi jsou připravovány z písku bentonitu, vody a přísad). Vedle toho se ještě stále ve slévárnách používají přirozené písky. Dají se používat přímo v nalezeném stavu (po přemíchání a úpravě vlhkosti). Přirozené písky obsahují křemenný písek (ostřivo), jílové pojivo (kaolinit a illit - méně montmorillonit) a vodu. Používají se hlavně na výrobu sušených forem a jader. Své uplatnění dnes již nacházejí pouze ve slévárnách neželezných kovů a v menší míře ve slévárnách litin a ocelí. Jejich ústup lze spojit s rostoucími

nároky na povrchovou jakost odlitků, vysokou produktivitou výroby forem a jader na syrovo a klesající kvalitou dříve jakostních lokalit (ZPM - Rájec a d.).

Hlavní objemové hmotnostní zastoupení ve směsi má ostřivo, zrnitý žárovzdorný materiál s velikostí částic nad 0,02 mm. Tvoří materiálový skelet forem a jader, a proto vedle aktivity povrchu zrn patří k jeho nejdůležitějším vlastnostem hranatost a granulometrie částic. Obě poslední charakteristiky rozhodují o objemové hmotnosti, pórovitosti a tedy i prodyšnosti a propustnosti směsi, tepelné dilataci a vzniku napětí z brzdné dilatace, tepelné vodivosti směsi a dokonce do značné míry ovlivňují pevnost forem a jader.

Podle chemické povahy dělíme ostřiva na kyselá (křemenné písky), neutrální (šamot, olivín, korund) a zásaditá (magnesit). Dle původu vzniku dělíme ostřiva na přirozená (křemenné písky, olivín, zirkon, dunit,..) a umělá (šamotová drť, chrommagnesit, korund,..)

Volba druhu ostřiva pro přípravu směsí musí vycházet z následujících kritérií:

- chemická povaha odlévané slitiny (druh leg. materiálu)
- druh odlévané slitiny (ocel - litina); lící teplota, přípustný obsah živců v písku
- tvarová složitost a tloušťky stěn odlitku (náchylnost ke vzniku vad odlitků - zapečeniny, zálupy)
- druh pojivové soustavy (výronky)
- ekonomická dostupnost a cena směsi i s ohledem na získání max. pevnosti s min. obsahem pojiva.

Proto k nejpoužívanějším patří křemenné písky. Křemen je nejrozšířenější minerál, vyskytující se v přírodě v přiměřeně zrnitém stavu a jeho vlastnosti, i za vysokých teplot, vyhovují běžným potřebám. S ohledem na vyšší reaktivnost křemenných písků s FeO, MnO a dalšími oxidy za vysokých teplot je nahrazován při výrobě náročných masivních odlitků ostřivy s vyšším bodem tavení. **[1]**

1. KŘEMENNÉ PÍSKY

1.1 Charakteristika křemenných písků

Křemenné písky patří k neekonomičtějšímu a tedy i nejrozšířenějšímu ostřivu pro přípravu směsí, ale jsou obsaženy v přirozených pískách. [1]

Oxid křemičitý je základní surovinou formovacích hmot. Je nejrozšířenějším minerálem v přírodě a má vhodnou zrnitost. Jeho teplota tání je nad 1700°C, takže je vhodný pro výrobu forem k odlévání většiny slévárenských slitin.

Vedle těchto příznivých vlastností má SiO_2 i vlastnosti méně vhodné. Při ohřevu prodělává polymorfní přeměny, které se projevují objemovými změnami a poruchami celistvosti formy. Křemen je sloučenina vysloveně kyselá, která reaguje se zásaditými látkami. Tyto reakce jsou pak příčinou snížené žáruvzdornosti. Někdy obsažené živce snižují teplotu tavení. Křemenný prach vyvolává silikózu, která je velmi vážným onemocněním.

Křemen (SiO_2) může existovat v několika krystalických a jedné amorfní modifikaci. Bezvodý SiO_2 v modifikaci: křemen α a β , cristobalit α a β , tridymit α , β a γ , křemenné sklo.

Základním a nejrozšířenějším typem křemene v přírodě je β -křemen. Má podobu křemenných písků, křemenců, různých druhů křišťálů, součástí vyvřelých hornin, pískovců, příměsí v jílech a kaolínech. [2]

Krystalizuje v soustavě trigonálně trapezoedrické, tvrdost má 7, měrná hmotnost se pohybuje v mezích 2620 - 2660 kg/m³. [1]

Sypaná hmotnost křemenného písku je 1,5-1,6 g/cm³. [3]

Obecné požadavky na křemenné písky pro přípravu syntetických směsí lze shrnout asi takto:

- Vysoce mineralogicky čisté ($\text{SiO}_2 > 96\%$).
- Vysoce pravidelné (nejlépe monofrakce a pak podle požadavku skládat).

- Málo hranaté (kulaté písky jsou vhodné pro organická pojiva – malý povrch, min. spotřeba pojiva, avšak neodolávají tolik změnám teplot a jsou náchylnější k vadám z tepelného pnutí).

- Co možná min. koncentraci jemných podílů, včetně na síť 0,1 mm.

- Nemají obsahovat hrubší zrna nad 0,5 - 0,6 mm (neplatí pro masivní odlitky).

- Písky pro ocel musí obsahovat min. živců (do 1%). Ještě větší důležitost vidíme v disperzitě živců. Někdy vyšší koncentrace tolik nevadí, jsou-li jemnozrné. Živce mají nízký bod tavení a silně snižují teplotu spékání písků.

- S ohledem na požadovanou hladkost povrchu odlitků je celosvětovou tendenci pracovat s jemnozrnými písky, asi kolem středního zrna $d_{50}=0,22$ mm (pro masivní odlitky $d_{50} > 0,3$ mm).

- Povrch zrn vysoce aktivní, čistý bez povlaků a nalepených částic.

Odstraněním vyplavitelných podílů (pod 0,02 mm) a dále i jemných částic ostřiva včetně 0,1 mm lze podstatně zvýšit pevnost směsí s organickým pojivem, bez ohledu na typ křemenného pisku. Rovněž vliv hrubozrných podílů nad 0,4 - 0,5 mm působí nepříznivě na výslednou pevnost. Jemné podíly mají vysoký povrch a zvyšují spotřebu pojiv, tudíž snižují tloušťku zrnové obálky pojiva i pevnost směsí. Podíly nejjemnější pak v obálce pojiva působí jako vnitřní vruby.

Jak vyplývá ze všeobecného přehledu hlavních požadavků na kvalitní křemenné písky, bude pro jejich splnění rozhodující jejich geneze, neboť další dodatečné úpravy jsou velice drahé a náročné (provádí se praní, třídění, sušení).

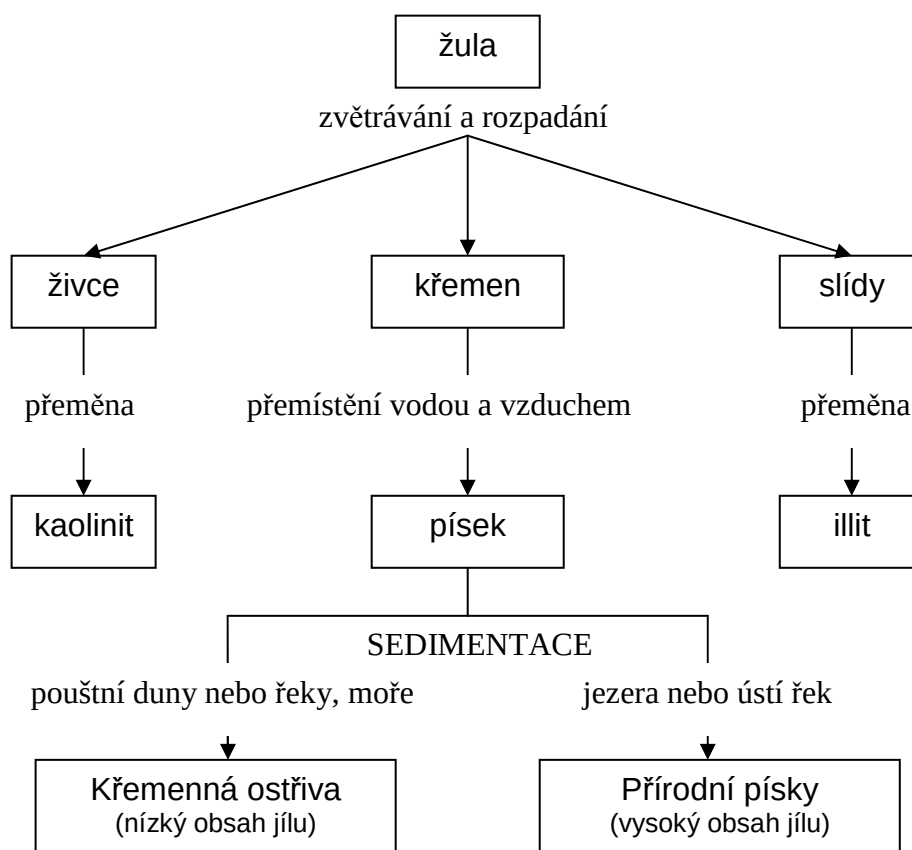
[1]

1.2 Vznik křemenných písků

Křemenné písky vznikají zvětráváním a rozpadem žuly. Žula se rozpadá na živce, slídy a křemen v poměru přibližně 4 : 2 : 4. Z živců $\text{Na.K.Als}_3\text{O}_8$ přeměnou vzniká kaolinit $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$, ze slídy $\text{Na.K.Al}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}.\text{H}_2\text{O}$ illit

$4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, z přemístěného křemen SiO_2 , vodou či vzduchem, písek. Sedimentací písku v pouštních dunách, řek a moří získáváme křemenné písky s malým obsahem jílu do 2% (kaolinit) - vhodné pro slévárenské účely, a přírodní písky s vysokým obsahem jílu až 50% (kaolinit, illit) (Obr. 1.2).

Vytěžené písky ze sedimentovaných vrstev obsahují mnoho nečistot, které je třeba odstranit pro jeho následné použití ve slévárně, stejně jako jej rozdělit z hlediska granulometrie. Proto se drtí a dále upravují-zbavují kalu, prosévají a třídí vodním procesem. [4]



Obr. 1.2 Schéma vzniku křemenných písků. [4]

1.3 Naše nejdůležitější křemenné písky

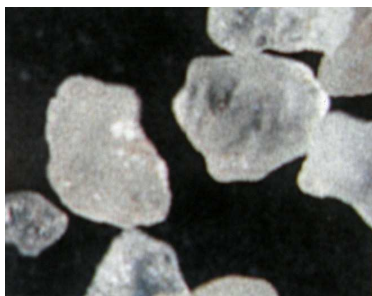
Česká republika patří k málo zemím s tak bohatými zásobami vysoce jakostních písků (odtud i tradice sklářská – křišťál). V podstatě jsou těženy ve

třech hlavních oblastech: křídové stáří (česká křídová tabule), moravská křídová tabule, písky váte a kaolinové.

1.3.1 Křemenné písky české křídové tabule

Provodín T2S, Střeleč T2S, Střeleč KM, Srní

Jsou to křemenné písky relativně málo znečištěné jílovými minerály s malým procentem vyplavitelných podílů (pod 0,5%), Jsou mineralogicky i chemicky velmi čisté. Mají obvykle pod 0,05% Fe_2O_3 , který je vázán převážně na těžké minerály (s měrnou hmotností nad 2830 kg/m^3), kterých mají méně než 0,8%. Povrchové znečištění zrn železitými sloučeninami je jen malé. Nejvíce u písků T2S Provodín asi 0,028% Fe_2O_3 . Zrna jsou isometrická se středním stupněm zaoblení hran. Písky jsou prakticky bez živců a hodí se proto na formovací směsi pro ocelové odlity. Střelec leží 3 km jv. od Trosků v Českém ráji. Mocnost suroviny je až 88 m. Provodín a Srní leží 7-8 km jjv. od České Lípy (Obr. 1.3.1; Obr. 1.3.2).



Obr.1.3.1 Křemenný písek lokality
Střeleč [1]



Obr.1.3.2 Křemenný písek lokality
Provodín [1]

1.3.2 Křemenné písky moravské křídové tabule

Dolní Lhota O-23, Dolní Lhota O-38, Boskovice

Tyto písky jsou ve srovnání s písky ze Střelče a Provodína méně čisté. Mají vyšší koncentraci Fe_2O_3 (0,07 - 0,16%), který je vázán z podstatné části ve

formě limonitových povlaků na zrnech. Obsah těžkých minerálů je u písku O-38 Dolní Lhota 0,21%, Boskovice 0,42%, O-23 Dolní Lhota 0,64%. Obsah živců nepřekračuje 1%. Tvarová charakteristika zrn je obdobná jako u písků české křídové tabule. Písky jsou použitelné i pro ocelové odlitky.

Svitavy

Původní surovina má asi 6% zemitého pojiva. Převážná část Fe_2O_3 (0,13%) je u této lokality vázána na povrch zrn a na vlastní křemennou hmotu. Malé množství je pak v těžkých podílech, kterých je 0,37%. Množství živců je kolem 3,5% v podobě slabě rozložených zrn. Tento písek není vhodný pro slévárny ocelí (0,69% alkálií).

1.3.3 Váté písky

Lokality těchto písků se nacházejí v oblasti moravsko-slovenského pomezí. Tyto písky se vyznačují vysokou kulatostí zrn, která je výsledkem obroušování a eroze při vzdušném a vodním transportu ze značných dálek. Jejich povrch je proto výrazně změněn ve srovnání s písky křídovými. Lze rozlišit dva typy vátých lokalit:

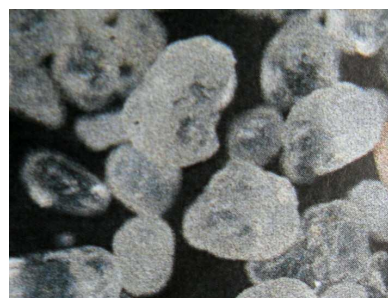
- tropické pouštní písky
- písky pobřežních dun mírného pásma

U obou se vyskytují dva stabilní typy textury; obroušené hrany a stupňovité oblouky.

Šajdíkovy Humence ŠH (Š22 ŠH, Š27 OTŠH, Š35 ŠH, Š50 ŠH)

Písky jsou vysoce kulaté s min. obsahem vyplavitelných látek. Hlavní složkou podílů pod 0,063mm je křemen vedle kaolinitu. Písky jsou dosti pravidelné (strmá součtová křivka zrnitosti). Zrna jsou hladká. Obsah Fe_2O_3 je vázán převážně na minerály (0,09% Fe_2O_3). Vzhledem k vysokému obsahu živců (8-10%) nehodí se písek pro slévárny oceli. Ložisko se nachází při dolním toku

Moravy a Myjavy. Je tvořeno písky, které jsou na velké rozloze a vytvářejí duny a přesypy o mocnosti 6-30m. Ložisko se vyznačuje malým obsahem jílového pojiva (0,2-1,8%). Zrna jsou transportem obroušena, koeficient hranatosti je v rozmezí 1,06-1,1. Je to nejpoužívanější písek v ČR (těžený na Slovensku) ve slévárnách šedé litiny ve vazbě na bentonitové pojivo, ale především organická pojiva - pryskyřice (Croningova metoda). (Obr. 1.3.3)



Obr.1.3.3 Křemenný písek
lokality Šajdíkovy Humence[1]

Strážnice

Ve srovnání s pískem ŠH má písek Strážnice vyšší odplavitelnost a je méně chemicky čistý. Hlavní složkou podílů pod 0,063 mm je křemen, kalcit, montmorillonit a slídové minerály. Obsahuje vyšší koncentraci živců a horninových úlomků. Písek má proto také vyšší nasákavost než Střeleč, Provodín a Šajdíkovy Humence. Charakteristickým je vysoká koncentrace Fe_2O_3 . Odstraněním podílů Fe_2O_3 , který je z poloviny uložen na povrchu zrn (0,308%), lze dosáhnout podstatného zvýšení pevnosti směsí. Zrna písku Strážnice jsou dobře opracována s hladkým povrchem.

Mostkový Les (Kluk)

Písek Kluk má poměrné kulaté křemenné zrna, které je zbarveno žlutavě železitými sloučeninami. Železo je převážně vázáno na limonitové tmely a povlaky zrn, méně již na těžké minerály. Zrna jsou většinou hladká. Živců, které jsou jen slabě rozloženy, má tento písek přibližně stejně jako Strážnice. Oproti písku Strážnice má Kluk vyšší obsah vyplavitelných látek, ale menší množství limonitového Fe. Obsahuje rovněž montmorillonit.

1.3.4 Odpadní písky po plavení kaolinu

Hlubany

Tento písek dává velmi nízké pevnosti směsi s organickými pojivy. I když má kulaté zrna, obsahuje asi 10% zrn rozložených živců, které se vyznačují mléčně bílou barvou a nižší tvrdostí oproti zrnům křemene. Tato zrna jsou velmi porézní a jejich porezita zvyšuje nasákavost písku. Má vysoký obsah vyplavitelných podílů (zbytky kaolinu). Písek je málo vhodný pro organická pojiva (metody Hot-Box, Cold-Box). Naproti tomu je s tímto pískem dosahováno velmi dobrých výsledků ve směsích skořepinových a furanových (netvoří se výronky a pomerančová kůra), i když spotřeba se zvyšuje (obr. 1.3.4).



Obr.1.3.4 Křemenný písek
lokality Hlubany [1]

Kaznějov

Tento písek shromažďuje téměř všechny nevýhody, které lze z mineralogického hlediska u písků najít. Je to odpadní písek s vysokou hodnotou vyplavitelných podílů (křemen a kaolinit). Písek má ostrohranná zrna, je velmi porézní přičemž v pórech jsou uloženy zbytky kaolinu. Tato porezita se projevuje zvýšenou nasákavostí. Dává ještě horší výsledky s organickými pojivy, nežli písek Hlubany.

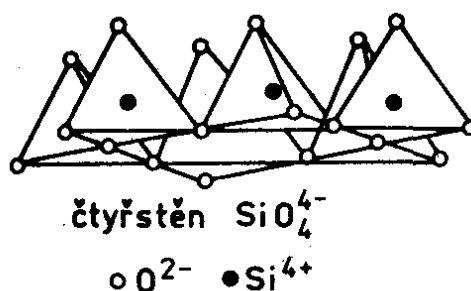
Další lokality vátých písků jako Čejč, Šaštín, Lozorno,... nejsou svým významem již podstatné. Rovněž tak Adršpašský písek (hrubozrnný písek $d_{50} = 0,38 - 0,5 \text{ mm}$) pro masivní hutní ocelové odlitky, Kobylisy (u Prahy), přirozený písek pro masivní litinové odlitky (kokily, válce), pak písky ledovcového původu, např. na Ostravsku v oblasti Bohumína a Skřečoně. [1]

1.4 Nečistoty křemenných ostřiv

Křemenné písky jsou doprovázeny průvodními minerály, které mohou mít škodlivý vliv na jakost odlitků. Jsou to především živec, slída, uhličitany, způsobující spékavost směsi, a tím zhoršení kvality povrchu odlitků. Obsah průvodních minerálů u formovacích směsí pro ocelové odlitky nemá překročit hodnotu 3%. Kromě již jmenovaných minerálů jsou písky doprovázeny minerály s větší hustotou než má SiO_2 . Jsou to např. turmalín, glaukonit, rutil, živec, limonit, magnezit, ilmenit aj.

Povrch křemenných písků netříděných a chemicky neupravovaných bývá ve většině případů povlečen hydratovaným křemenem nebo hydroxidem železitým, hlinitým nebo přírodními jíly. Tato vrstva má jen molekulární tloušťku, přesto má dosti značný vliv na přilnavost pojiv jak jílových, tak i organických.

Snížením velikosti elektrostatických sil přitažlivých pak dochází k poklesu pevnosti směsí. Povrchovou aktivitu pískových zrn si vysvětlujeme krystalickou stavbou křemene. Základní stavební jednotkou je tetraedr komplexního iontu SiO_4^{4-} , u něhož na základní centrální atom Si^{4+} jsou napojeny ve vrcholech tetraedru atomy O^{2-} . Prostorová vazba křemene má tetraedry SiO_4^{4-} spojené všemi vrcholy v kostru tak, že dvojice tetraedrů má vždy jeden vrchol společný (obr. 1.4.)



Obr.1.4 Prostorová stavba křemene [2]

Celkový poměr Si:O je 1:2, takže vnitřní struktura je pevná, uzavřená. Povrch křemene však obsahuje atomy s volnými vazbami, které jsou příčinou reakcí s volnými vazbami jiných oxidů, popř. pojiva. [2]

Procesy, které zvyšují počet aktivních center na jednotce plochy zrna se nazývá aktivací, která může být vedena postupem mechanickým (suchá nebo mokrá otírka, drcení, mletí), chemickým (louhování v kyselinách, vypírání ve vodě do neutrální reakce, sušení) a tepelným (žíhání). [1]

1.5 Nevýhody křemenných písků

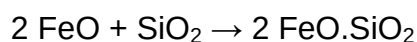
K hlavním nevýhodám ostřiv patří:

- Zvýšená reaktivnost za vysokých teplot s oxidy Fe a jiných kovů (legur ocelí)
- Neplynulá (diskontinuální tepelná dilatace) - související s malou rozměrovou přesností odlévaných odlitků a vznikem řady slévárenských vad z tep. napětí (výronky, zálupy,...)
- Cristobalická expanze za přítomnosti mineralisátorů a vysokých teplot (nad 900°C)
- Silikosa - nemoc z křemenného prachu

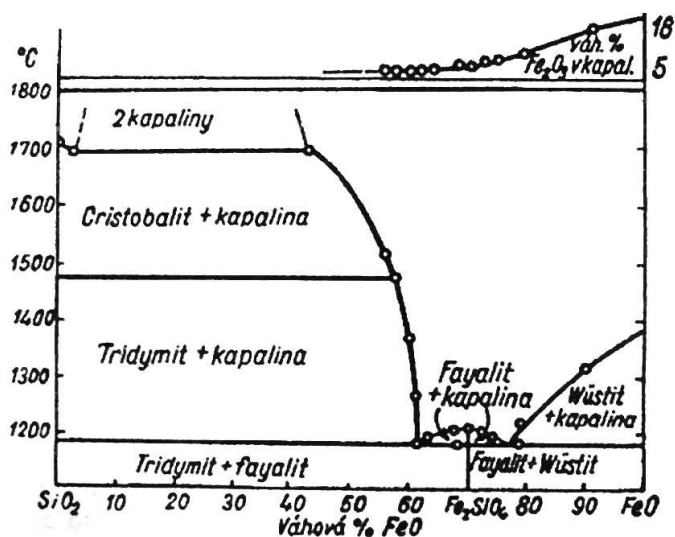
Vzhledem k těmto hlavním nevýhodám se setkáváme stále více se snahou nahradit křemenný písek jinými minerály nebo žárovzdorninami.

1.5.1 Zvýšená reaktivnost křemenných písků

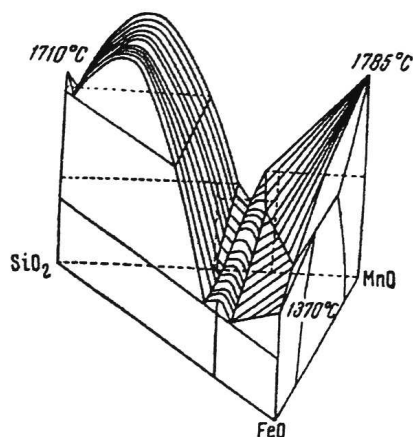
Křemen je sloučenina vysloveně kyselá a reaguje s látkami zásaditými za vzniku sloučenin o snížené žárovzdornosti. Např. reakcí SiO_2 s FeO se tvoří fayalit (obr. 1.5.1):



Vznik fayalitu je dáván do souvislosti s penetrací kovu do slévárenské formy a vznikem zapečenin (b.t. fayalitu 1185-1205°C).

Obr.1.5.1 Binární FeO – SiO₂ [1]

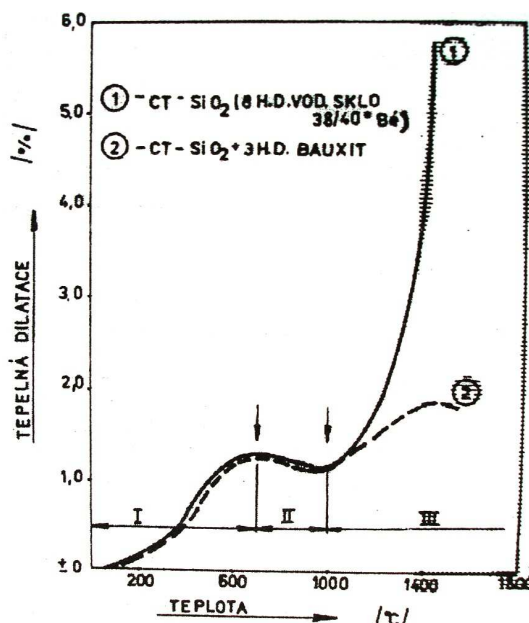
Teplota tavení se dále snižuje, přistoupí-li do reakce MnO (např. u Mn-ocelí) (tvorba ternárního eutektika FeO-SiO₂-MnO (obr.1.5.2)). Proto je všeobecnou snahou u legovaných ocelí nebo masivních ocelových odlitků používat ostřiva jiné chemické povahy (basická ostřiva) s vyšší žáruvzdorností.

Obr.1.5.2 Ternární diagram MnO - SiO₂ – FeO [1]

1.5.2 Neplynulá (diskontinuální) tepelná dilatace

Křemen má neplynutou tepelnou dilataci - diskontinuální, což je velmi nevýhodné. Na rozdíl od jiných ostřiv (olivín, zirkon) - je jeho tepelná dilatace podstatně vyšší. Diskontinualita dilatační křivky je způsobena modifikačními změnami SiO₂.

Tyto změny můžeme nejlépe demonstrovat na dilatační křivce - směsi s vodním sklem a křemenným ostřivem (obr. 1.5.3) (směsi vytvrzované CO_2 - procesem).



Obr.1.5.3 Tepelná dilatace směsí s vodním sklem a křemenným ostřivem (přísadou bauxitu) [1]

Jde o volnou tepelnou dilataci, bez působení přetížení nebo vnějších sil. Celý její průběh (křivka 1) můžeme rozdělit do 3 etap:

I. etapa:

Diskontinuální vratná změna dilatace směsi do 700°C je způsobena vratnou změnou modifikace $\beta \leftrightarrow \alpha \text{ SiO}_2$ ($\beta \rightarrow \alpha \text{ SiO}_2$ 573,3°C; $\alpha \rightarrow \beta \text{ SiO}_2$ 573,1-573,2°C). Měrná hmotnost se mění jen nepatrně ($\rho_{\beta-\text{SiO}_2}=2650\text{kg/m}^3$, $\rho_{\alpha-\text{SiO}_2}=2630\text{kg/m}^3$). Přeměna patří k „rychlým změnám“ probíhajícím během několika sec. Změny v krystalické mřížce jsou malé (trigonální trapezodrická $\leftrightarrow$ hexagonální). Lineární nárůst směsi dosahuje podle druhu křemenného písku 0,86 až 1,3%, t.j. cca 2,58 až 3,9%-ní zvětšení objemu. V oblasti rovnoměrné teploty modifikační přeměny $\beta \leftrightarrow \alpha$ rovněž dochází k náhlé změně měrného tepla a modulu pružnosti, i když β i α modifikace mají pro obě fyzikální veličiny přibližně stejné hodnoty.

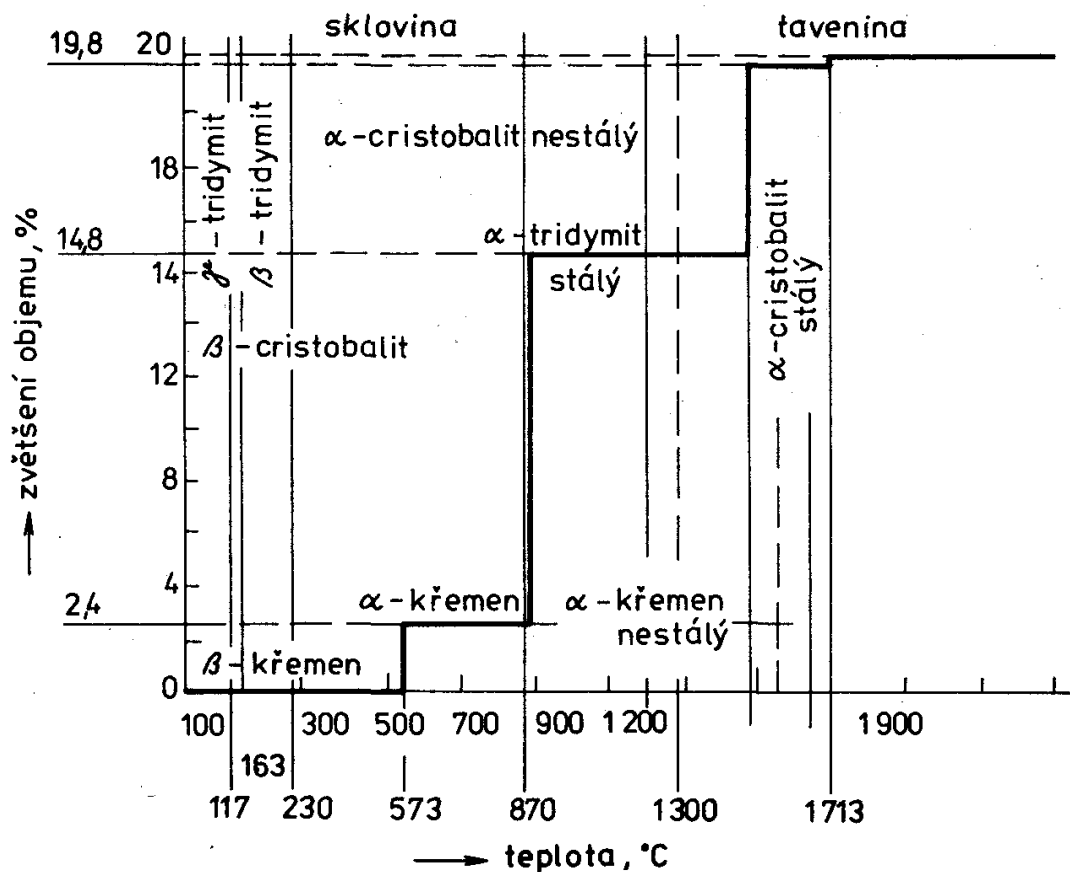
II. etapa:

Nad 700°C dochází k mírnému smrštění směsi, což je možno vysvětlit jednak nepatrně záporným koeficientem tepelné dilatace α - SiO_2 a zároveň vznikem křemičitanových tavenin, skel z pojivového systému (poklesem pevnosti).

III. etapa:

Při teplotách nad 900 - 1000°C dochází k t.zv. „pomalým přeměnám“ - k trvalému expanznímu růstu směsi, který při 1400°C dosahuje již 5% lineární dilatace (cca 15% objemové) (obr. 1.4.3). [1]

Celý průběh modifikačních změn v závislosti na teplotě je znázorněn na obr. 1.5.4.

Obr.1.5.4 Fázový diagram soustavy SiO_2 [2]

Neplynulý proces dilatace v I. etapě a její vysoká hodnota způsobují okamžitý nárůst napětí ve formě při zabrzdění její volné dilatace. Hodnota napětí z brzděné tepelné dilatace je různá v závislosti od druhu pojivové soustavy směsi (teploty měknutí nebo termodestrukce pojiva), stupni zhuštění formy, obsahu přísad umožňujících relaxaci napětí i tvaru zrn ostřiva.

Dilatace každého zrna (mikrodilatace) se navenek projeví makrodilatací formy nebo jádra. Makrodilatace - její hodnota pak závisí na stupni volnosti při mikrodilataci každého zrna (přísady, obsah pojiva, tvar zrna, stupeň zhuštění). Největší hodnoty napětí naměříme u monofrakčních písků s kulatými zrny.

Celá řada slévárenských vad povrchu odlitků je důsledkem zvýšeného tepelného napětí v lícni části slévárenské formy. K nim patří zálupy, výronky, zadrobeniny i nárůsty. Např. u zálupů patří tepelné napětí z brzděné tepelné dilatace formy a snížené mechanické vlastnosti v kondenzační zóně vody pod povrchem formy, k hlavním faktorům.

K neúčinnějším postupům v předcházení vad z napětí je výměna křemenného ostřiva za ostřivo s plynulou křivkou s nižší hodnotou tepelné dilatace (napětí), bez modifikačních změn.

Vedle těchto vlivů je i vratná změna dilatace v I. etapě zdrojem značných rozměrových nepřesností odlitků. [1]

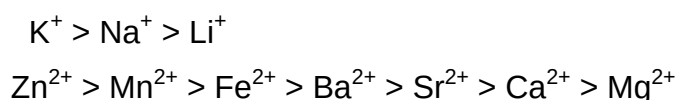
1.5.3 Cristobalitická expanze

Prvotní příčinou trvalého expanzního růstu směsí s vodním sklem nad 900 - 1000°C je vznik cristobalitu. Jelikož p přechodu α -SiO₂ v α -cristobalit dochází k podstatným změnám v krystalové mřížce (hexagonální → krychlová), řadíme tuto k t.zv. „pozvolným přeměnám“. Jsou za normálních podmínek nevratné a jejich rychlost závisí na slohu, jakosti křemene a přítomnosti katalyzátorů (mineralizátorů).

Křemen při ohřevu se mění v α -cristobalit (přírodní naleziště Cero San Cristobal - Mexiko). Proces probíhá velmi pomalu, jestliže je křemen chemicky čistý, hrubě krystalický, mající málo defektní mřížku. Rovnovážná teplota modifikační změny leží mezi 1050-1100°C, což je doprovázeno růstem o 15,7

obj. %. Sebedelším ohřevem čistého křemene nad 900 – 1000°C nezískáme α -cristobalit. V nerovnovážných podmínkách slévárenské formy přeměna α -SiO₂, v β -cristobalit při 900-1000°C je mineralizována (katalyzována) přítomností kationtů (Na - z vodního skla, K - z resolů ap.).

Změna α -SiO₂ v cristobalit je reakcí v pevné fázi a začíná na volném vnějším i vnitřním povrchu. Povrch má přerušené tetraedrické vazby (SiO₄)⁴⁻, což jen usnadňuje změny mřížky. Cristobalitizace je značně urychlována kationty podle následujících řad:



Je možno předpokládat, že kationty pronikají přes povrchovou, amorfni vrstvu do mřížky α -SiO₂, poněkud ji deformují, oslabují nebo přetrhávají vazby Si-O-Si, čímž energie procesu modifikační změny se zmenšuje. Jednovalenční kationty podstatně intenzivněji aktivují cristobalitizaci, protože čtyřvalenční ionty Si více překáží pronikání do mřížky mnohovalentním kationtům.

Vedle katalyzátorů má na rychlost přeměny vliv i zrnitost křemene. Jsou-li zrna malá, probíhá cristobalitizace velmi rychle. U hrubších zrn (běžných osiřiv) probíhá přeměna ve dvou fázích; v první na povrchu zrn vznikají zárodky cristobalitu a v druhé cristobalitizace probíhá do hloubky zrn. Rychlost procesu první fáze probíhá pomaleji než ve fázi druhé. U jemnozrného křemene se rychlosti obou fází rovnají a celý proces probíhá jakoby s jedinou rychlostí od počátku do konce.

Z obr.1.5.3 je patrné, že přísada např. bauxitu v rozpadavých směsích s vodním sklem, vytvrzovaných CO₂ (křivka 2) brání expanznímu růstu.

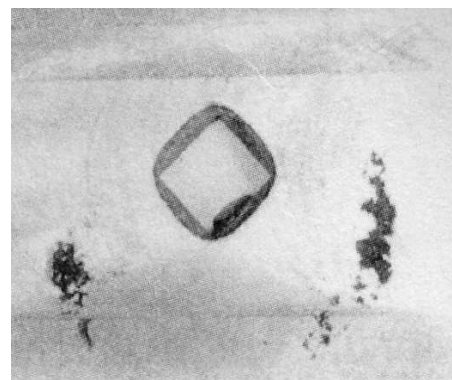
Jestliže v rovnovážných taveninách jsou zastoupeny komplexotvorné kationty (Al³⁺, B³⁺, P⁵⁺), pak se stupeň cristobalitizace rovněž prudce snižuje. Silné kationty, zejména alkalických kovů, napomáhají k tvorbě krystalických mřížek se sníženou koordinací.

Expanze jader je ovlivňována nejen podmínkami chemického složení směsi (obsahem katalyzátoru Na^+ -iontů, přítomnosti tekuté fáze křemičitanové taveniny, druhem a jemností ostřiva), ale především teplotními podmínkami v jádře a hlavně pak na rozhraní jádro - kov.

Po odlití tekutého kovu do dutiny formy natuhává na povrchu jádra, které se však intenzivně prohřívá. Přestoupí-li teplota 900°C , začíná cristobalitická expanze v jádře, avšak ta se může rozvíjet pouze v závislosti na dalším pochodu tuhnutí odlitku směrem od jádra. Proměřováním teplotního pole jader bylo zjištěno, že teplota jádra při určitém poměru tepelného obsahu odlitku k tepelnému obsahu jádra může přestoupit teplotu tuhnutí natuhlé prvotní kůrky odlitku, která se opět může roztavit a umožnit další průběh expanze až do doby, než znovu kůrka natuhne (periodické tuhnutí) a má již takovou pevnost, že jádro nemůže dále narůstat, i když stále ještě postupuje cristobalitická expanze v objemu jádra. Expanze má pak pouze za následek růst napětí v jádře. Teplota jádra zůstává po dlouhou dobu nejvyšší z celého souboru odlitek - jádro (nižší tepelná vodivost směsi než kovu) a jádro se stává tepelným centrem celého odlitku.



Obr. 1.5.5 Cristobalitická expanze
válcovitého jádra s výronky v
podélném řezu odlitkem [1]



Obr. 1.5.6 Čtvercový otvor po
předlití a zformování
cristobalitickou expanzí na kruhový
[1]

Proto není tak zcela pravdou, když dříve mnozí autoři viděli v syrových formách a jádrech ze SiO_2 -vodní sklo směsí ideální podmínky pro vysokou přesnost odlitků a předlévaných otvorů. Od určité velikosti průměru předlévaného

otvoru dochází ke značným rozměrovým změnám – expanzi jader. Výsledkem je např. podstatné zvětšení průměru předlévaného otvoru a vznik výronků (obr.1.5.5), čtvercový otvor předlévaný hranolovitým jádrem se stane kruhovým (obr. 1.5.6).

Důsledky cristobalitické expanze křemenných ostřiv:

Důsledky cristobalitické expanze nejsou v mnohém dnes ještě zcela odhaleny.

- Při vyšším tepelném namáhání forem a hlavně jader, vyrobených z čistých křemenných ostřiv za přítomnosti mineralizátorů, nemůžeme zaručit rozměrovou i tvarovou přesnost odlitků.

- Zapečeniny hlavně u ocelových odlitků obsahují podíl cristobalitu. Cristobalitická expanze sehrává v celém mechanismu tvorby zapečenin důležitou roli. Expandující jádro trhá vrstvu povrchové ochrany (nátěr - námazek).

- Tam, kde rychlost natuhávání kovu na povrch jádra je vysoká a nedochází k otavení kůry (cyklickému natuhávání), tj. u jader s nižším tepelným namáháním, projevuje se cristobalitická expanze růstem zbytkového napětí, což nepříznivě ovlivňuje rozpadavost a čistitelnost pravých jader, proto také zbytková pevnost, měřená na normoválečcích po vyžhání v peci na různé teploty, nemůže být nad 900°C mírou rozpadavosti směsí s vodním sklem. Cristobalitická expanze tyto rozrušuje (klesá zbytková pevnost za II. maximem), avšak rozpadavost se dále zhoršuje růstem zbytkového napětí v pravých jádrech.

- Cristobalit je biologicky velmi aktivní modifikací SiO_2 a proto je stále více dnes dáván do souvislosti se vznikem silikosy.

Určité řešení a ovládání cristobalitické expanze přináší použití přísad typu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a Fe_2O_3 , která ovlivňují viskozitu křemičitanových skel (binární typ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) především na ternární skla (typ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) přísadou bauxitu, jílu, oxidů Fe a pod., a tak zvyšují teplotu počátku cristobalitické expanze za hranici teplot slévárenské formy nebo jádra. [1]

1.5.4. Silikosa

Ještě stále přes zpřísňující se normy hygieny a bezpečnosti práce ve slévárnách je mnoho slévačů vystaveno vzniku nemoci z povolání - silikose. Je všeobecně známo, že jde o vážnou plicní chorobu, vznikající ze zaprášení plic křemenným prachem s velikostí částic 0,0002 - 0,003 mm, přičemž za kritický je označován rozsah 0,0005 - 0,005 mm. Např. částice velikosti 1 μm z výšky 1 m sedimentuje 9090 s; 0,5 μm již 30 000 s. Z toho vyplývá, že zvěřený prach ve slévárně o kritické velikosti sedimentuje celou směnu.

V poslední době se stále více objevují v literatuře zprávy o tom že, hlavním zdrojem silikosity je modifikace SiO_2 cristobalit. Sledováním složení prachu v ovzduší čistíren odlitků ze šedé litiny byla zjištěna přítomnost 21% $\beta\text{-SiO}_2$, ale v čistírnách ocelí pouze 10% $\beta\text{-SiO}_2$, ovšem navíc 4,3% cristobalitu. S ohledem na vysoký výskyt onemocnění na silikosu právě u čističů ocelových odlitků, jsou zde určité předpoklady pro přímou souvislost mezi obsahem cristobalitu a výskytem silikosity.

Zvýšenou koncentraci cristobalitu můžeme pozorovat u všech typů forem ocelových odlitků (bentonitové formy, Hot-Box, směsi s vodním sklem a pod.) Rovněž v místech zapečenin ocelových odlitku se nachází 5 i více % cristobalitu.

S ohledem na největší biologickou aktivitu - agresivitu cristobalitu ze všech běžných modifikačních forem SiO_2 je velmi pravděpodobné, že vedle velikosti částic SiO_2 je i obsah cristobalitu rozhodujícím činitelem vzniku této časté plicní nemoci slévačů. Postižení pracovníci jsou přeřazováni z kvalifikované, rizikové práce, nemoc ale postupuje. Léčit zatím silikosu neumíme, proto je nutná prevence.

Nabízí se řešení:

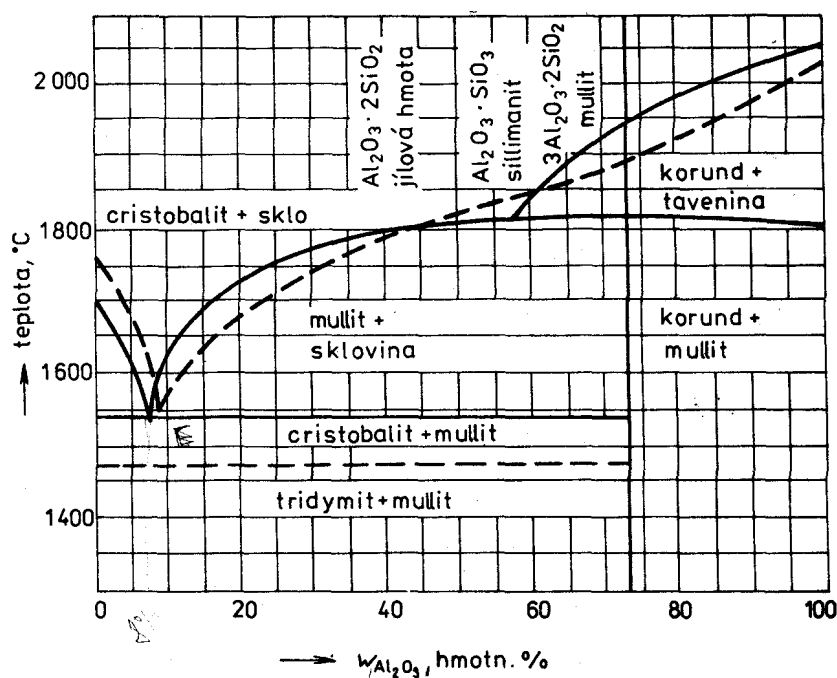
- Používat přísady do form. směsí (např. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, suš. Bauxit) a tak oddálit cristobalitizaci do vysokých teplot.

- Aerosolové inhalace polyvinylpyridin-N-oxidu (očkování uvedeným preparátem). Zdá se, že je to cesta k odbourávání vazivových struktur. **[1]**

2. NEKŘEMENNÁ OSTŘIVA

2.1 Šamotový lupek

Šamot je vypálený žáruvzdorný jííl, který obsahuje nejméně 30% Al_2O_3 (Kaolin). Při použití plavených kaolínů dosahuje obsah oxidu hlinitého až 45%. Další složka této žáruvzdorné hmoty je SiO_2 . Všechny ostatní oxidy jsou znečišťujícími příměsmi, jejich obsah a složení závisí na čistotě výchozí suroviny. Změnám poměru SiO_2 k Al_2O_3 odpovídají změny fázového složení, které v konečném výsledku předurčuje žáruvzdorné vlastnosti této hmoty. Představu o změně fázového složení žáruvzdorných materiálů a jejich vlastnostech podává rovnovážný diagram soustavy SiO_2 - Al_2O_3 (obr.2.1). [2]



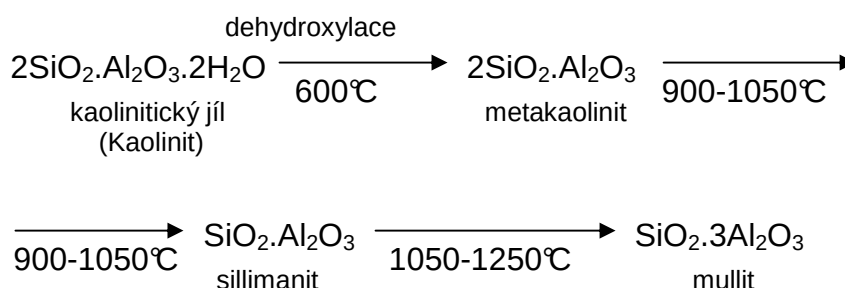
Obr. 2.1 Rovnovážný diagram SiO_2 - Al_2O_3 [2]

Proces vypalování žáruvzdorných břidličnatých jíílů (lupků) se uskutečňuje v rotačních pecích. Při teplotách nad 1100°C získáváme pálený lupek (zvaný šamotový lupek). Jde v podstatě o přeměnu kaolinitického jíilu na vysoce žáruvzdornou formu aluminosilikátu (mullit) podle schématu (obr. 2.2). Mletím a

tříděním (s max. velikostí zrna 3-5mm) získáváme ostrohranné umělé ostřívo, které má plynulou dilatační křivku (vysoce odolnou proti zálupům) s neutrálním až slabě kyselým charakterem. [1]

Měrná hmotnost lupkového ostříva je $2,3\text{g/cm}^3$, sypká hmotnost $1,5\text{g/cm}^3$ a teplota spékání 1730°C . [5]

Největším producentem pálených lupků pro slévárenské účely jsou České lupkové a uhelné závody – Nové Strašecí.



Obr. 2.2 Schéma přeměny kaolinitického jílu na mullit [1]

S rostoucím obsahem Al_2O_3 , přesněji s klesajícím poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ roste žáruvzdornost šamotů. [1]

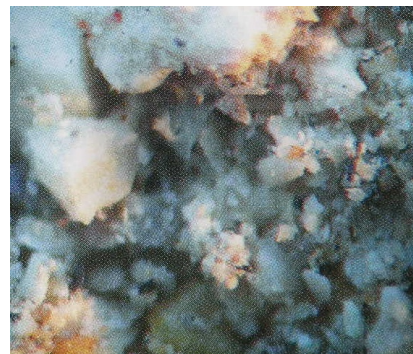
Pro slévárenské použití je důležitá jakost šamotu, určená jeho hutností (tj. poměrem objemové hmotnosti a hustoty), která je úměrná nasákavosti šamotové hmoty vyjádřené v procentech (vysoce pórovitý (25%), pórovitý (2 až 8%), hutný (2 a 2,5%), slinutý (0,1 až 2%), tavený (0,1%)). [2]

Pro slévárenské účely se používají spékavější jíly, kde nejsou tak vysoké požadavky na žáruvzdornost, ale spíše na hutnost (s nasákavostí pod 3%).

Hodí se pro pojení kaolinitickými pojivy (šamotové směsi), vodním sklem (vytvrzované CO_2) a organickými pojivy (fenolické a alkydové pryskyřice). [1]

Používá se především pro výrobu jader, vždy v kombinaci s křemenným ostřivem (v poměru 3hm.d. lupku : 7hm.d. křem. ostříva). Důvody pro kombinaci ostřiv jsou tyto: vzhledem k zrnitosti lupkového ostříva (široké rozmezí s vysokým obsahem prachových částic) by bylo nemožné udržet spotřebu pojiva při použití čistě lupkového ostříva na provozně schůdné úrovni (spotřeba by byla příliš

vysoká – z toho plynou problémy s rozpadavostí a vlhkostí jádrové směsi). Druhým důvodem je rozdíl v lineární tepelné roztažnosti obou ostřiv, kdy se lupkové ostřivo na rozdíl od křemenného při ohřevu smršťuje o 0,50% při 1400°C. Výsledkem jsou velmi nízké zbytkové pevnosti. Po odlití dochází vlivem objemových změn ostřiv k destrukci pojivových můstků mezi zrny. [5]



Obr. 2.3 Lupkové ostřivo B253 [5]

2.2 Sillimanit, Mullit

Se stoupajícím obsahem Al_2O_3 od eutektického bodu 8% Al_2O_3 binární soustavy SiO_2 - Al_2O_3 vzrůstá rovněž teplota tání směsi (obr. 2.1). Při obsahu 62,9% Al_2O_3 vzniká sillimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) – bezvodý křemičitan hlinitý, která přechází v mullit s teoretickým obsahem 71,8% Al_2O_3 . Převaha Al_2O_3 se projevuje i ve vzorci mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

Sillimanit se dováží z Indie nebo se vyrábí uměle. Umělý sillimanit vzniká pálením plaveného kaolínu, k němuž se přidává umělý Al_2O_3 . Rozpadem sillimanitu při vysokých při vysokých teplotách vzniká mullit (obr.2.2). Vyrábí se uměle podobně jako sillimanit, vazba se však více obohacuje oxidem hlinitý, jak to vyhovuje vzájemnému poměru obou oxidů. Do směsi se přidávají mineralizátory, které umožňují vznik krystalů mullitu již při nižších teplotách (1450°C).

Sillimanitové a především mullitové ostřivo se vyznačuje vysokou žáruvzdorností, znamenitou odolností proti náhlým změnám teploty a velkou chemickou stálostí. Jejich použití je především ve formovacích směsích přesného lití na vytavitelný model. [2]

Makroskopické ukázky sillimanitu se v Česku vyskytují například na slavném nalezišti chrysoberylu v Maršíkově sv. od Šumperka v Jeseníkách.[6]

2.3 Korund

V přírodě se nachází jako minerál safír a korund, nečisté druhy jsou známe pod názvem smírek.

Ve slévárenství se využívá umělé ostřívo – elektrokorund(Al_2O_3)(Obr. 2.4). Teoreticky obsahuje 52,91% Al. Podle druhu modifikace se měrná hmotnost pohybuje v mezích 3,3-4 g/cm³. Bod tavení 2050°C, tvrdost 9.

Al_2O_3 je polymorfním oxidem. Má celkem čtyři modifikace (α , β , γ , ξ). Z nichž β a ξ -modifikace nejsou zcela potvrzeny a názory na existenci se různí.

[1]

Průmyslově se vyrábí uměle tavením bauxitu nebo čistých jílu bohatých na Al_2O_3 a to pálením na 1450°C, kdy přechází $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a zároveň vznikají jednotlivé krystaly korundu. Urychlení toho procesu se dosahuje přísadou 1-2% TiO_2 , který tvoří s korundem tuhé roztoky a zvětšuje růst krystalů korundu. [2]



Obr. 2.4 Umělý korund –
- elektrokorund [1]

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alfa-korund) – krystalizuje v šesterečné soustavě a patří k vysokoteplotním modifikacím Al_2O_3 , která vzniká z gama-modifikace nad 1000°C. Je monotropně stálý, nerozpustný v kyselinách, s měrnou hmotností 3,9-4 g/cm³.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gama-korund) – krystalizuje v soustavě s kubickou mřížkou a vzniká ohřevem hydroxidu do 1000°C. Při vyšších teplotách přechází v modifikaci alfa. Má měrnou hmotnost 3,6 g/cm³ a v kyselinách je lehce rozpustný. Na rozdíl od α - má modifikace γ - velkou adsorpční schopnost k některým druhům organických barviv.

Nejpoužívanějším ostřivem je elektrokorund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), který je vysoce netečný k oxidům Fe a stálý. Často se lze setkat i s používáním lacinějšího

druhu – kalcinovaný Al_2O_3 , který představuje směs α a γ modifikace, která vlivem přechodu z gama na alfa značně smršťuje.

Elektrokorund využíváme jako ostřívo pro přípravu směsí s jíly, vodním sklem i organickými pojivy pro speciální účely. Jeho rozšíření brání značná cena. Mnohem rozšířenější je jeho uplatnění jako plniva v nátěrech a námazcích pro ocelové odlitky a namáhaná jádra. [1]

2.4 Olivín

Olivín je přechodnou formou křemičitanu hořečnatého a při pálení přechází v konečný minerál forsterit. Je vlastně izomorfní směsí forsteritu a fayalitu. [2]

Kromě forsteritu Mg_2SiO_4 (93%) - (b.t. = 1900°C) a fayalitu Fe_2SiO_4 (6%) - (b.t. = 1205°C) obsahuje doprovodné minerály jako serpentín, chromit, spinel, magnetit a další. Tento minerál sopečného původu je neutrální až slabě zásadité povahy. Olivín je zelené barvy (obr. 2.5), měrné hmotnosti 3,2-3,6 g/cm³, tvrdosti 7 a má teplotu tavení okolo 1870°C v závislosti na poměru forsterit – fayalit. V přítomnosti křemenného písku se teplota tavení podstatně snižuje. Počátek slinování olivínového písku nastává okolo 1410°C.



Obr. 2.5 Olivínové ostřívo. [5]

Zvláštní pozornost je třeba věnovat stanovení množství plynů a par, které u olivínového písku vznikají termickým rozkladem sekundárních minerálů. Jejich množství je vyšší než u křemenných písků, což může mít rozhodně vliv na sklon k bublinatosti odlitků.

Předností olivínového písku je téměř lineární dilatace, nižší než u SiO_2 . Pevná fixace SiO_2 ve struktuře fayalitu a forsteritu způsobuje zásaditou reakci za vysokých teplot a pak nereaguje s MnO a dalšími zásaditými kysličníky. Je proto velmi vhodným ostřivem pro přípravu směsí k lití speciálních odlitků z 12%

austenitických manganových ocelí, kde může nahradit magnezit a chommagnezit. Nahradit křemenný písek olivínem znamená vyhnout se silikose.

[1]

Olivín je vhodný pro výrobu tepelně silně namáhaných jader a forem. Pomůže odstranit výskyt zapečenin a dalších vad způsobených nízkou tepelnou odolností křemičitého ostřiva. Je určitým mezistupněm mezi křemičitým a chromitovým pískem. Při srovnání ceny s cenou chromitu je nutno si uvědomit, že olivín má vzhledem k nižší váze větší objem. Je možno jej použít v různých pojivových systémech (jíly, vodní sklo, oleji, cementy).[7]

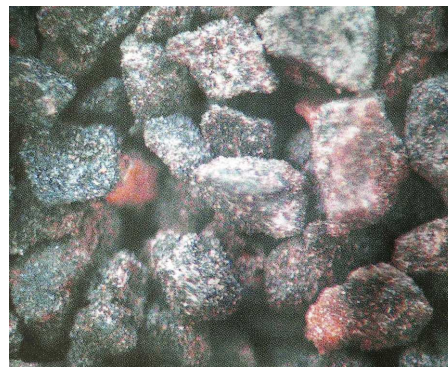
Je rozšířen po celém světě. Značná naleziště jsou v Norsku a Rusku. [1]

2.5 Magnolit

Jedná se o speciální slévárenské ostřivo, připravované sintrováním dunitu při teplotách 1500-1600°C. Dunit je mineralogicky pod obnau surovinou jako olivín.

Proti olivínu chemické složení liší v tom, že magnolit obsahuje CaO a Fe_2O_3 (olivín tyto kysličníky neobsahuje), zatímco obsah Al_2O_3 je v olivínu cca 10x vyšší. [1]

Vyznačuje se zrna s nepravidelným tvarem a drsným, porézním povrchem (Obr. 2.6). Toto ostřivo se výborně hodí pro odlévání Mn ocelí, má také bazickou reakci v žáru jako olivínové ostřivo a je použitelné také pro odlévání litin s kuličkovým i lupínkovým grafitem. Dunitové ostřivo magnolit dovoluje vyrábět odlitky s Mn ocelí s velmi jakostním povrchem a má velmi dobrou rozpadavost jako CT a zvláště jako ST směs – v praxi je odlitek po vytlučení z formy natolik zbaven ulpělé formovací směsi, že často může být odstraňována vtoková soustava a nálitky bez předchozího tryskání odlitku broky nebo vodou.



Obr. 2.6 dunitové ostřivo
Magnolithe [5]

Ve srovnání s chrommagnezitem a chromitem, které byli dříve používány pro výrobu odlitků z Mn ocelí, velmi výrazně pokleslo množství připečenin, trhlin a na dlouhých odlitcích také množství zavalenin.

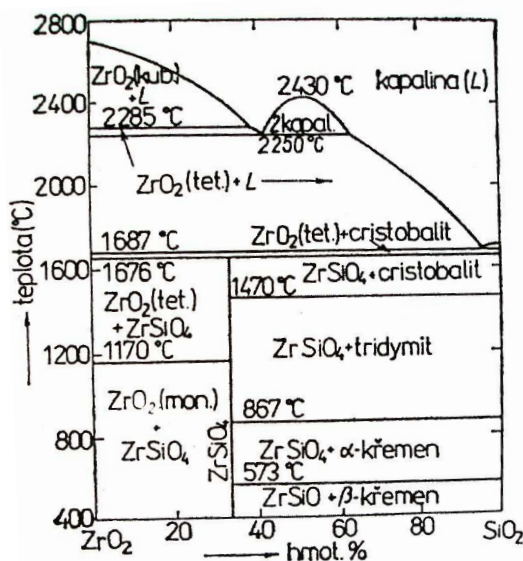
Ve srovnání s olivínem a především chromitem mají směsi s dunitovým ostřivem velmi dobrou rozpadavost, tím se snižují časy potřebné pro cidírenské operace a opravy odlitků o 30-50%. Spotřeba pojiv – vodní skla bentonitu - oproti křemenným pískům je kvůli vyššímu podílu prachových podílů a pórozitě zrn o 50% vyšší.

Díky vyšší spotřebě pojiva a díky chemickému charakteru je toto pojivo méně vhodné pro organická pojiva (zejména pro pojiva vytvrzovaná kyselým tvrdidlem). Namísená CT a ST směs se zdá velmi suchá, avšak je to jen zdání, ve skutečnosti je vlhkost vyšší než u bentonitové formovací směsi, vady typu bublina a odvařenin na odlitcích se nevyskytují a ani se směs nelepí na modely a jaderníky. [5]

2.6 Zirkon

Minerál zirkon $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ krystalizuje ve čtverečné soustavě, je hnědočervený, hustoty $4,6 \text{ g/cm}^3$, tvrdosti 7,5. Je to velmi stálý minerál s dobrou odolností proti deformaci v žáru a proti působení zásaditých i kyselých tavenin. Běžně obsahuje stopy hafni, thoria nebo uranu. Taví se při 2550°C (Obr. 2.7).

Vedle křemičitanu zirkoničitého se vyskytuje v přírodě oxid zirkoničitý ZrO_2 – minerál baddeleyit. Má podobně jako SiO_2 několik krystalických modifikací, teplota tání je 2680°C . Za přítomnosti stabilizátorů MgO nebo CaO se stává ZrO_2 objemově stálým již při teplotě 1700°C . Kvalita zirkonových písků roste s koncentrací ZrO_2 (obr. 2.8) [2]



Obr. 2.7 Fázový diagram soustavy $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. [1]

Křemičitan zirkoničitý (zirkonové písky) je spoluproduktem při těžbě TiO_2 v pobřežních nalezištích (USA , Austrálie). Zpracování probíhá v následujících operacích: flotace – oddělení SiO_2 a jiných lehkých materiálů, elektrostatické odstranění vodivých částic, elektromagnetická separace. Ve spirálových separátorech se odstraní Ti. Většina doprovodných nečistot je rozpustná v horké kyselině sírové.

Ve srovnání s křemennými písky skýtají zirkonové písky řadu předností:

- lineární tepelná dilatace, několikrát menší nižší než u ostatních běžných ostřív.
- vysoká tepelná vodivost a vysoká měrná hmotnost dávají vysokou hodnotu tepelné akumulace (dobrý ochlazovací účinek)
- vysoká chemická netečnost vůči oxidům Fe za vysokých teplot (odolnost proti penetraci a zapékání)
- SiO_2 je v zirkonových píscích dobře vázán, proto nehrozí vznik silikosy
- snesou jakoukoliv pojivovou soustavu

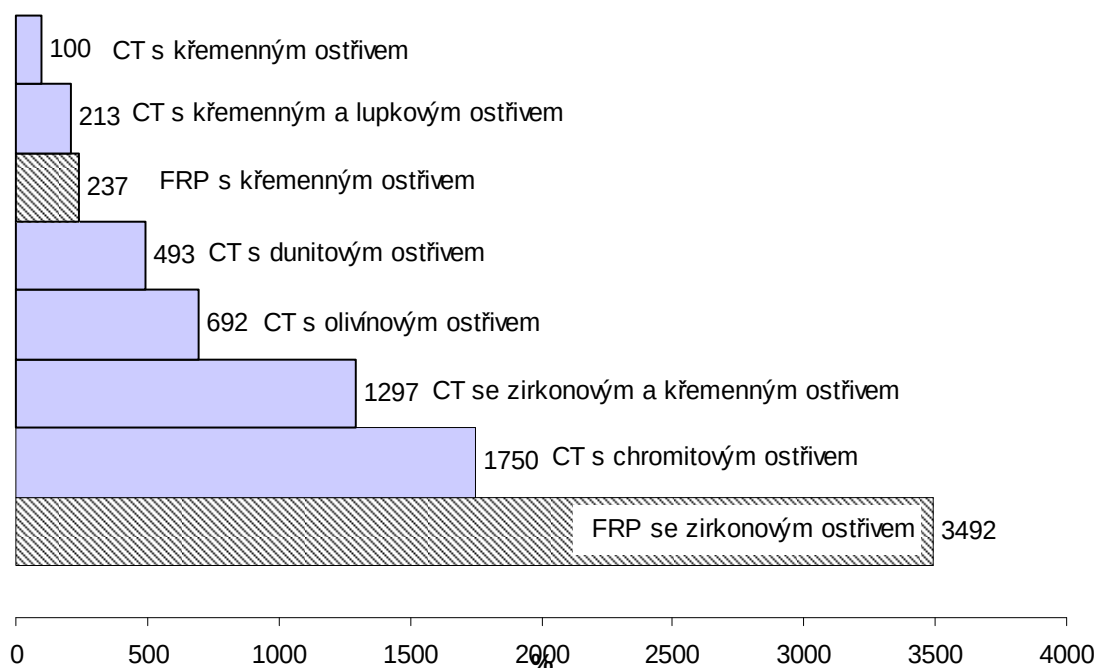
Nevýhodou je vysoká cena zirkoniových písků (Obr.2.9) a nedostatek na trhu, proto je nahrazován chromitem. Dále pak použití pro Mn-ocel z důvodu kyselé reakce. [1]

Zirkonové ostřivo se vyznačuje zakulacenými až kulovitými zrny s hladkým povrchem a používá ve směsi s křemenným ostřivem (50:50) a to jako vodní sklo vytvrzované CO_2 s relativně nízkými zbytkovými pevnostmi, fenolrezolickými pojivy s výbornou rozpadavostí, nebo jako čistě zirkonové ostřivo s fenolrezolickým pojivem s velmi hladkým povrchem bez nutnosti nátěru. [5]



Obr. 2.8 Zirkonové ostřivo. [5]

Častěji se s ním lze setkat ve formě plniv různých typů slévárenských nátěrů a námrazků. [1]



Obr. 2.9 Srovnání nákladů v % na stejný objem formovací (jádrové) směsi při použití různých ostřiv. (CT = vodní sklo vytvrzované CO_2 , FRP = fenolrezolické pojivo) [5]

2.7 Magnezit

Magnezit je zásadité ostřivo, které se vyrábí z horniny zvané magnezit, která obsahuje vedle čistého minerálu ještě vápenaté, křemičité a železité sloučeniny. Čistý magnezit je uhličitán hořečnatý MgCO_3 , barvy hnědé až bělošedé, dokonale štěpný, hustoty $2,9 \text{ g/cm}^3$, tvrdosti kolem 4. Krystalizuje v soustavě trizonální a izomorfně se mísí s CaCO_3 a FeCO_3 (obr. 2.10). Jeho vznik je dán působením roztoků obsahujících hydrogenuhličitán hořečnatý na vápence a dolomity.

Surový magnezit musí být pálením nejprve zbaven CO_2 a převeden na oxid hořečnatý MgO , krystalizující jako minerál periklas. Tento oxid má podobnou vlastnost jako vápno – pohlcuje na vzduchu vodu a hydratuje. Proto se pálí do

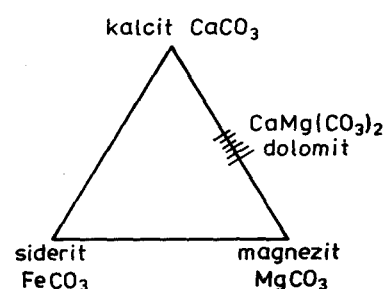
slinutí, což je umožněno příměsmi železitých oxidů při teplotách nad 1400°C. tím se získává tzv. slinutý magnezit, čokoládově hnědé barvy, který obsahuje více než 85% MgO, jenž je nositelem žárovzdornosti.

Je-li ukončeno vypalování při 800 až 950°C, vzniká oduhličený – kaustický magnezit. Příměsi v surovině mají značný vliv na jakost magnezitu po vypálení a slinutí. Fe_2O_3 má být nejvýše 5%, SiO_2 a CaO max. 6%. Magnezit je vždy doprovázen vápencem a dolomitem.

Čistý oxid hořečnatý má žárovzdornost 2800°C, magnezitové výrobky nad 2000°C. Používá se pro vyzdívání tavících pecí a je velmi odolný proti vlivu zásaditých strusek. Jemně mletý magnezit je požnou použít jako plnivo v barvivech slévárenských forem. [2]

Vhodný je především pro těžké ocelové odlitky z Mn ocelí. Magnezit vytlačil v 70. letech tradiční šamotové směsi pro vysokou odolnost pro zálupům a zapékání.

Nevýhodou je nemožnost pojit magnezitové ostřívo umělými pryskyřicemi tvrditelnými kyselými katalyzátory (furany,...). Nejčastěji se používá pro pojení vodní sklo. [1]



Obr. 2.10 Soustava

$\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ [2]

2.8 Chromit

Chromit představuje tuhý roztok chromitu $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$, picrochromitu $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$ (magnesiochromit) a spinelu $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$. Podle obsahu chromu jsou chromity členěny na chromity s vysokým obsahem chromu tzv. chromity chemické, a chromity s nízkým obsahem chromu, ale s vyšším obsahem hliníku na tzv. chromity keramické (metalurgické), které jsou využívány pro slévárenské účely.

Chromitové ostřívo má obsahovat minimálně 45-48% Cr_2O_3 a max. 12% Fe. Zvláštní pozornost je věnována SiO_2 a to jak ve formě volného křemene nebo silikátů. K nim patří serpentín, olivín a enstatit. Pro masivní ocelové odlitky by celkový obsah SiO_2 neměl přesáhnout 2-2,5%.

Chromitová primární zrna mají polyedrický tvar, jsou hladká, černá až grafitová. Zrna se začínají tavit při 1650°C, bod sintrace se pohybuje v intervalu 1350 - 1450°C (obr. 2.11).

[1]

Chromitový písek se získává těžbou chromitové rudy, následně se třídí podle zrnitosti a odprašuje. Ve slévárnách se používá nejčastěji Jihoafrický chromit (Transavaal). [8]



Obr. 2.11 chromitové ostřívo [5]

Je rozšířen ve slévárnách ocelových odlitků k zabránění penetrace z uhlíkových i legovaných (Mn-ocelí).

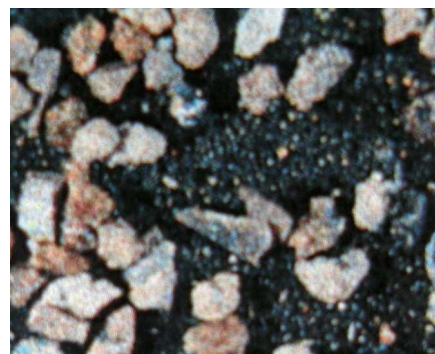
Používá se pro přípravu směsí pojených vodním sklem (špatná rozpadavost), jádrových nebo obkladových směsí s fenolrezolickým pojivem (dobrá rozpadavost). Formovací a jádrové směsi s chromitem se používají také na ochlazování tepelných uzlů, neboť umožňují intenzivní odvod tepla. Nevýhodou je vysoká cena ostřiva (Obr. 2.9). [5]

Vlivem tepelné expozice a oxidačního nebo redukčního prostředí formy (jádra) dochází k zásadním mineralogickým změnám chromitového ostřiva, což může vést až k zvýšenému sklonu regenerovaných ostřiv k penetraci. [1]

2.10 Chrommagnezit

Magnezitové výrobky mají malou odolnost proti náhlým změnám teploty. Snížením citlivosti magnezitu lze dosáhnout přísadou chromitu. Chrommagnezit je tedy směsí slinutého magnezitu zvláště chudého na CaO a kvalitního chromitu.

Při pálení chrommagnezitu probíhají velmi složité fyzikálněchemické děje a vznikají četné sloučeniny. Vypálení je při teplotách 1500-1600°C.



Obr. 2.12 chrommagnezit [1]

Největší odolnost vůči změnám teploty mají hmoty ze směsi 65% slinutého magnezitu a 35% chromitu. Používá se jako velmi kvalitní ostřívo pro speciální legované oceli. [2]

2.11 Malochit

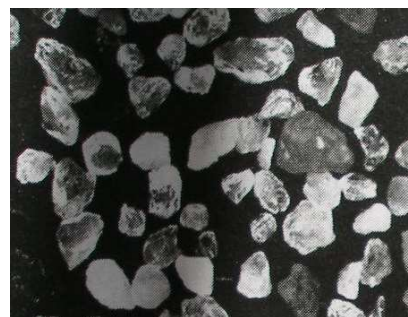
Malochit je žáruvzdorný aluminosilikátu, který se vyrábí ze speciálních jííl vysokoteplotním žiháním. Z mineralogického složení se jedná o mullit 55% a amorfni křemennou fázi 45%. Do 1000°C má lineární teplotní dilataci, žárovzdornost 1770°C, tvrdost 7-8.

S tímto ostřivem se lze setkat především u forem pro přesné lití. [1]

2.12 J-Sand

Jedná se o relativně levný speciální písek firmy Huttenes-Albertus (H-A), z mineralogického hlediska se skládá z křemíků a živců a má neutrální chemický charakter (obr. 2.13)

Používá se pro jádra olejových kanálů, vodních plášťů a klikových skříní v Cold Boxu ke snížení vad tepelné roztažnosti písku v případech, kdy organická pojiva vedou k plynovým vadám. Dalším případem použití jsou výfuková potrubí z vysokolegovaných druhů litiny. Efektu pro zamezení vad tepelné roztažnosti písku se ale dosahuje, relativně rychlým měknutím složek písku, takže s tím spojená nízká tepelná stabilita může někdy vést k problémům. V současné době se v Německu používá cca 12000 t/rok. [9]



Obr. 2.13 ostřívo J-Sand [9]

2.13 Kerphalit KF

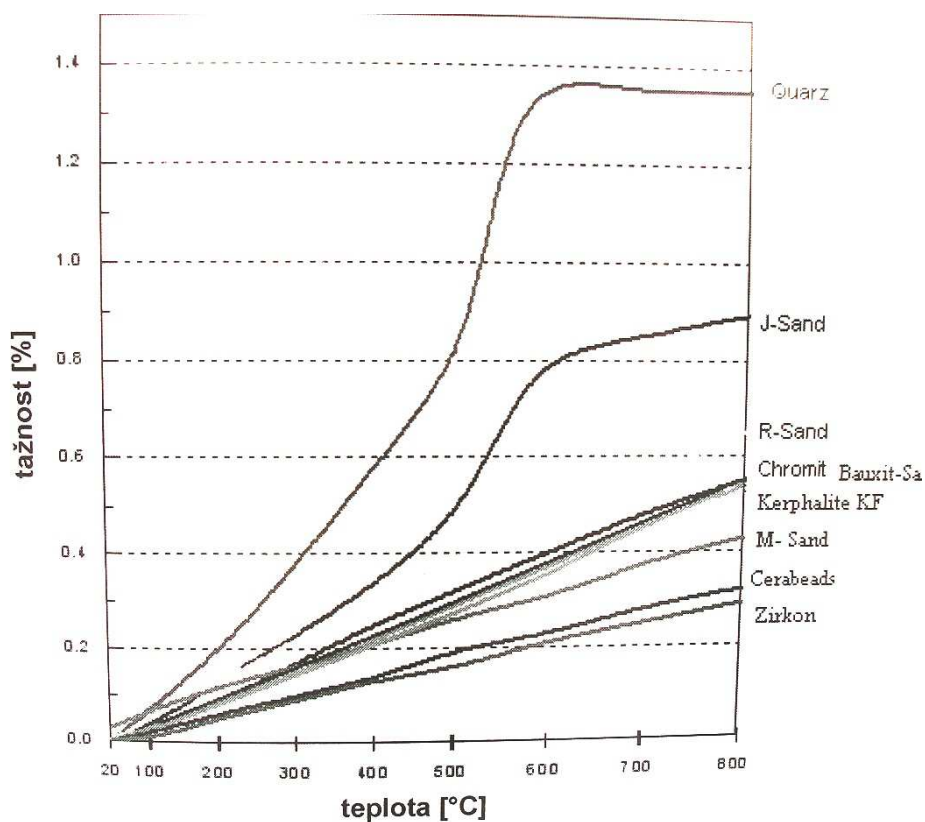
Tento chemicky neutrální speciální písek firmy H-A je dražší, zato má však vyšší tepelnou stabilitu a vede k velice dobrým povrchům odlitků. [9]

Z mineralogického hlediska se jedná o drcený a ostře tříděný aluminosilikátu-andaluzit. Má hranaté zrno s vyšší spotřebou pojiva (obr. 2.14). Jeho předností je vysoká tepelná žáruvzdornost 1850°C a sytká hmotnost blízká křemennému ostřivu 1,7g/cm³. Je použitelný pro všechny pojivové systémy, vhodný na všechna jádra, kde se musejí používat směsi s chromitovým a zirkonovým pískem (obr.2.15). [3]

V Německu se používá přibližně 1000 t/rok s Cold Boxem a při výrobě obalovaných písků. V České republice se před několika lety dosáhli velice dobrých výsledků při odlití prototypů komplikovaných dieslových motorů s 4 a 6 válci, u kterých se blok a hlava válců odlévaly v jednom kuse. [9]



Obr. 2.14 ostřivo Kerphalite KF [9]



Obr. 2.15 tepelná roztažnost různých ostřiv [9]

2.14 Bauxit-Sand

Jedná se o chemicky neutrální speciální písek firmy H-A. Z mineralogického hlediska jde o alumosilikátu a oxid hlinitý (obr. 2.16). Mezi přednosti patří nižší spotřeba pojiva až o 20%. Jeho nevýhodou je relativně nižší žárovzdornost. Použití má podobné jako Kerphalite KF. Aplikace u obalovaných písků, furanového procesu a Cold Boxu teprve začíná, takže je zatím málo praktických zkušeností. [9]



Obr. 2.16 ostřivo Bauxit-Sand [1]

2.14 Cerabeads

Speciální plně syntetický chemicky neutrální písek firmy H-A s vysokou žárovzdorností 1825°C. Ostřivem jsou žárovzdorné kuličky ze syntetického alumosilikátu (mullitu) s přesně definovatelným rozdělení frakcí, velmi dobrou prodyšností, možností mísení s křemenným pískem v poměru 30-70% - zhledem ke stejné sypké hmotnosti nedochází k odměšování ve směsi (obr. 2.17). Při vstřelování dochází k malému opotřebení jaderníků. Směs má dobrou zabíravost, hladký a čistý povrch. Po odlití snadné odstranění z těžko přístupných dutin a kanálků.

Ostřivo je vhodné pro všechny pojivové systémy s vyšší spotřebou pojiva. Lze ho použít na všechna jádra, kde se musí používat směsi s chromitovým nebo zirkonovým pískem. [3]

Cerabeads se používá pro velmi komplikovaná jádra - tenké olejové kanály, mezery vodních plášťů tenké jen několik milimetrů atd., u Cold Boxu, Warm Boxu a obalovaných písků v množství zhruba 2 000 t/rok. [9]



Obr. 2.17 ostřivo Cerabeads [1]

2.16 Synax

Toto syntetické, keramické ostřivo vyvinul ředitel firmy PV-sand a je chráněn patentem, tudíž jeho přesné složení není veřejně známé, ale v zásadě je složen ze směsi křemičitého a keramického písku a oxidu železa. Výhodou jeho použití je, že může být vyráběn v granulometrii která je vhodná pro granulometrie křemičitých písků, používaných dnešními slévárnami.

Tepelná roztažnost je téměř shodná s hodnotami zirkonových ostřiv. Synax pracuje dobře při odlévání šedé litiny, tvárné litiny, hliníkových i měděných slitin a ve všech běžných pojivových systémech. Pro odlévání ocelí je potřebné použít vhodný nátěr s ohledem na nižší teplotu spékání písku Synaxu.

Cena Synaxu je podobná jako u chromitového písku a asi poloviční než cena zirkonového písku. Může být dodáván jako čistý produkt - jako přísada, nebo již smíchan s křemičitým pískem. Je velmi vhodný pro výrobu jader s obtížnou geometrií, např. tam, kde tenké stěny jsou napojeny do silných stěn (vodní pláště hlav válců a bloků). Regenerovatelnost je velmi dobrá. Chemicky je neutrální (pH 6,5). Synná hmotnost je blízká křemennému písku-okolo 2 g/cm³.

Toto ostřivo bylo s velkým úspěchem testováno na odlitcích ze šedé litiny a z barevných kovů ve velkých slévárnách v Dánsku a v Německu, kde byly dosahovány dobré výsledky na jádrech s obtížnou geometrií (jádra vodních plášťů), kde poškození jader bývá značné a musí být řešeno současně s výskytem výronků. [7]

2.17 Grafit a uhlíková ostřiva

Grafit se používá pro svou nízkou teplotní délkovou roztažnost, má vysokou korozní a chemickou stálost, vysoká součinitel tepelné vodivosti (třikrát větší než u křemenného písku), malé opotřebení kovem a struskou. Z hlediska technologického se doporučuje přírodní vločkový grafit, bez jiných přídavných materiálů, zajišťující dostatečnou prodyšnost forem. Nejlevnější surovinou pro výrobu grafitového ostřiva jsou drcené a mleté grafitové kelímky. Formy při lití je nutno chránit před stykem se vzduchem nad teplotou oxidačního bodu (451°C),

jinak dochází k vyhořívání grafitu. Odlitky z grafitových ostřiv jsou velmi přesné s čistým a hladkým povrchem. [2]

2.17 Speciální keramické ostřivo

Je připravováno tavením při 1650°C 84% mullitu, 2% korundu a 14% skelného pojiva. Umělé ostřivo má vysokou žárovzdornost (1825°C), tvar má téměř ideálních kuliček, nízkou tepelnou dilataci.

Používá se v japonských slévárnách, pojí se bentonitem, vodním sklem i pryskyřicí. [1]

2.18 Serpentin

Speciální ostřivo, obsahuje MgO (30-45%), SiO₂ (30-50%), FeO + Fe₃O₄ (7-13%). Žíhaný serpentin je používán pro formy a jádra austenitických ocelí s magnezitovým nátěrem. Žíhaný (kalcinovaný) serpentin slouží jako náhrada olivínových písků. [1]

ZÁVĚR

Bakalářská práce byla zaměřena na vlastnosti jednotlivých ostřiv používaných ve slévárnách.

Stále nejpoužívanější surovinou pro výrobu jednorázových forem je i přes nedostatky křemenné ostřivo. Hlavním faktorem obliby je jeho cena, která je oproti jiným ostřivům několikrát nižší, při vhodné zrnitosti a poměrně vysoké teplotě tavení (čistý SiO_2 1700°C). Naopak mezi hlavní nedostatky patří neplynulá tepelná roztažnost vlivem polymorfních přeměn a s tím související malá rozměrová přesnost, trhliny, zapečeniny; dále pak zvýšená reaktivnost za vysokých teplot s některými oxidy kovů; často nižší čistota s živci a křemenný prach způsobující smrtelnou nemoc - silikózu.

U nekřemenných ostřiv ke změnám krystalické mřížky nedochází, a proto se používají nekřemenná ostřiva zejména chromit a zirkon, nabízející vysokou žárovzdornost a nereaktivnost s kovem. Pro odstranění vad vždy není nutné používat samotné nekřemenné ostřivo, ale stačí nalézt vhodnou kombinaci s ostřivem křemenným. Vysoká cena, vzácnost samotných minerálů a rozdílná sypká hmotnost oproti křemenným ostřivům vedla k vývoji nových syntetických nekřemenných ostřiv.

Syntetická ostřiva nabízejí vysokou žárovzdornost, vhodnou zrnitost a sypkou hmotnost jako křemenná ostřiva. Navíc mají plynulou tepelnou dilataci a neutrální charakter. Odlitky mají velice dobrý povrch a náklady na cídírenské operace se snižují. Syntetická ostřiva nepatří k nejlevnějším, ale poskytují vyšší kvalitu výroby a nižší náklady na neshodné kusy. Používají se převážně ve slévárnách v Německu, USA a Japonsku, které dodávají odlitky s vysokou jakostí pro energetický, letecký a automobilový průmysl.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] JELÍNEK, P. *Disperzní soustavy slévárenských formovacích směsí (Ostřiva)*. Ostrava: OFTIS, 2000. 138 s. ISBN 80-238-6118-2
- [2] RUSÍN, K. a kolektiv. *Slévárenské formovací materiály*. Praha: SNTL, 1991. 392 s. ISBN 80-03-00278-8
- [3] SEIDL.H.- DAHLMAN, M.- IVANOV,S. a KŘISTEK, J. Syntetická slévárenská ostřiva přinášejí nové možnosti. *Slévárenství*. 5-6/2002, roč. L, č. 5-6, s.181-184. ISSN 0037-6825
- [4] RUSÍN,K. *Formovací materiály a ekologie*. Brno, 2007. Přednáška č.2.
- [5] CUPÁK, P. a TOMÁŠ,K. Zkušenosti s nekřemennými ostřivy ve slévárně oceli ŠMERAL Brno, a.s.. *Slévárenství*. 6/2006, roč. LIV, č. 6, s.222-226. ISSN 0037-6825
- [6] <http://www.velebil.net/mineraly/sillimanit>
- [7] <http://prumyslovyservis.euweb.cz/material.html#Specpisek>
- [8] <http://www.formservis.cz/page2a chromit.php>
- [9] DAHLMAN, M.- RECKNAGEL,U. – IVANOV,S. A LUBOJACKÝ, M. Speciální písky Huttenes-Albertus pro výrobu slévárenských forem a jader. *Slévárenství*. 10-11/2006, roč. LIV, č. 10/11, s.416-417. ISSN 0037-6825