

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

VLIV CEMENTOVÝCH FOREM NA STRUKTURU ODLITKŮ Z LITINY LKG

INFLUENCE OF CEMENT MOULDS ON THE STRUCTURE OF NODULAR IRON CASTINGS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. IVO STACHOVEC

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.

BRNO 2009

Zadání

Licenční smlouva

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce bylo řešit a popsat vliv cementových forem na strukturu odlitků z litiny s kuličkovým grafitem. Práce byla zaměřena na sledování sklonu cementové směsi k zapečeninám odlitků, vzniku komplexních sloučenin na rozhraní cementové formy a tekutého kovu a také vliv složení cementových směsí a doprovodných prvků na tvar grafitu v povrchové vrstvě odlitku. Studium těchto pochodů má velký teoretický i praktický význam, pro zabránění a predikci vzniku vad spojených s nevhodnou volbou formovací směsi.

Klíčová slova

Cementová formovací směs, litina s kuličkovým grafitem, penetrace, doprovodné prvky v litinách.

ABSTRACT

The object of the diploma thesis was to solve and to describe the influence of cement sands moulds on the structure of castings with cast iron LKG. The work was intent on watching the tendency of cement sands to the metal penetration of castings, rising of the compounds on the metal mould interface and liquid metal and accompanies elements on the shape of the graphite in the surface of casting.

The study of this processes has a big theoretical and a practical meaning, for prevent and prediction of rising of the defects that are attached with unsuitable choice of sand.

Key words

Cement sands, nodular cast iron, penetration, accompanies elements in a cast irons.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

STACHOVEC, I. *Vliv cementových forem na strukturu odlitků z litiny LKG: Diplomová práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 75 s., 1 příloh. Vedoucí práce: prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Vliv cementových forem na strukturu odlitků z litiny LKG vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 1.5.2009

.....

Ivo Stachovec

Poděkování

Děkuji tímto prof. Ing. Karlu Rusínovi, DrSc za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce.

OBSAH

Abstrakt.....	4
Prohlášení.....	5
Poděkování.....	6
Obsah.....	7
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1.1 Cementové směsi.....	10
1.1.1 Výroba cementu.....	10
1.1.2 Portlandský cement.....	11
1.1.3 Struskoportlandský cement.....	13
1.1.4 Hlinitanový cement.....	14
1.1.5 Speciální druhy cementů.....	14
1.2 Proces tuhnutí a tvrdnutí.....	15
1.2.1 Tuhnutí portlandského a hlinitanového cementu.....	15
1.2.2 Vodní součinitel.....	16
1.2.3 Vaznost.....	17
1.2.4 Hydratační teplo.....	17
1.2.5 Rychlost tuhnutí cementu.....	18
1.3 Pevnostní charakteristiky a prodyšnost cementových směsí.....	20
1.3.1 Plastičnost cementových směsí.....	20
1.4 Penetrace kovu do forem.....	21
1.4.1 Připečeniny – 210.....	21
1.4.2 Mechanismy vzniku penetrace.....	22
1.4.3 Mechanická penetrace.....	22
1.4.4 Chemická penetrace.....	25
1.4.5 Vliv atmosféry na rozhraní forma kov.....	29
1.4.6 Struskoplynové vady.....	30
1.4.7 Penetrace účinkem par kovů.....	32
1.4.8 Explosivní penetrace.....	34
1.4.9 Expanzní penetrace.....	34
1.4.10 Penetrace iniciovaná cristobalitickou expanzí.....	35
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	37
2.1 Návrh zkušebního tělesa.....	37
2.2 Uspořádání zkoušky.....	37
2.3 Výroba formy a jader.....	39
2.3.1 Složení jádrových směsí.....	40
2.3.2 Postup míchání směsí.....	40
2.4 Formování.....	41
2.5 Příprava taveniny a odlévání.....	41
2.6 Vytloukání formy a čištění odlitku.....	43
2.7 Příprava vzorků.....	44
2.8 Analýza vzorků.....	45
2.8.1 Analýza vzorků s označením P (portlandský cement).....	45
2.8.2 Leptaný stav – Portland.cement.....	53
2.8.3 Shrnutí výsledků analýzy rozhraní kov – potrl. cem.....	54
2.8.4 Analýza vzorků s označením S (Secar 71).....	55
2.8.5 Leptaný stav – hlinitan.cement.....	62

2.8.6 Shrnutí výsledků analýzy rozhraní kov – hlinit. cem.....	63
2.9 Ověření hloubky difúze síry.....	64
2.9.1 Formování.....	64
2.9.2 Příprava taveniny a lití	66
2.9.3 Vytloukání formy a čištění odlitku.....	67
2.9.4 Příprava vzorků.....	69
3. ZÁVĚR.....	71
Seznam použitých zdrojů.....	72
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	74
Seznam příloh.....	75

Úvod

Penetrace kovu je příčinou celé řady povrchových vad odlitků. Slévárenské vady a jejich odstraňování je příčinou velké finanční ztráty pro slévárnu a snahou každé slévárny je vyrábět odlitky pokud možno s nízkými náklady a nízkou zmetkovitostí.

Cílem mé diplomové práce bylo ověření fyzikálních a technologických vlastností forem s cementovými pojivy při styku s tekutým kovem. Zejména vlivu chemického složení cementových směsí na strukturu a povrch odlitků. Jakost povrchu má velký význam hlavně u litinových odlitků, které se zpravidla tepelně nezpracovávají a výrazně se tak zvyšují náklady na jejich tryskání. Z tohoto důvodu se moje diplomová práce zaměřila zejména na litinové odlitky a především na litinu s kuličkovým grafitem. Byla zkoumána drsnost odlitků odlitých do cementových forem, hloubka penetrace a vliv na tvar grafitu odlitku z litiny LKG.

Degenerovaný tvar grafitu v povrchových vrstvách odlitků má vliv na mechanické vlastnosti LKG. Tvrdost i pevnost litiny LKG se snižuje nejen přítomností nedokonalého tvaru grafitu, ale i vznikem feritické struktury z důvodu oduhličení povrchu. Dále přítomnost oxidických a sulfidových vměstků, strusky a dalších vměstků zhoršuje obrobiteľnost. Následně obrábění těchto povrchů způsobuje zvýšené opotřebení nástrojů a tím zvýšení nákladů.

Cementové formovací směsi se mohou používat hlavně pro středně velké a těžké odlitky jednodušších tvarů. Díky své nezávadnosti je možné je použít jako ekologickou náhradu formovacích systémů II. generace zejména k neekologickým samotvrdnoucím směsím na bázi organických sloučenin. Cement je hydraulické pojivo ve formě jemně mleté anorganické látky. Po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů, čímž je odstraněno sušení velkých a těžkých forem. [2] [3]

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Cementové směsi

1.1.1 Výroba cementu

Základní surovinou pro výrobu cementu je většinou vápenec, silně vápenaté jíly, v nichž je obsažen uhličitán vápenatý a hydraulické činitele. [1]

Vyrábí se pálením surovinových směsí až nad mez slinutí a následným rozemletím získaných slínek spolu s dalšími přísadami na jemný prášek. [3] Základní podmínkou je, že suroviny musí být co nejjemněji rozemlety a vzájemně promíšeny tak, aby vznikla stejnoměrná homogenní směs. Pro usnadnění vypalování se přidávají k surovinám různá tavidla, např. kazivec, železná ruda atd. Surovina se vypaluje až po mez slinutí, tj. teplotu, při níž se na svém povrchu začíná tavit, ale ještě si uchovává svůj původní tvar. Vypálené slínky se musí rychle ochladit, aby v nich vznikly hydraulické vlastnosti. První chlazení se provádí vzduchem, kdy teplota poklesne na 1200 °C. Druhé zchlazení je pomocí kropením studenou vodou za poklesu teploty na 200 °C. Slínky si zachovávají sklovitý vzhled a nechají se odležet. Následuje jejich rozemletí. Jakost mletí má vliv na počáteční pevnost cementu, poněvadž hydratace probíhá hlavně na povrchu jednotlivých zrn cementu a pozvolna postupuje do hloubky. Čím tedy bude povrchová plocha větší, tím rychleji bude probíhat hydratace a nabývání počáteční pevnosti. Na druhou stranu velmi jemné mletí způsobuje velké smrštění. [1] [3]

Slínek je tvořen rozličnými a různě velkými krystalky zvanými slínkové nerosty, stmelenými dvěma až padesáti procenty spojovací hmoty. Tyto krystalky nejsou čistými chemickými jedinci, ale obsahují více jiných sloučenin, s nimiž tvoří tuhé roztoky. [1]

Podle použité suroviny mohou být slínky silikátové, křemičitanové, vyráběné slinutím a obsahující převážně křemičitany vápenaté a slínky aluminátové, hlinitanové, vyráběné tavením nebo slinováním suroviny, sestávající převážně z hlinitanů vápenatých. [3]

Hlavní přísady nebo látky přidávané do slínku při mletí cementu, upravují proces tuhnutí cementu (používá se sádrovec, sádrové střepy, atd.). Vedlejší přísady upravují směsnost případně další vlastnosti cementu (např. vysokopecní granulovaná struska, pucolány, atd.). Speciální látky dodávají zvláštní vlastnosti cementu (plastifikace, hydrofobizace, provzdušnění, apod.) [1]

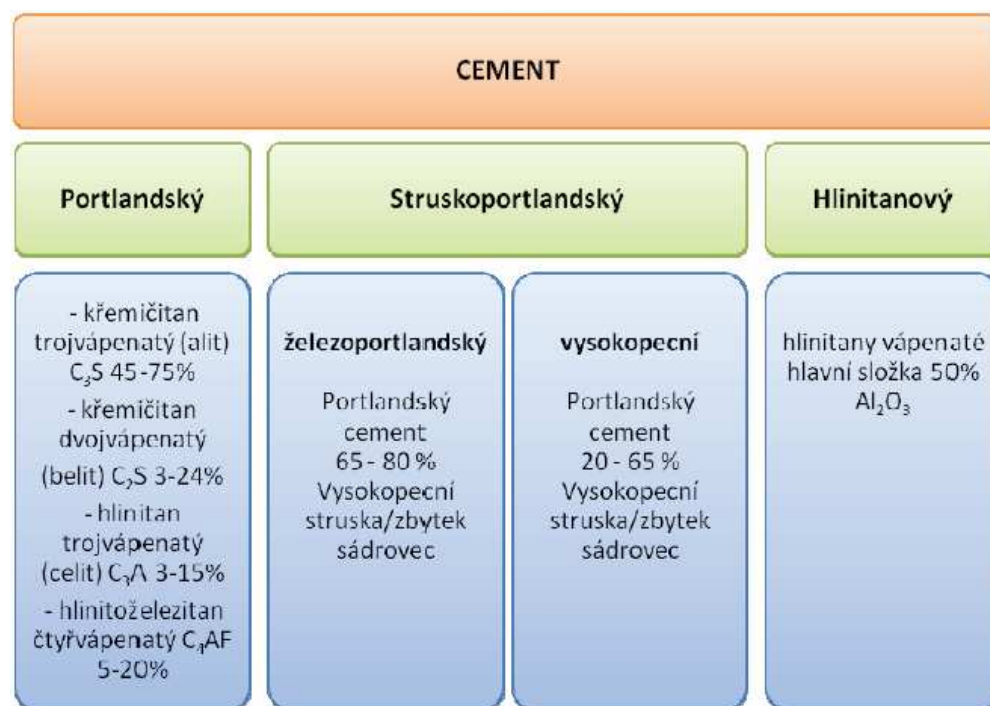
Podle mineralogického složení slínku a přísad dělíme cementy na tyto základní skupiny:

- cementy silikátové, portlandské (bez vedlejších přísad, tj. jednosložkové),
- cementy silikátové směsné (např. struskoportlandský, vysokopecní, apod.)
- cementy hlinitanové, aluminátové (jednosložkové)
- cementy speciální, zvláštní (např. cement bílý, barevný, s nízkým hydratačním teplem, hydrofobní, síranovzdorný, aj.) viz obr. 1.1 [3]

Podle jemnosti mletí můžeme cementy roztrždit na běžně mleté s měrným povrchem 225 až 370 m².kg⁻¹ a velmi jemně mleté s měrným povrchem až 600 m².kg⁻¹ často označované jako rychlovazné cementy. [3]

Podle normy ČSN EN 197-1 cementy dělíme:

Nové evropské normy zavádí 3 pevnostní třídy cementu, který označují symbolem CEM. Cementy: CEM 32,5N, CEM 42,5N, CEM 52,5N (číslo označuje pevnost v tlaku v MPa = N.mm⁻²) a cementy s rychlým nárůstem počáteční pevnosti CEM 32,5R, CEM 42,5R, CEM 52,5R (R – rapid). [4]



Obr. 1.1 Přehled druhů cementů [3]

1.1.2 Portlandský cement

Hydraulické tuhnutí CEM cementů probíhá hlavně v důsledku hydratace vápenatých křemičitanů (silikátů). Na hydrataci se v průběhu tuhnutí mohou v menší míře podílet i jiné složky, zejména hlinitany. Celkový obsah aktivního oxidu vápenatého (CaO) a aktivního oxidu křemičitého (SiO₂) musí být u CEM cementu větší než 50 hmotnostních procent. Naopak obsah oxidu sírového nesmí být v cementu větší než 3,5 % CEM třídy I a II, respektive 4,5 % u cementů třídy III až V. Hlavní složkou cementu je portlandský slínek, ale může dále obsahovat jako další hlavní složky hydraulické příměsi uvedené v tab.1.1. [2]

Kromě těchto hlavních složek obsahují cementy zpravidla síran vápenatý neboli sádrovec (CaSO₄.2H₂O), který slouží pro úpravu poměrů tuhnutí a ke slínkům se přidává od 2 až do 5 %. [1]

Tab. 1.1 Chemické složení cementu CEM [2]

oxid	obsah v (%)
CaO	56 až 69
SiO ₂	14 až 26
Al ₂ O ₃	4 až 8
Fe ₂ O ₃	1 až 8
MgO	0 až 6
SO ₃	0,5 až 4,5

Portlandský slínek se vyrábí pálením nejméně do slinutí (při teplotě 1300 až 1400 °C), jemně mleté směsi surovin. Hlavní suroviny jsou vápenec a dále slínek, hlíny a hlinité břidlice. Při pálení suroviny v rotačních pecích a po následném rychlém zchlazení slínku, vzájemnými vazbami oxidů CaO, SiO₂, vznikají v něm slínkové materiály, kterých je přes 20 druhů. Hlavní z nich, nejvíce zastoupené, jsou uvedeny v tab. 1.2.

Každý z těchto minerálů vnáší do cementu svoje charakteristické vlastnosti.

- Alit neboli křemičitan trojvápenatý C₃S nabývá pevnosti převážně v počáteční době do 28 dní a uvolňuje asi 500 kJ/kg hydratačního tepla.
- Belit α – modifikace křemičitanu dvojvápenatého C₂S (při nesprávném způsobu výroby vzniká β C₂S a γ C₂S, modifikace, které nejsou v cementu žádoucí), který přispívá k vaznosti cementu až po delší době hydratace a uvolňuje ze všech 4 složek nejmenší hydratační teplo asi 250 kJ/kg.
- Celit neboli hlinitanoželezitan čtyřvápenatý (brownmillerit), C₄AF s vodou rychle tuhne, přispívá k růstu pevnosti i po dlouhé době, uvolňuje asi 420 kJ/kg hydratačního tepla.
- Hlinitan trojvápenatý C₃A, nejrychleji reaguje s vodou a způsobuje rychlé tuhnutí a tvrdnutí (proto se ve stavebnictví musí přidávat do cementu sádrovec) Uvolňuje velké množství hydratačního tepla – okolo 1000 kJ/kg. Složením suroviny se dá ovlivnit poměrné zastoupení těchto mineralogických složek a tím i výsledné vlastnosti cementu. Více alitu a trikalciumaluminátu mají cementy s velkou počáteční pevností, více belitu mají cementy s nízkým hydratačním teplem a s pozvolným nárůstem pevnosti. [1] [2]

Tab. 1.2 Hlavní minerály slínku portlandského cementu [2]

Název chemický a mineralogický		Chemická značka	
křemičitan trojvápenatý (trikalciumsilikát)	alit	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
křemičitan dvojvápenatý (dikalciumsilikát)	belit, felit	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
hlinitan trojvápenatý (trikalciumaluminát)	-	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
železitohlinitan čtyřvápenatý (tetraalkiumferoaluminát)	celit brown- millerit	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Výroba cementu portlandského (CEM I) se děje společným mletím hlavních složek cementu, tj. slínku a síranu vápenatého CaSO_4 , popř. hydraulické přísady. Mletím se získá cement požadované jemnosti mletí a chemického složení.

Síran vápenatý CaSO_4 se přidává při mletí slínku v malém množství ve formě přírodního sádrovce nebo anhydritu, sádrových střepek popř. průmyslového odpadního sádrovce. Má funkci zpomalovače tuhnutí tím, že váže rychle tuhnoucí C_3A .

Vedlejší přísady jsou přidávány s cílem usnadnit výrobu (např. intenzifikátory mletí) nebo upravit vlastnosti cementu (např. plastifikační přísady, hydrofobizační přísady apod.). Jejich obsah nesmí překročit 1 % hmotnosti cementu. Pevnostní třídy spolu s požadavky na počátek tuhnutí uvádí tab. 1.3. [2]

Tab. 1.3 Třídy cementů vyrobených z portlandského slínku ČSN P ENV 197-1 [2]

Třída	Pevnost v tlaku [MPa]			Počátek tuhnutí [min]
	2 [d]	7 [d]	28 [d]	
22,5	-	$\geq 13,0$	$\geq 22,5 \leq 42,5$	$\geq 60,0$
32,5	-	$\geq 16,0$	$\geq 32,5 \leq 52,5$	
32,5-R	$\geq 10,0$	-	$\geq 32,5 \leq 52,5$	
42,5	$\geq 10,0$	-	$\geq 42,5 \leq 62,5$	
42,5-R	$\geq 20,0$	-	$\geq 42,5 \leq 62,5$	$\geq 45,0$
52,5	$\geq 20,0$	-	$\geq 22,5$	
52,5-R	$\geq 30,0$	-	$\geq 22,5$	
Třída 22,5 není obsažena v ENV 197-1 a platí pouze v ČR na přechodnou dobu				

1.1.3 Struskoportlandský cement

Je souborný název pro cementy železoportlandský a vysokopecní. Obecně to jsou maltoviny připravené semletím slínku a vysokopecní strusky. Cementová struktura vzniká rychlým ochlazením tekoucí strusky při výrobě surového železa ve vysoké peci a musí svým chemickým složením odpovídat vzorci:

$$\frac{w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{w_{\text{SiO}_2}} \geq 1\% \quad \dots \text{zásaditá} \quad (1)$$

kde w_{CaO} atd. jsou hmotnostní podíly jednotlivých složek. Železoportlandský cement obsahuje 65 až 80 % portlandského slínku a ve zbytku zásaditou vysokopecní strusku a sádrovec. Vysokopecní cement obsahuje 20 až 65 % portlandského slínku, zbytek tvoří vysokopecní granulovaná struska a sádrovec. Vysokopecní cementy mají nízký vývin hydratačního tepla a jsou dosti odolné v agresivním prostředí síranových a alkalických vod. Pevnostně se

struskoportlandské cementy mnoho neliší od portlandských. Proti chemickým vlivům jsou tím odolnější, čím více obsahují strusky. [1]

1.1.4 Hlinitanový cement

Hlinitanové cementy vznikají rozemletím aluminátových slínek (získaných pálením vápence a bauxitu – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v elektrických pecích) na jemný prášek, při čemž se při mletí nesmí přidávat sádrovec. U tohoto cementu působí ne jako zpomalovač, ale jako urychlovač tvrdnutí, stejně jako CaO . [3]

Pevnost hlinitanového cementu při normální a při nižších teplotách roste velmi rychle, za 24 hodin dosahuje až 70 % konečné pevnosti. Protože má větší potřebu vody pro úplnou hydrataci a vydává větší hydratační teplo, je citlivý na vyšší teploty během tuhnutí (nad 25°C). Přestoupí-li tuto teplotu projevuje se nejen vznikem nebezpečí tvorby málo pevného hydrohlinitanu C_3AH_6 , ale i změnou barvy na lomu prvku. Obsah SO_3 může dosáhnout max 2%. Hlinitanové cementy po smíchání s vodou nejprve volně tuhnou, poté následuje rychlé tvrdnutí s velkým vývinem hydratačního tepla (až 5 krát větším než u PC), zejména mezi 6 až 12 hodinou tvrdnutí. [3]

Hlinitanový cement neobsahuje hydroxid vápenatý a obsahuje nerozpustný hydroxid hlinitý, proto je více odolný v chemickém agresivním prostředí. [2]

Tento druh cementu se používá z 90 % pro výrobu žárobetonu, pro formovací směsi je drahý. [1]

Tab. 1.4 Chemické a mechanické vlastnosti hlinitanových cementů [3]

Druh	obsah oxidů v %				třída cementu	vaznost v tlaku (v MPa) minimálně	
	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SiO_2		po 1 dni	po 3 dnech
	max.	max.	max.	max.			
I.	35	-	3	-	450	30	45
					550	40	55
II.	60	2	1,5	5	350	-	35
III.	70	1	1	1,5	250	-	25

1.1.5 Speciální druhy cementů

Pro možnost kombinace nároků na vlastnosti cementu ke konkrétním účelům je k dispozici široký sortiment cementů. Kromě základních druhů cementů CEM I. až CEM V. mohou cementárny nabízet i řadu speciálních cementů podle svého výrobního předpisu (podnikové normy). [2]

1.2 Proces tuhnutí a tvrdnutí

Průběh tuhnutí a tvrdnutí cementu (ale i jiných pojiv) je velmi složitý, spojitě probíhající děj, o němž bylo vysloveno několik hypotéz. Le Chatelier vysvětloval tento pochod krystalizací zplodin hydratace z přesycených roztoků v jehlicovitých krystalech. Michaelis naproti tomu tzv. koloidním sesycháním. Teprve Rebindér vysvětluje tyto děje komplexním způsobem pomocí tzv. fyzikálně-chemické mechaniky, takže se dají aplikovat na procesy zpevňování všech hydratujících pojiv. V této teorii je zahrnut vlastní proces hydratace, tj. působení vody a vznik různých hydrátů z petrografických složek i reologické procesy spojené s vývojem, deformací a relaxací hydratačních produktů během tuhnutí a tvrdnutí pojiva. Jedná se tedy o prolínající se děje chemické, fyzikálně-chemické a fyzikálně-mechanické. [3]

Podle této teorie určuje pevnost polykrystalických látek především vznik styků (kontaktů) mezi chaoticky prorůstajícími a proplétajícími se krystalky nově vznikajících sloučenin s chemicky vázanou vodou. [3]

Přechodnou 1. etapu tuhnutí a tvrdnutí tvoří přechod iontů z krystalické mřížky jednotlivých minerálů pojiva do vodního prostředí a vlastní hydratace těchto minerálů. Tím se vytvářejí nasycené roztoky, které se tímto dynamicky probíhajícím dějem přesytí. Z přesyceného roztoku pak vzniká nová krystalická mřížka (hlavně na povrchu hydratujících minerálů zrn pojiva), která je v daných podmínkách dostatečně stabilní (nerozpustí se). Krystalizace a rekrystalizace pokračuje dále a počíná se formovat základní kostra krystalické struktury. Kolem prvních jehliček jako jader vznikají krystaly hydratovaných složek, rostou a prodlužují se, až vzniknou vzájemné kontakty. Dochází nejen k dotyku, ale i k prorůstání a proplétání těchto novotvarů, a tím k působení molekulárních sil a mechanickému svázání (zaklesnutí, tření, apod.) [3]

V dalším stádiu již nevznikají novotvary, ale dochází k obrůstání vzniklé kostry, a tím k zpevňování struktury. V této 2. fázi – tvrdnutí (kromě zpevňování krystalických vazeb) může docházet již i ke vzniku vnitřních pnutí v důsledku orientovaného vzrůstání krystalků do mezikrystalických prostor. Toto vnitřní pnutí může částečně rozrušit v nejslabších spojích krystalickou strukturu. [3]

Tímto pochodem výchozí monokomponentní systém (pojivo – voda) mění své reologické vlastnosti. Přechází přes koloidní a krystalický stav a vytváří pevný umělý cementový kámen s jistými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. [3]

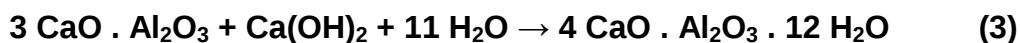
1.2.1 Tuhnutí Portlandského a hlinitanového cementu

Na počátku pochodu dochází k rozpouštění účinných látek cementu ve vodě, až vzniká přesycený roztok. Na povrchu částic maltoviny probíhá dehydratace, přesycení se mnohokrát zvětšuje, až z něho nastane krystalizace. Přitom koncentrace hydratační zplodiny prochází v určitém okamžiku maximem, a pak vlivem krystalizace klesá. Dalším obdobím je vznik gelu. Vytvoří se gelová síť, která brání volnému pohybu krystalů. Příčinou zpevňování cementu jsou jak čistě mechanické jevy, které souvisí s prorůstáním hmoty krystalky hydroxidu vápenatého, tak krystalizace a stárnutí gelu vzniklého hydratací slínekových nerostů (nejčastěji hydrokřemičitanů vápenatých s povrchově adsorbovanými ionty vody a vápníku). [1]

Chemická příčina tuhnutí portlandského cementu je reakce křemičitanu trojvápenatého s vodou:



Hlinitany obsažené v cementu hydratují mnohem rychleji, a proto na nich závisí rychlejší nebo pomalejší tuhnutí cementu:



Portlandské cementy mají rozličné složení a jemnost. Současný názor na průběh tuhnutí lze shrnout následovně.

V prvních minutách smáčení zrn cementu, doprovázené rychlým vývojem tepla, se rozpouští síran vápenatý a hlinitany vápenaté. Jejich vzájemnou reakcí vznikne ettringit, pokryje povrch zrn cementu a zpomalí další hydratační pochody. Po spotřebování sádrovce hydratuje přebytek hlinitanů a hmota začíná tuhnout. Začínají se uplatňovat křemičitany vápenaté a vzniká nasycený roztok hydroxidu vápenatého a koloidní hydrogenkřemičitan vápenatý. [1]

Proces tuhnutí a tvrdnutí cementu, počátek a rychlost nárůstu počátečních pevností, velikosti počátečních a konečných pevností lze ovlivnit těmito faktory:

- úpravou mineralogického složení portlandského cementu
- zvyšováním měrného povrchu portlandského cementu
- úpravou vodního součinitele
- ohříváním cementové směsi
- množstvím regulátorů tuhnutí
- chemickými přísadami – urychlovači tuhnutí a tvrdnutí, přísadami regulující obsah vody ve směsi atd.
- technologickými opatřeními tj. způsobem a intenzitou zhutnění cementové směsi, dodržením doby zpracovatelnosti, dodržením dávkování surovin, povrchovým ošetřením formy atd. [2] [4]

1.2.2 Vodní součinitel

Aby mohla směs tuhnout, je nutno do ní přidat vodu. Přidáme-li teoretické množství vody do směsi, získáme směs velmi suchou a nesnadno zpracovatelnou. Hmotnost použité vody se často vyjadřuje v poměru k hmotnosti použitého cementu, tj. vodním součinitelem m_v/m_c (m_v je hmotnost vody a m_c je hmotnost cementu). Vodní součinitel závisí na zpracovatelnosti směsi, na podmínkách, při nichž je směs zpracována. Obvykle bývá v rozmezí od 0,6 do 0,8.

m_v můžeme vyjádřit [1]:

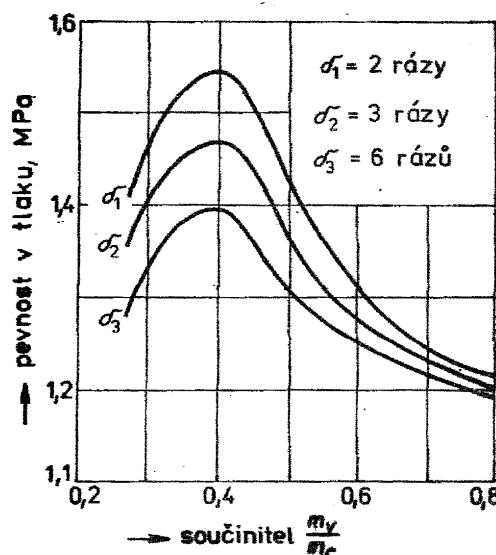
$$m_v = m_{v1} + m_{v2} \quad (4)$$

kde m_{v1} je hmotnost vody nezbytně nutné k řádné hydrataci cementu (u portlandských cementů 0,17 až 0,20)

m_{v2} je hmotnost vody nutná pro dobrou zpracovatelnost cementové směsi.

Voda musí být nezávadná, má mít $\text{pH} \approx 7$, tj. neutrální, lze však připustit $\text{pH} \approx 4,5$ až 10. Slabší kyselost vody však nevádí, v některých případech vede dokonce ke zvýšeným pevnostem. Závislost vodního součinitele na pevnosti a

zpracovatelnosti cementové směsi ukazuje obr. 1.2. Zvyšování vodního součinitele se projevuje ztrátou rychlosti tuhnutí, mechanické hodnoty jsou funkcí spěchování. Optimální pevnosti jsou při vodním součiniteli $m_v/m_c = 0,4$ až $0,6$. [1]



Obr. 1.2 Vliv vodního součinitele cementové směsi na její mechanické vlastnosti[1]

1.2.3 Vaznost

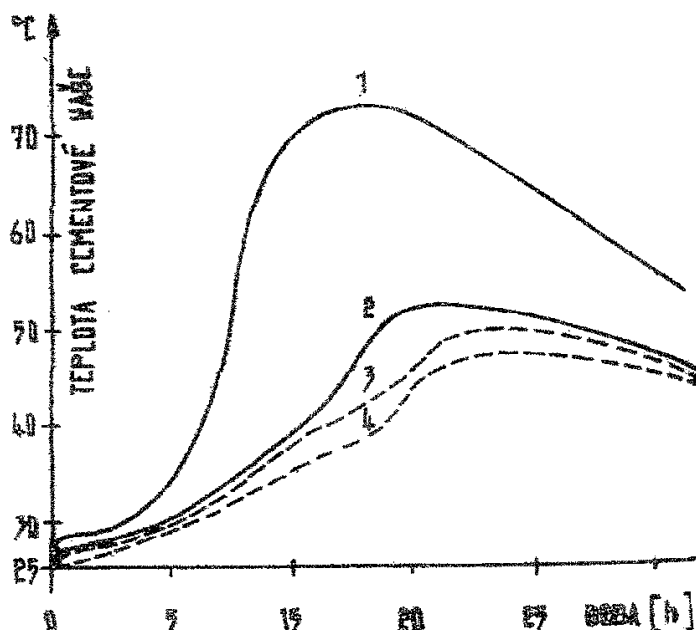
Je nejdůležitější mechanickou vlastností cementů. Je to vlastně schopnost cementů v procesu tvrdnutí vytvářet pevné krystalické vazby, a tím vázat i vložená plniva, např. kamenivo.

Vaznost závisí na mnoha činitelích z nichž nejdůležitější z jsou:

Mineralogické složení cementů, jemnost mletí, množství přidané vody, doba a způsoby uložení cementu (stáří, hrudkovitost), teplota prostředí, doba tvrdnutí, vliv přísad aj. Je-li cement nevhodně skladován, může docházet k podstatnému snížení jeho vaznosti tak, že po jisté době může být již neupotřebitelný. Proto se nemají běžné cementy skladovat déle než 3 měsíce a velmi jemně mleté (např. rychlovazné) ne déle než 1 měsíc. Přitom mají být chráněny před vlivem vlhkosti. Déle skladované cementy se musí vždy podrobit zkoušce vaznosti. [3]

1.2.4 Hydratační teplo

Je tepelným projevem hydratace cementu a uvolňuje se s rozdílnou intenzitou. Hydratační teplo se početně vyjadřuje v kJ/kg. V praxi se používá metoda určování tepelného průběhu hydratace. Její princip spočívá v tom, že se po dobu 30 až 100 hod v určitých časových intervalech měří teplota tuhnoucí a tvrdnoucí kaše připravené předepsaným způsobem, vytemperované na určitou teplotu (10, 20, 25°C apod.) a vložené do kalo rimetru (např. termoelektrického). Graficky se zaznamenává časový průběh teplot viz obr. 1.3. [3]



Obr. 1.3 Teplotní průběh hydratace cementů [3]

kde křivka 1 ... cement portlandský
 křivka 2 ... cement struskoportlandský
 křivka 3 ... cement směsný
 křivka 4 ... cement vysokopecní

1.2.5 Rychlost tuhnutí cementu

Rychlost tuhnutí cementů je velmi důležitá a může se určovat fyzikálními prostředky (Vicatův přístroj), změnou elektrického odporu atd. Doba tuhnutí se může upravovat urychlovači nebo zpóźdovači tuhnutí. Mletý portlandský slínek dává jen rychle tuhnoucí maltovinu, není tedy pro obvyklé betonování zpravidla upotřebitelný. Proto se k portlandskému cementu přimílá zpomalovač tuhnutí, což je sádrovec (CaSO_4). Takový cement, který obsahuje 2 až 3% sádrovce a je obchodní jakosti, má zaručeno dle ČSN 72 2121-72 počátek doby tuhnutí pod 60 min a konec doby tuhnutí pod 12 hod. Pro slévárenské účely vyhovuje spíše rychle tuhnoucí cement a různými fyzikálními nebo chemickými prostředky se doba tuhnutí cementu upravuje.

Pro použití do formovací směsi se portlandský slínek nezdá vhodný vzhledem k silné hydrofilnosti a z toho vyplývajících potíží při skladování. Také skutečnost, že semíláním ve slévárnách by se výroba prodražila, je nepříznivá.

K urychlování tuhnutí se mohou použít u portlandských cementů všechny soli alkalických kovů, alkalických zemin a vícemocných kovů. Dusičnany mají jen malý vliv, kdežto chloridy, hydroxidy a rozpustné uhličitany mnohem větší. Nejčastěji se používá chlorid vápenatý (CaCl_2). Podobně jako soli se chovají i některé jejich kyseliny. Také vodní sklo může sloužit jako urychlovač tuhnutí, ale konečné pevnosti jsou až o 40% nižší. Zhoršuje se také stálost objemu.

U různých cementů se různé druhy chemických látek mohou projevovat různě. Proto některé chemické látky, které urychlují tuhnutí portlandských cementů, zpomalují tuhnutí hlinitanových cementů a naopak.

Urychlovače tuhnutí hlinitanových cementů:

CaSO_4 – zrychluje v množství nad 0,25 %, NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 .

Tuhnutí naopak zpomalují:

NaCl , KCl , HCl .

Pro stavební účely se vyrábějí průmyslové urychlovače tuhnutí betonu, které mají komplexní charakter. Ve slévárenských cementových směsích se uplatňuje především Rexal S, který obsahuje 40 % roztok CaCl_2 , kyselinu chlorovodíkovou, popř. malé množství chloridu barnatého. Vedle vysoké rychlosti tuhnutí působí rovněž ve směsi jako plastifikátor. Při práci s tímto urychlovačem je nutno postupovat opatrně, neboť Rexal je látka žíravá. Přehled vybraných urychlovačů uvádí tab. 1.5 [1] [4]

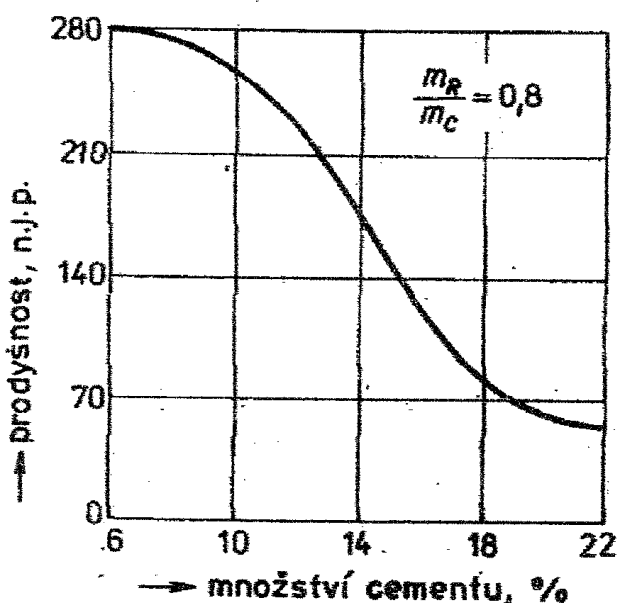
Tab. 1.5 Urychlovače tvrdnutí cementu

Druh Chloridové	Chemické složení	Předpokládaná reakce
	CaCl_2	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - sorbce v mezivrstvách Ca - hydrosilikátů
	AlCl_3	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$
	FeCl_3	$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3$
	HCl	$2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	NaCl	
	BaCl_2	
Alkalické	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$
	K_2CO_3	$6\text{NaOH} + 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$
	NaOH	$6\text{NaOH} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$
	KOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Dusitany	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Podle koncentrace působí katalyticky
Dusičnany	NaNO_2	jako urychlovače nebo jako retardéry tuhnutí
	KNO_3	
	KNO_2	
Sířany	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$
	K_2SO_4	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$
Organické	trietanolamin Ca-mravenčan formaldehyd polymetyl- siloxany sulfonované naftalenové deriváty močovina	Závisí na koncentraci dávky, působí katalyticky na urychlení hydratace anebo retardačně

Dávky přísad se obvykle pohybují od 0,1 do 0,3 % hmotnosti cementu. Jejich působení nutno pro konkrétní cement laboratorně ověřit. Vhodná metoda je hodnocení vývinu hydratačního tepla cementu v čase. Přísady většinou vykazují nežádoucí synergické efekty: NaOH zhoršuje objemovou stálost betonu. Na_2CO_3 a K_2CO_3 snižuje pevnosti a zhoršuje objemovou stálost betonu. NaCl snižuje pevnosti a vytváří výkvěty, koroduje ocel. [4]

1.3 Pevnostní charakteristiky a prodyšnost cementových směsí

Ihned po přípravě jsou mechanické hodnoty formovací směsi velmi slabé. Při nižším vodním součiniteli je také malá plasticita. Počáteční tuhnutí směsi začíná v době kolem 60 až 180 minut po přípravě, jestliže se užilo portlandského cementu nebo cementu hlinitanového. Aby byla směs dobře plastická, zvyšuje se vodní součinitel na hodnotu 0,8 až 1,0. Nedoporučuje se užívat nižšího obsahu vody než 6 až 7 %. V opačném případě je velká křehkost směsí. Při užití vyššího obsahu (nad 10 %) cementu je velká přilnavost na modelové zařízení a zhorší se vysychání směsi. Snižuje-li se obsah cementu, snižují se také mechanické hodnoty. Zvýší-li se obsah cementu nad 15 %, zvyšují se pouze kohezní síly a snižuje se prodyšnost. Vliv obsahu cementu na prodyšnost je velmi značný. Vliv obsahu cementového pojiva na prodyšnost formovací směsi při zachování vodního součinitele 0,8 (použit Rexal S) je na obr.1.4 [1]



Obr. 1.4 Vliv množství cementu na prodyšnost směsi [1]

1.3.1 Plasticita cementových směsí

Aby se zvýšila plasticita cementových směsí a její vaznost za syrova, přidávají se malé přísady sacharidů. Přísadou 0,5 až 1 % dextransu je možno zvýšit vaznost směsi až na 100 kPa.

1.4 Penetrace kovu do forem

Penetrace kovu je příčinou řady slévárenských vad. Podle návrhu třídníku vad odlitků navržené v publikaci T.Elbel a kol. [6] patří tyto vady do třídy 200 – vady povrchu.

Skupiny 210 – připečeniny a podle jejich hloubky rozlišujeme druhy vad:

211 – drsný povrch

212 – povrchové připečeniny

213 – hluboké připečeniny, zapečeniny

1.4.1 Připečeniny – 210

211 drsný povrch

Zásadní rozdíl mezi drsností povrchu a povrchovou připečeninou je v tom, že tekutý kov kopíruje povrch formy a neproniká mezi zrna ostřiva hlouběji než do poloviny jejich průměru a to bez jakýchkoliv vzájemných reakcí (chemických reakcí). Díky tomu se zbytky formovací směsi snadno oddělují a povrch se stává pouze drsným. Vysokou zabíhavostí a smáčivostí povrchu se vyznačují především grafitické litiny (LLG a LKG). [7] [10]

212 povrchové připečeniny

Roztavený kov penetruje v povrchové vrstvě formy do větší hloubky než je polovina průměru zrn ostřiva v důsledku fyzikálně-chemických reakcí. Díky těmto reakcím vzniká např. fayalit ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Připečený povrch odlitků je možné očistit např. tryskáním. [7]

213 hluboké připečeniny, zapečeniny

Roztavený kov penetruje do značné hloubky, která může dosahovat u velkých odlitků až několik centimetrů. Tento druh vady vzniká nejčastěji u masivních odlitků, v silně tepelně exponovaných místech formy (jádra). Vzniká konglomerát kovu a formovací směsi často velmi těžce oddělitelný od povrchu (vypalování pomocí elektrod, oxidační žíhání, vysekávání, broušení). [7] [10]

Vznik zapečenin je ovlivňován řadou faktorů. Je to teplota odlévaného kovu (stupeň přehřátí), druh kovu (obsah legujících prvků), stupeň dezoxidace oceli (reoxidační pochody při lití a plnění formy), metalostatický a metalodynamický účinek tekutého kovu, povrchové napětí kovu, viskozita (smáčení formy), druh ostřiva a pojivového systému (chemická povaha formy), granulometrická skladba ostřiva a jeho hranatost, stupeň zhutnění (velikost aktivních pórů), plynový režim formy (chemické složení, tlak plynů a vodních par) atd. Tyto mechanismy se dají shrnout do pochodů tepelných, fyzikálně-chemických a mechanických. [9]

1.4.2 Mechanismy vzniku penetrace

- mechanická penetrace
- chemická
- penetrace účinkem par kovů
- explozivní penetrace
- expanzní penetrace
- penetrace iniciovaná cristobalitickou expanzí [9] [10] [11]

1.4.3 Mechanická penetrace

Mechanická penetrace nebo také penetrace kovu přes tekutou fázi byla definována jako, transport roztaveného kovu do mezizrnových prostorů ve formě, vlivem metalostatického a metalodynamického tlaku nebo pomocí kapilárních sil. Faktory ovlivňující mechanickou penetraci ukazuje tab. 1.6.

Tab. 1.6 Faktory ovlivňující mechanickou penetraci. [8]

Zvýšení podporuje sklon k penetraci	Zvýšení snižuje sklon k penetraci
metalostatický tlak	povrchová energie (napětí)
dynamický tlak	úhel smáčení mezi kovem a form. směsí
velikost pískových zrn (prodyšnost, hustota směsi)	nátěry
lící teplota	upěchovanost směsi

Fyzikálním základem mechanické penetrace ukazuje rovnice rovnováhy (5) na rozhraní forma-tekutý kov [8] :

$$p_{st} + p_{dyn} + p_{exp} = p_{\gamma} + p_f + p_{gas} \quad (5)$$

kde: p_{st} metalostatický tlak

p_{dyn} metalodynamický tlak

p_{exp} expanzní tlak

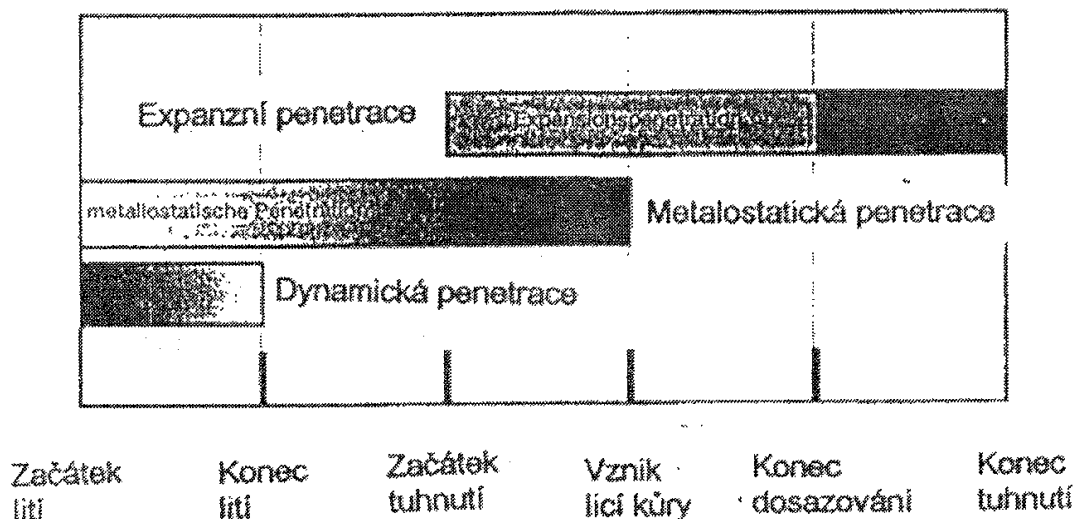
p_{γ} kapilární tlak

p_f tlaková ztráta třením při pohybu kovu v pórem směsi

p_{gas} tlak plynů ve formě

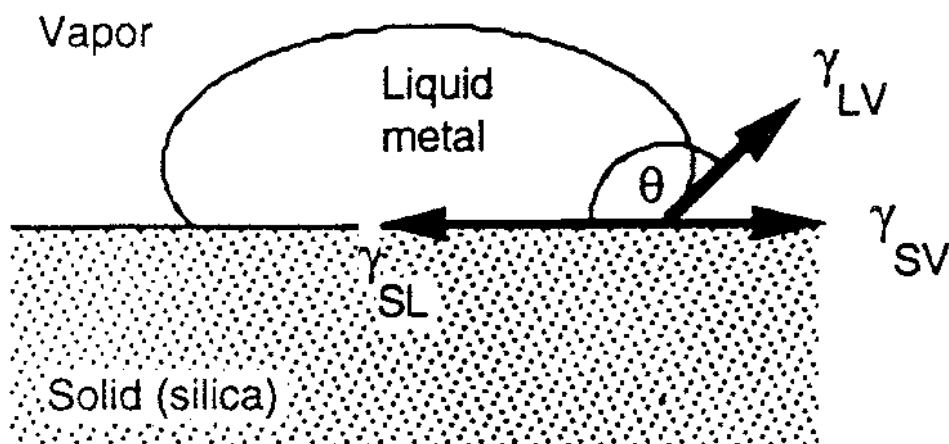
Levá strana rovnice (5) vyjadřuje tlaky v tekutém kovu a pravá strana vyjadřuje odpor nebo naopak podporu pronikání kovu do formy. Expanzní tlak vyskytující se v levé části rovnice existuje pouze u litin, na rozdíl od ocelí, kde nebude v rovnici figurovat vůbec.

Vlivy na levé straně rovnice (v tekutém kovu) nepůsobí všechny ve stejný okamžik. Na obr. 1.5 je znázorněno jejich působení během lití a tuhnutí. [7] [8] [12]



Obr. 1.5 Časový průběh působení tří způsobů mechanické penetrace [8]

Na pravé straně rovnice má největší vliv kapilární tlak. Ten závisí především na úhlu smáčení, povrchovém napětí a na průměru pórů. Schématické znázornění úhlu smáčení θ a povrchového napětí mezi taveninou a povrchem formy γ_{LV} ukazuje obr. 1.6 [7]



Obr. 1.6 Rovnováha mezi taveninou a povrchem formy [7]

Rovnováhu mezi povrchovým napětím γ mezi třemi mezifázovými rozhraními ukazuje rovnice (6) [7]

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (6)$$

kde: γ_{LV}napětí mezi taveninou a plynem
 γ_{SV} napětí mezi formou a plynem
 γ_{LS} napětí mezi taveninou a formou
 θúhel smáčení

Pokud je úhel smáčení $\theta > 90^\circ$, tak kapilární tlak p úsobí proti pronikání kovu do formy tzn. forma je nesmáčivá. Dochází-li k chemickým reakcím mezi kovem a formou (je-li ve formě oxidační atmosféra), tak se zmenší úhel smáčení a kov bude do pórů vtahován – kapilární tlak bude mít negativní hodnotu. Ostatní členy na pravé straně rovnice (5) mají podstatně nižší hodnoty než kapilární tlak. Tlak plynů ve formě má jen minimální hodnoty u různých směsí bylo naměřeno 1 – 1,25 atm. Třecí odpor závisí na hloubce penetrace (délce toku kovu), viskozitě taveniny, rychlosti proudění a na pórovitosti formy. Z pohledu formovací směsi tedy můžeme pomoci jejím lepším upěchováním a menší zrnitostí ostříva. [7] [8] [12]

Úhel smáčení θ je možné vyjádřit jako funkci chemického složení a teploty jak ukazuje rovnice (7).

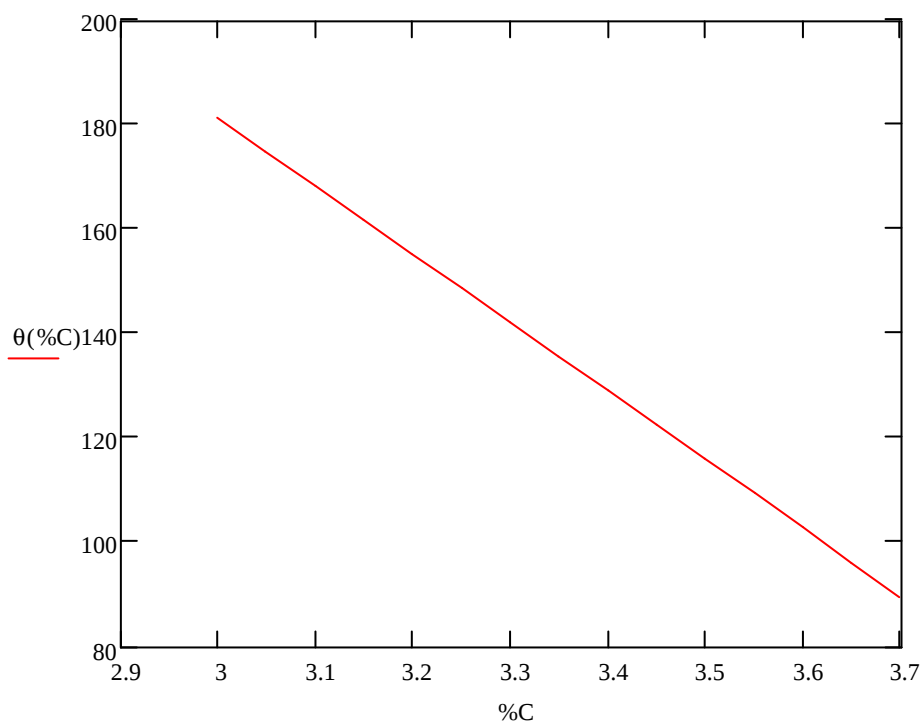
$$\theta(\%C) = 292.837 + A(\%C) + B + C + D + E + F + G(\%C) + H(\%C) + I + J + K \quad (7)$$

kde: $A(\%C) = -45,159.\%C$, $B = -106,34.\%Si$, $C = -343,401.\%Si$,
 $D = 18,527.\%Mn$, $E = -36,678.\%P$, $F = 0,341.t$, $G(\%C) = 31,813.\%C.\%Si$,
 $H(\%C) = -0,118.\%C.t$, $I = 96,114.\%Si.\%S$, $J = 0,544.\%S$, $K = 129,745.\%Mn.\%P$

Počáteční podmínky pro obr.1.7 byly definovány následovně:

$\%C = 3,3.05..3.7$ $\%Si = 2.3$ $\%Mn = 0.63$ $\%P = 0.11$ $\%S = 0.12$
 $t = 1350^\circ C$

Rovnice (7) byla rozložena do několika polynomů A až K a výsledkem je obr. 1.7. Vidíme, že se vzrůstajícím množstvím uhlíku klesá úhel smáčení θ . [14]



Obr. 1.7 Vliv chemického složení litiny na úhel smáčení θ

Dynamický tlak je funkcí měrné hmotnosti a rychlosti dle rovnice (8) [7]

$$p_{\text{dyn}} = \rho \cdot V^2 / 2 \quad (8)$$

kde: ρměrná hmotnost

Vrychlost kovu dopadajícího na povrch formy (jádra)

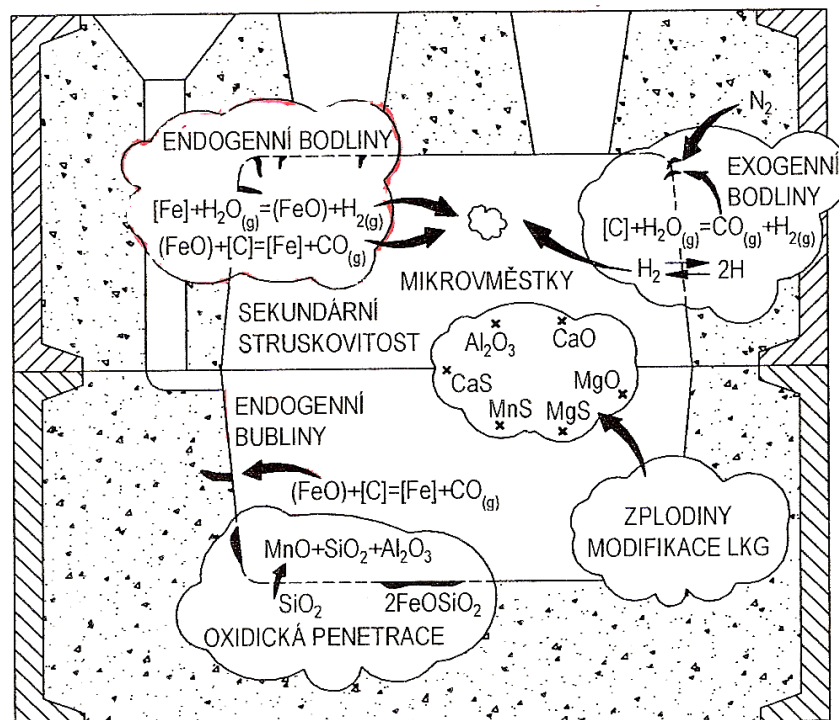
Principiálně závisí na výšce vtokového kanálu, licí výšce nad vtokovou jamkou, rozměrech rozváděcího kanálu a tvaru zářezů. [7]

Penetrace kovu do formy je děj diskontinuální, tj. probíhá po skocích. S přehřátím kovu se prodlužuje doba styku kovu s formou, avšak forma je zatím studenější nežli kov. U pravých tepelně vysoce namáhaných jader po prvotním natuhnutí kovu nastává za určitých tepelných poměrů opětně roztavení tuhé fáze (cyklické natuhávání, což je mnohem nebezpečnější pro možnou penetraci do jádra, které má vyšší teplotu nežli kov.) Tím jsou vytvořeny příznivé podmínky i pro vznik hlubokých připečenin. Rychlost i hloubka prohřátí jádra je závislá na tepelně akumulární schopnosti (koeficientu tepelné akumulace, b_f). Použitím jader s vysokým b_f (nekřemenná ostřiva, chlazení jader apod.) nedovolí roztavení prvotní kůry odlitku a k penetraci nedojde. [10]

1.4.4 Chemická penetrace

Obecně lze za chemickou penetraci označit případ, kdy součástí mechanismu penetrace je chemická reakce mezi tekutým kovem nebo jeho reakčními produkty a materiálem formy. Při lití dochází především k oxidaci kovu. [8]

Při výrobě odlitků a odlévání kovu na vzduchu dochází od okamžiku vylití kovu z tavicí pece, v odlévací pánvi a po průchodu slévárenskou formou k sekundární (druhotné) oxidaci. Kromě toho se rozlišuje také terciální oxidace probíhající v odlitku při teplotách mezi likvidem a solidem, kterou nazýváme reoxidací kovu. Při styku slitin železa s kyslíkem během odlévání na vzduchu se oxidují všechny prvky, které mají za daných podmínek vyšší afinitu ke kyslíku než železo. Důsledkem této reoxidace jsou pevné, tekuté a plynné produkty, které mohou reagovat se slévárenskou formou za vzniku různých povrchových i vnitřních vad odlitků. Přehled vad, které mohou vznikat během reoxidace ukazuje obr.1.8 [13]



Obr. 1.8 Reoxidační procesy ve slévárenské formě a jejich důsledky [13]

Po vstupu tekuté oceli nebo litiny do pískové formy, tavenina předává své teplo formě, ve které se nejdříve začíná rozpínat vzduch v pórech mezi zrny ostřiva. Teplo přemění vlhkost ve směsi na vodní páru a vytvoří tak zónu suché směsi. Tato zóna se zvětšuje během tuhnutí a přenáší teplo dál do formy. Kyslík z vodní páry může reagovat s uhlíkem obsaženým v kovu nebo se železem a doprovodnými prvky v oceli a litině. Termodynamická data nám ukazují, že uhlík oxiduje přednostně před železem a tím jej chrání před oxidací. Po vyčerpání uhlíku (oduhličení povrchu) oxiduje kyslík další prvky obsažených v tekutém kovu podle jejich afinity ke kyslíku, jejíž mírou je záporná hodnota volné entalpie, která je vyjádřena vztahem (9). Prvky oxidují dle následující řady $C > Si > Mn > Fe$. [7] [12] [13].

$$(afinita)_{p,T} = -\Delta G = -\Delta H + T \cdot \Delta S \quad (9)$$

kde: ΔH reakční teplo

ΔS změna entropie

T teplota

Z tohoto vztahu vyplývá, že čím zápornější je hodnota ΔG reakce vyjadřující vznik oxidu, tím stálější je oxid. Důležité je také zvláštní postavení uhlíku proti všem prvkům, jehož ΔG s teplotou klesá do zápornějších hodnot a jeho afinita ke kyslíku tedy s rostoucí teplotou roste. Uhlík tak může za vysokých teplot redukovat většinu oxidů. [13]

U syrových forem při odlévání oceli a litin mohou vznikat tyto reakce:

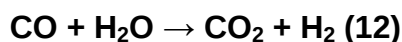
Reakce vodní páry s uhlíkem obsaženým v uhlíkatých materiálech např. kamenouhelná moučka:



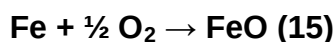
Reakce vodní páry s uhlíkem rozpuštěným v oceli nebo litině:



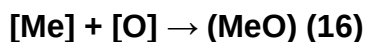
Reakce vytvořeného oxidu uhelnatého s vodní párou:



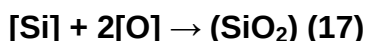
Na rozhraní forma/kov může být Fe a další prvky oxidovány:



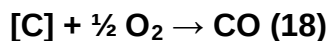
Další doprovodné prvky rozpuštěné v železe reagují podle rovnice:



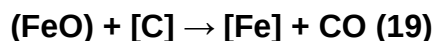
Oxidace křemíku může probíhat podle rovnice:



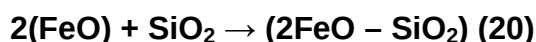
U forem pojených organickými pojivy, se neočekává výskyt vlhkosti, kromě té, která se vyskytuje v okolním vzduchu. Také uhlíkaté látky nejsou ve směsi obsaženy, takže přichází v úvahu pouze reakce mezi kyslíkem ze vzduchu a uhlíkem rozpuštěným v kovu dle rovnice:

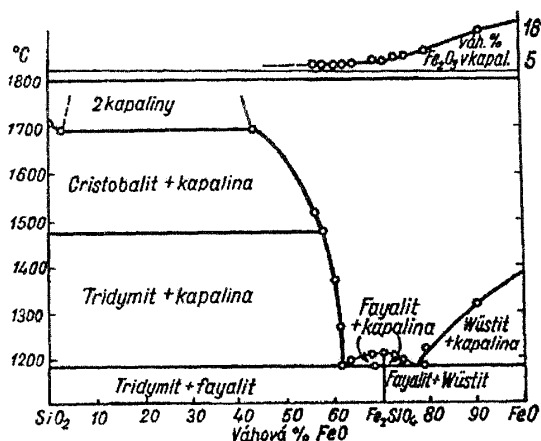


Reakce kovových oxidů s uhlíkem z kovové taveniny (oceli nebo litiny):

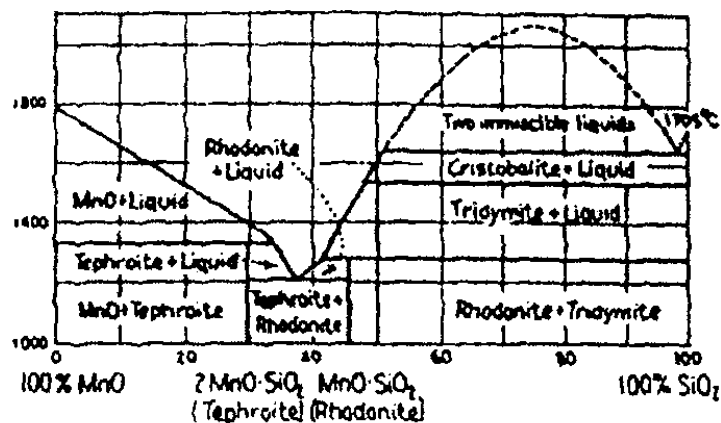
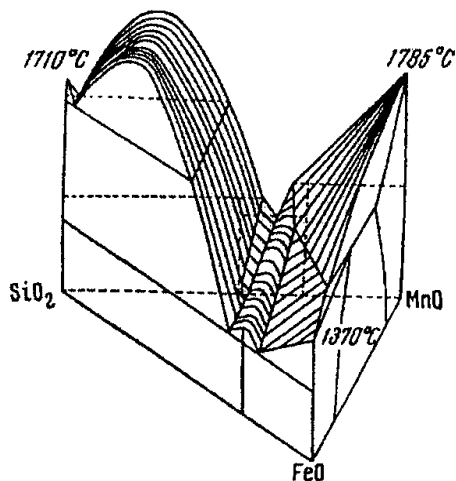


Formou strusky vznikají oxidické produkty FeO, SiO₂, MnO, Al₂O₃. FeO, které mohou reagovat např. s SiO₂ křemenného ostříva. Křemen je sloučenina silně kyselá a reaguje s látkami zásaditými za vzniku sloučenin o snížené žáruvzdornosti a vzniká fayalit podle rovnice (20) [11] [13]:

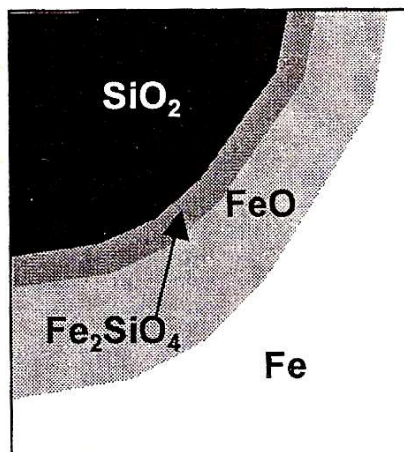


Obr. 1.9 Binární diagram FeO – SiO₂ [11]

Teplota tavení fayalitu je v literatuře uváděna mezi 1185 – 1205°C. Tato teplota se dále snižuje, přistoupí-li do reakce MnO (např. u Mn-ocelí) se tvoří ternární eutektikum FeO – SiO₂ – MnO viz obr. 1.11 [11]

Obr. 1.10 Binární MnO – SiO₂ [11]Obr. 1.11 ternární diagram MnO – SiO₂ – FeO [11]

Na obr.1.12 je vidět, že železo v oceli nebo litině je oxidováno na oxid FeO a ten vytvoří s SiO_2 dle rovnice (20) vrstvu fayalitu (Fe_2SiO_4) na zrnech ostřiva a tím je separuje od taveniny. [15]

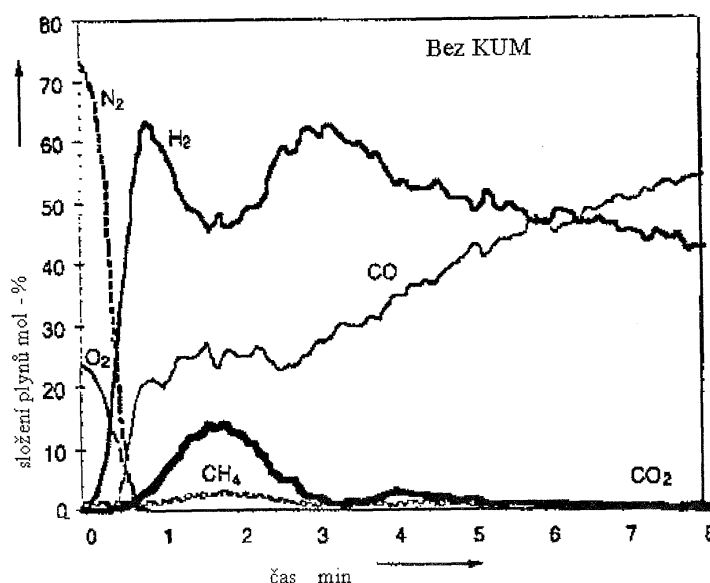


Obr. 1.12 Charakteristické oblasti chemické penetrace [15]

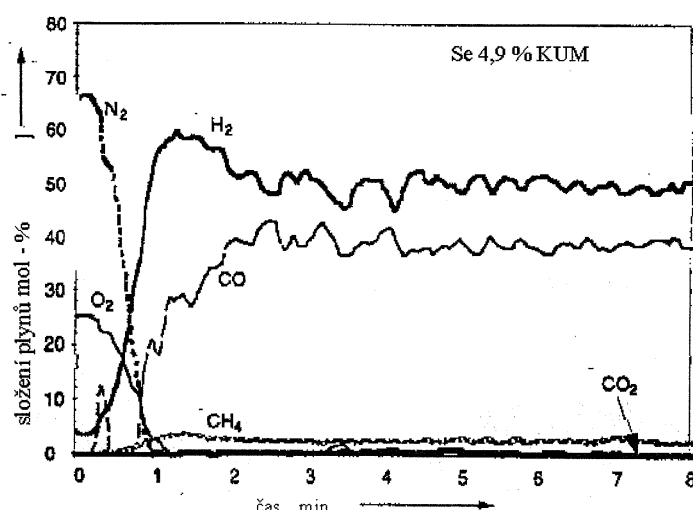
1.4.5 Vliv atmosféry na rozhraní forma kov

Vznik oxidu železa má zásadní význam pro nebezpečí vzniku penetrace. Jak již bylo uvedeno v předchozí části oxid železa reaguje s křemenem za vzniku nízkotavitelného fayalitu (s úhlem smáčení $\theta = 21^\circ$) a tím mohou vznikat připečeniny při teplotách nižších než je teplota tavení kovů.

Je obtížné si představit, že atmosféra právě odlitého odlitku může být oxidační. Autoři [7] se pokoušeli změřit složení atmosféry na rozhraní forma-kov u odlitku z litiny s lupínkovým grafitem bez a s použitím kamenouhelné moučky. Cílem bylo zjistit jaké jsou podmínky pro vznik chemické penetrace. Ze změřeného složení atmosféry sestavili následné grafy obr.1.13 a obr.1.14



Obr.1.13 Složení atmosféry v syrové formě po odlití – bez KUM [8]



Obr.1.14 Složení atmosféry v syrové formě po odlití s 4,9% KUM [8]

Bylo zjištěno, že při použití směsi bez KUM atmosféra byla oxidační první 4 minuty. Kyslík schopný oxidace byl po 4 minutách vytlačen vodní párou. To, že nedošlo k oxidaci železa si autoři vysvětlují dostatkem uhlíku v kovu, který přednostně oxiduje před železem a pozdější redukční atmosférou dle rovnice (18).

Pokud by bylo ve formě nedostatečné množství uhlíku pro reagování veškerého kyslíku bude vznikat oxid uhličitý CO_2 dle rovnice (12). Tento oxid uhličitý poté může reagovat s oxidy železa dle rovnice (13) a vzniklý oxid může podporovat vznik fayalitu. Je důležité, aby bylo ve formě vždy dostatečné množství, neboli kritický obsah uhlíku pro oxidaci kyslíku. [12]

U směsi s KUM obr.1.15 autoři uvádějí, že oxidační atmosféra nebyla nalezena vůbec. Hlavní uvolňované plyny pro oba případy byly CO a H_2 . Po dobu 2 minut z formy unikalo velké množství páry. To, že se v odlitku v obou případech nenašly oxidy železa autoři vysvětlují tím, že LLG má vysoký obsah uhlíku a ten ji chrání za vzniku CO dle rovnice (18). Množství CO je pak závislé na teplotě a rychlosti difúze kyslíku. [7]

Efekt kamenouhelné moučky na snížení penetrace autoři vysvětlují tím, že uhlí nabobtná a tím zmenší velikost pórů ve směsi. Látky uvolňované při tepelné destrukci uhlíkatých přísad jsou schopny vytvářet pyrolýzní uhlík, který kondenzuje na zrnech formovací směsi a učiní tak její povrch nesmáčivý. [8]

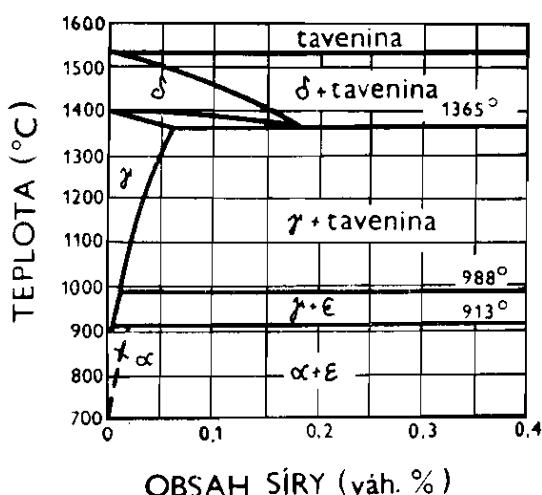
1.4.6 Struskoplynové vady

Velký význam pro reoxidační procesy má vznik povrchových filmů v proudícím kovu a difúzní procesy. J. Cambell zjistil, že když je litina udržována při vysoké teplotě (např. 1500 °C) v peci nebo v pánvi zděné např. dinasem, jeho povrch je neustále opravován záplatami ze žáruvzdorných malt. Při odlévání pánví se spodní výpustí se opravuje výlevka, licí žlaby atd. Tyto záplaty mohou být strhávány a odplavovány proudem kovu a vytvářet kapky strusky, které se spojují se struskou vzniklou při tavení nebo při reoxidaci kovu. Tímto byla objasněna sekundární struskovitost na povrchu ocelových odlitků. Dále J.Cambell uvádí, že na povrchu litiny se vytváří tenká vrstva strusky, která má tloušťku 0,1 mm a více. Během plnění formy se vlivem reoxidace může tato

vrstvička obohacovat o MnO , které snižuje bod tání. Při klesající teplotě kovu zůstává tato vrstvička tekutá. Shlukuje se do kapiček, které mají nižší měrnou hmotnost než železo. Tyto kapky potom mohou smáčet povrch odlitku. Po zchladnutí je lze pozorovat jako skelný lesk (nebo tvoří vady v odlitku). [13]

U LKG mohou vznikat mimo jiné při vysokém obsahu síry sulfidy MgS a oxidy typu MgSiO_3 (příp. MgSiO_4) tvoří tzv. sekundární strusku, která snižuje čistotu kovu v odlitcích a způsobuje i řadu dalších problémů. Pro výrobu kvalitní LKG se doporučuje výchozí obsah síry $\text{S} < 0,02 \%$. [16]

V systému Fe-S mohou vznikat dále dva typy sirníků: FeS a FeS_2 . FeS má bod tání cca 1190°C a se železem vytváří eutektikum s bodem tání 988°C . Za přítomnosti kyslíku (FeO) se bod tání eutektika dále snižuje. Mezi teplotou solidu a likvidu je široký interval teplot, kdy se tuhý roztok nachází v rovnovážném stavu s tekutou fází. Je to prakticky od teploty tavení do 988°C . Síra nepatrně snižuje teplotu bodu A_4 a zvyšuje A_3 . V $\delta\text{-Fe}$ je maximální rozpustnost síry $0,18 \%$, v $\gamma\text{-Fe}$ se náhle snižuje na $0,06$ až $0,01 \%$. V $\alpha\text{-Fe}$ se opět zvyšuje na cca $0,04 \%$ a s klesající teplotou prudce klesá. Rozpustnost síry v $\alpha\text{-Fe}$ za nižších teplot není přesně známa. Při obsahu síry nad mez rozpustnosti se při teplotách nad 988°C vylučuje tekuté eutektikum, při teplotách pod 988°C sirník FeS v tuhém stavu (obr. 1.15) [18]



Obr. 1.15 Stavový diagram Fe-S za strany síry (T.Rosenquist) [18]

Většina sirníků má poměrně vysoké teploty tání. Za přítomnosti kyslíku nebo vzniku eutektik se teploty tání prudce snižují. [18]

Tab. 1.6 Základní typy sirníků v závislosti na jejich teplotě tání [18]

Skupina	Prvky	Typ sirníků
A s vysokým bodem tání	Mn, Cr, Zr, Ti Ce a další	globulitický nebo polyedrický tvar, rovnoměrně rozdělený
B s nízkým bodem tání	Fe, Ni, Cu, Mo a další	Síťoví po hranicích zrn

Tab. 1.7 Teploty tání sirníků a jejich eutektik [18]

Sloučenina	tepl.tání	Sloučenina	tepl.tání
FeS	1190 °C	Fe - FeS	988 °C
MnS	1600 °C	FeS - FeO	910 °C
MoS ₂	1185 °C	FeS - MnS	1179 °C
NiS	797 °C	MnS - MnO	1575 °C
		Ni - Ni ₃ S ₂	645 °C
		2 FeS - Ni ₃ S ₂	885 °C

Také vyšší obsah zbytkového Mg > 0,1 % zvyšuje nebezpečí vzniku sekundární strusky. [13]

Dále J. Příbyl zjistil, že u syrových forem je oxidační účinek tím větší, čím větší je vlhkost formované směsi. Důležité je také, zda kov proudí ve formě laminárně nebo turbulentně (pozn. přesněji jak moc turbulentně). Při turbulentním proudění se povrchová vrstva obsahující oxidy promíchává s tekutým kovem a dříve vzniklé oxidy mohou být redukovány prvkem, který má za daných podmínek nejvyšší afinitu ke kyslíku. V důsledku reoxidačních pochodů dochází k úbytku koncentrace dominantního dezoxidačního prvku (např. hliníku). Tím roste v tekutém kovu aktivita kyslíku. V některých místech, kde není možný přístup dominantního dezoxidačního prvku, se podle afinitní řady oxidují další prvky, jako je Mn, Si a Fe, tím se mění vlastnosti kovu a vznikají různé povrchové vady odlitku.

Otázce vzniku těchto vad u litinových odlitků (LLG) se věnoval V. Otáhal. Také pro tento materiál došel k závěru, že primární příčinou této vady je povrchová oxidace hladiny litiny, tj. reoxidace. Oxidická struska pak reaguje stejně jako u oceli s uhlíkem podle rovnice (19) za vzniku CO. Vzniklý zárodek CO se v tavenině rozpíná a difundují do něj další plyny, především dusík a vodík. Průběh redukčních reakcí usnadňuje podle něj přítomnost sulfidů ve strusce, protože snižuje jejich bod tání na 1065 až 1070 °C. [13]

1.4.7 Penetrace účinkem par kovů

Proces zapékání musíme chápat jako složitý proces penetrace přes tekutou fázi za spoluúčasti chemických reakcí i par kovů. Současnými znalostmi o mechanismu penetrace přes tekutou fázi a chemické reakce nedovedeme odpovědět na mnohé otázky, spojené se vznikem hlubokých zapečenin. Např. proč penetrace kovu probíhá i při nižších metalografických tlacích než je vypočtený kritický tlak, proč penetrace probíhá i za teplot mnohem nižších, než je bod tavení uvažovaného kovu (okolo 1100 °C), dále kov proniká do značné hloubky až 200 mm, kde teplota nedosáhla ani teploty solidu oceli a zapečenina má často odlišnou strukturu i chemické složení. Nakonec penetrace je pozorována i za teplot nižších, nežli je bod tavení u běžných oxidických soustav (fayalit, pyroxen atd.) s bodem tavení 1100 až 1205 °C. Nejzávažnější námitka zůstává proti penetraci chemickými reakcemi, kdy v zapečeninách nacházíme pouze čisté železo (ferit) a zapečeniny obsahují více než 50 % kovu. [9]

Koncepce penetrace kovu přes páry byla poprvé použita Jonesem (1948), který stanovil, že množství páry kovů, které je v rovnováze nad povrchem

odlitku, může difundovat do formy (jádra) a kondenzovat. Sanders objasňuje vznik zapečenin tvorbou plynného pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$ na rozhraní forma-kov a jeho difúzí do formy, kde se rozkládá na železo (ferit) a CO. Tento proces je doprovázen dalšími chemickými reakcemi za vzniku fayalitu. Karbonyly jsou stabilní při teplotách slévárenské formy pouze za vysokých tlaků. Dále přítomnost kyslíku porušuje tvorbu karbonylů. Kohlmeyer předpokládá transport dokonce přes monokarbonyl železa (FeCO). Měření ve slévárenské formě ukazuje, že nelze vůbec dosáhnout potřebných tlaků (1 až 3 MPa) pro vznik karbonylů, proto pro tuto teorii chybí potřebné důkazy.

Výzkumy mechanismů tvorby výparů při tavení železných kovů ukázaly na další možné páry kovů – těkavý $\text{Fe}(\text{OH})_2$, plynné hydroxidy kobaltu, niklu, wolframu a molybdenu, vysokoteplotní látky suboxidy – SiO , Al_2O , polymolekulární oxidy Fe_3O_4 , $(\text{FeO})_3$, Mn_3O_4 a $(\text{MnO})_3$.

Zatím nepravděpodobnější teorii o penetraci za účasti par kovů vypracoval Svoboda. Našel v odlitcích ve velké hloubce formy vysokou koncentraci Mn jak čistý, tak i fází 70 % Fe a 30 % Mn. Vysoká koncentrace manganu je vysvětlována jeho vysokou rychlostí vypařování až 700 krát rychlejší než vypařování železa. Vznikají páry obsahující oxidy $(\text{FeO})_2$ a $(\text{MnO})_2$. Výsledky pokusů ukazovaly, že jediným faktorem pro řízení rychlostí vypařování je parciální tlak kyslíku (kontrolovaná atmosféra). Druh formovacího materiálu se neprojevil žádným rozdílným účinkem na průběh difúze, difúzní rychlost se zvyšovala jen s velikostí pórů v upěchované směsi.

Závěrem tohoto výzkumu je, že penetrace přes páry kovů je proces, který spočívá v tvorbě těkavých kovových látek na rozhraní forma-kov, spřažení difúze těchto látek a tepla do formy a v následující kondenzaci ve směsi. Kondenzace těchto par na zrnech směsi a v pórech má za následek obalení směsi oxidy těchto kovů a tím vytvoření nízkotajících křemičitanů a následné hluboké zapékání. Nejpravděpodobnějšími kovovými látkami jsou buď elementární kovové páry nebo těkavé molekuly kovových oxidů typu $(\text{FeO})_2$.

Z těchto experimentů dále vyplynulo, že kov vyskytující se v mezifázovém rozhraní má stejné chemické složení jako odlitek. Ovšem rozbor chemického složení kovu zapečeného mezi zrny ukazuje několik změn v chemickém složení. Kov obklopující zrna ostřiva byl ve formě čistého železa (feritu) a několika dalších fází těsně obepínající zrna ostřiva. Tyto oddělené oblasti obsahovaly vysoké koncentrace Mn, jak ve formě čistého Mn, tak ve formě fáze 70 % Fe a 30 % Mn. Dále zde byly pozorovány vysoké obsahy síry. Vysoké koncentrace Mn lze vysvětlit pomocí teorie výparu kovů z důvodu vysoké rychlosti vypařování manganu, jak bylo uvedeno výše. Oduhličení kovu je možné vysvětlit tím, že uhlík má zanedbatelný parciální tlak při teplotách 1600°C. Vysoká koncentrace síry lze vysvětlit tím, že parciální tlak síry je mnohem vyšší než manganu. Z toho vyplývá, že penetraci parami kovů podporuje zjištěné chemické složení zapečenin, kde se vyskytují prvky s vysokým parciálním tlakem (Mn, S, Fe) a prvky s nízkým parciálním tlakem (jako je např. C) se zde nevyskytují. Význam difúze par kovů na vznik zapečeniny je velmi významný, protože kov vypařující se z taveniny kondenzuje na zrnech směsi a vytváří na nich tenký film oxidů a tím změnil smáčecí charakteristiky (sníží uhel smáčení) a také umožní přenos tepla dál do formy a tím může vzniknout hluboká zapečenina. To má velký význam u jader obklopených velkým množstvím kovu. [9] [17]

1.4.8 Explosivní penetrace

Tendence výskytu explozivní penetrace se zvyšuje při lití do forem z hutněných vysokými tlaky a také tam, kde vlivem vysokého obsahu směsi z jader dochází k vysokému oživování formovací směsi. Jiným častějším vysvětlením tohoto fenoménu je zvýšení tlaku v blízkosti povrchu formy explozí vodní páry, která vtlačuje kov do pórů formy. K tomuto jevu dochází při tepelném nárazu tekutého kovu do studené syrové směsi.

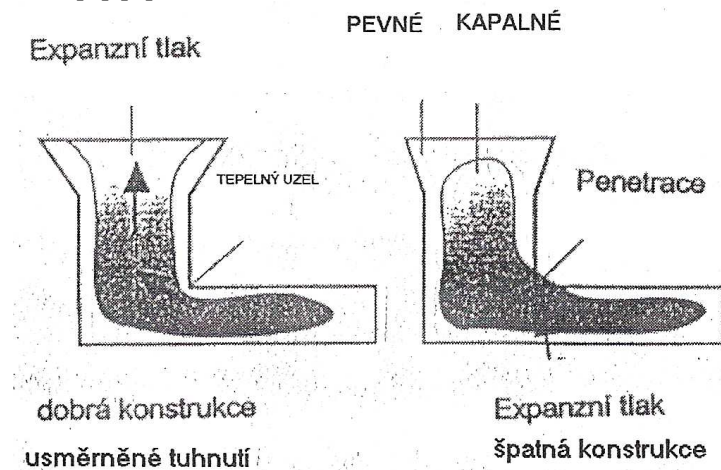
Charakteristickým znakem této vady je, že penetrovaná plocha má celoplošný charakter a je ostře ohraničená jak je vidět na obr. 1.16. [7] [8] [10]



Obr. 1.16 Detail zálupu vzniklého explozivní penetrací [10]

1.4.9 Expanzní penetrace

Tento mechanismus penetrace je specifický pro grafitizující litiny. Během eutektické krystalizace dochází k významné expanzi při vylučování grafitu v austenitu. Tento expanzní tlak je významný a vyvolává tlak na stěnu formy. Pokud se nepodaří tento tlak uvolnit do nálitku, tak může v oblasti prohřátých rohů formy dojít k expanzní penetraci. Příklad expanzní penetrace můžeme vidět na obr. 1.18. [7] [8]



Obr. 1.18 Expanzní penetrace [8]

Autoři dále citují blahodárný vliv obsahu fosforu na snižování sklonu k penetraci a vysvětlují to zlepšením dosazovací schopnosti litiny. To znamená, že tlak vzniklý expanzí se snadněji uvolní do nálitků apod. Uvádějí, že zvýšením obsahu fosforu o 0,2 % dramaticky snižuje sklon k penetraci. Dále je zde uvedeno, že pokud je obsah uhlíku nad 3,6 %, tak dochází k nárůstu objemu při krystalizaci i nad objem původního tekutého kovu – podobně jako při tuhnutí vody. [7] [8]

1.4.10 Penetrace iniciovaná cristobalitickou expanzí

Při ohřevu nad 900 °C až 1000 °C prodělávají křemenná ostřiva (α – SiO₂) modifikační pomalou, avšak nezvratitelnou přeměnu na nízkoteplotní cristobalit, doprovázenou značným růstem objemu (což je způsobené změnami v krystalové mřížce z hexagonální na krychlovou). Celý proces cristobalitizace je urychlován kationty, např. K⁺, Na⁺, Li⁺. Je-li mineralizátor přítomen v tekuté fázi (vznik křemičitých skel u směsí s vodním sklem), je celý proces urychlován. Naopak komplexotvorné kationy (Al³⁺, B³⁺, P⁵⁺, Fe²⁺) brzdí cristobalitizaci. Hliník za přítomnosti alkalických iontů mění své koordinační číslo z 6 na 4, takže kromě vazby Si-O-Si též vzniká vazba Si-O-Al (roste viskozita tavenin v systému Al₂O₃-SiO₂-Na₂O).

Vznik cristobalitu je příčinou expanze jader (růst objemu a trhlin), která je ovlivňována nejen podmínkami chemického složení směsi (mineralogickou čistotou – lokalita a jemnost ostřiva, obsahem mineralizátorů Na⁺ - iontů, přítomností tekuté fáze křemičitanové taveniny), ale především teplotními podmínkami v jádře a na rozhraní jádro – kov. Objemové změny jader pak nejsou úměrné koncentraci cristobalitu. Závisí na tepelném namáhání jádra ($\emptyset$), které vyjadřuje vzájemné působení odlitku a jádra. Prvotní natuhlá kůra odlitku se může opět roztavit (při vysoké hodnotě $\emptyset$) a umožní další průběh expanze (vznik trhlin) až do doby, než znovu kůra natuhne (periodické tuhnutí) a má již takovou pevnost, že jádro již dále nemůže narůstat, i když cristobalitická expanze postupuje v objemu jádra. Při nízké hodnotě $\emptyset$ nedojde vůbec k objemovým změnám ani vzniku trhlin, i když cristobalitizace proběhne.

Důsledky cristobalitické expanze nejsou v mnohém dnes ještě zcela odhaleny. Víme, že ovlivňuje rozměrovou a tvarovou přesnost odlitků, rozpadavost především pravých jader, kde se expanze projevuje růstem zbytkového napětí. Dále mechanismus vzniku hlubokých zapečenin. Cristobalit je přítomen v zapečeninách a expanze způsobuje roztržení i sebedokonalejší nátěrové nebo námrazkové ochranné vrstvy. [9]

Vztah pro vyjádření hodnocení vzájemného působení odlitku a jádra, tedy i stupeň tepelného namáhání jádra:

$$\emptyset = \frac{R_1}{R_j} \quad (21)$$

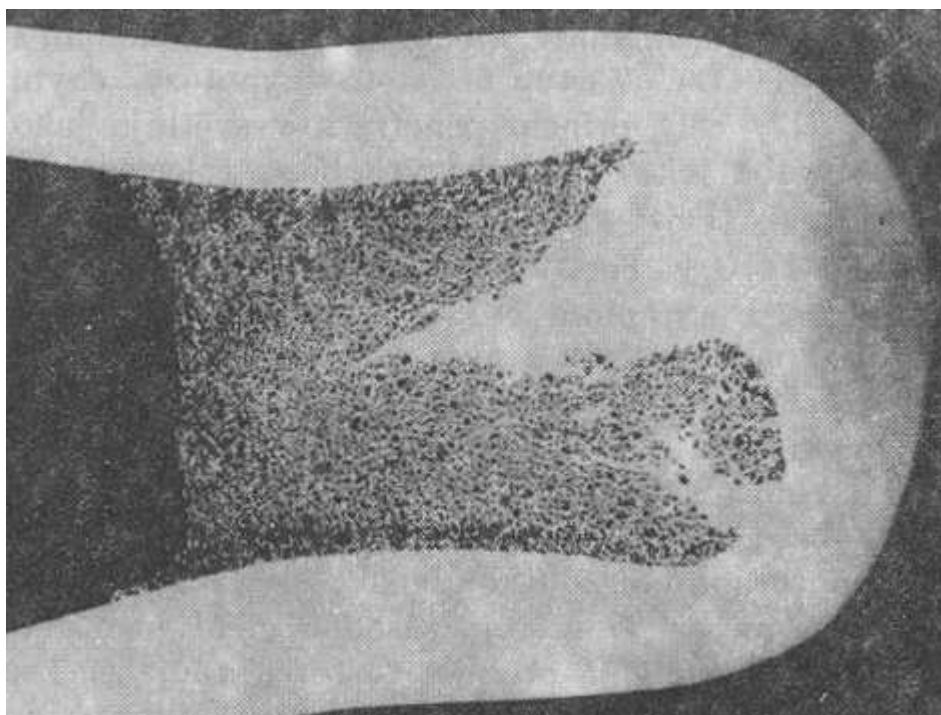
kde: $R_1 = \frac{V_1}{S_1}$ - relativní tloušťka odlitku

V_1 – objem odlitku, představující jeho tepelný obsah

S_1 – povrch odlitku, představující odvod tepla při ochlazování

R_j – relativní tloušťka jádra.

Kriterium $\emptyset$ z tepelného hlediska potom vyjadřuje, kolikrát je větší odlitek než jádro a jaké budou podmínky tuhnutí odlitku a prohřátí jádra. [5]



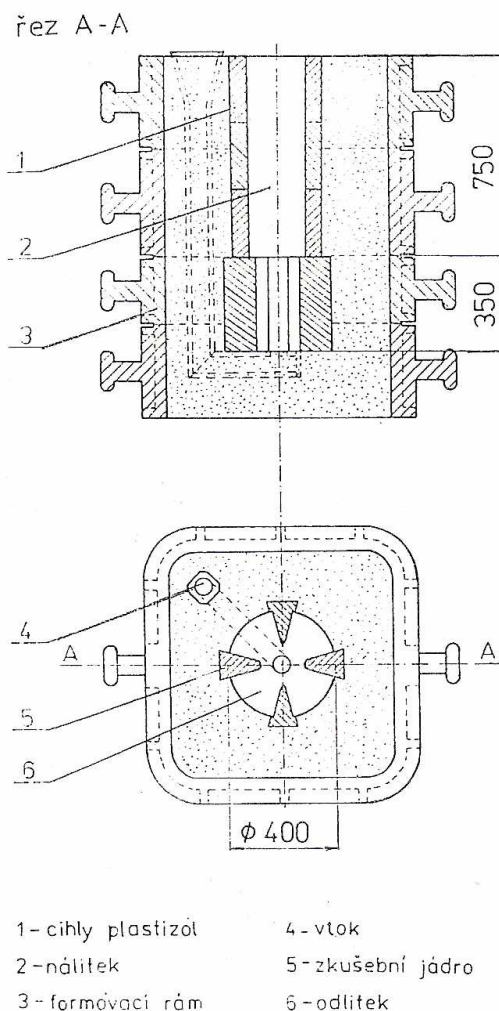
Obr. 1.18 Makrostruktura hluboké zapečeniny do jádra z CT-SiO₂ [9]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části diplomové práce bylo ověřit na vhodném modelu zkušebního odlitku vliv složení cementových forem na strukturu odlitků z litiny LKG, vznik fází na povrchu odlitku a také vliv na tvar kuličkového grafitu v povrchové vrstvě odlitku. Na základě doporučených složení směsí byly vybrány 2 druhy cementových směsí. Provedeny byly 2 zkušební tavby.

2.1 Návrh zkušebního tělesa

Pro tento experiment bylo vybráno z literatury [9] zkušební těleso, které autoři použili pro hodnocení náchylnosti směsí k zapékání obr.2.1. Toto těleso bylo dále rozměrově upraveno podle možností (velikost rámu, množství kovu, velikosti pily atd.) viz. popsáno dále.



Obr. 2.1 Schéma zkoušky hodnocení zapékání podle lit. [9]

2.2 Uspořádání zkoušky

Na obr. 2.1 je vidět uspořádání modelu a vtokové soustavy ve formě. (pozn. obr. 2.1 slouží jen jako schéma uspořádání zkoušky, rozměry odlitku byly upraveny dle možností slévárny apod.). Odlitek byl odléván spodem přes

vtokovou soustavu ze šamotových tvárníc. Tím byly dosaženy podmínky pro klidné plnění (bez dynamického rázu).

Zkušební odlitek byl tvaru válce (pozice 6 v obr.2.1) a upraven následovně:

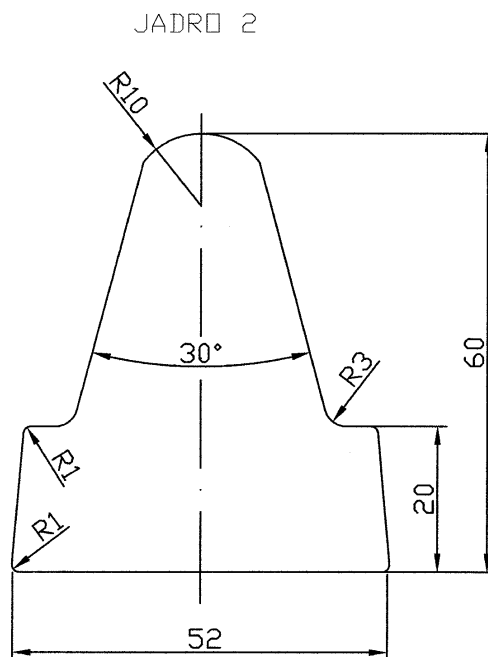
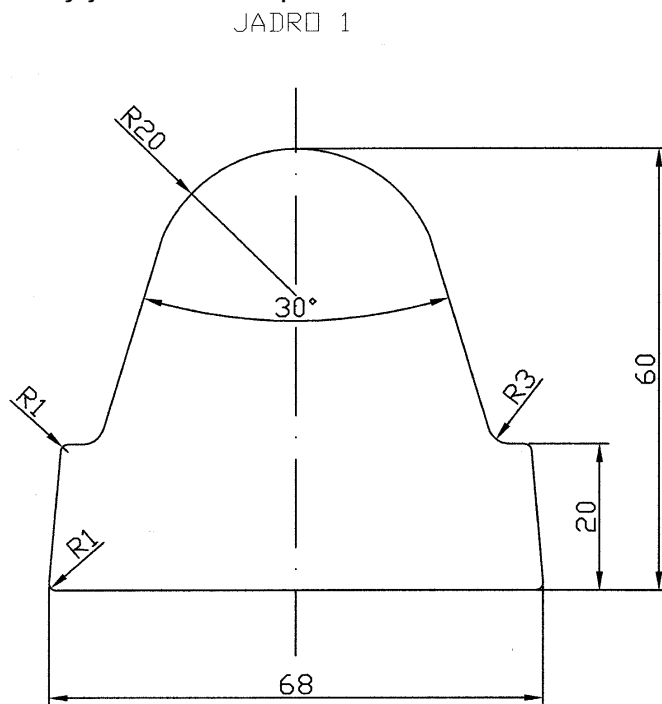
průměr zkušebního odlitu: 120 mm

výška zkušebního odlitku: 150 mm

Do tohoto odlitku byla vyrobena 4 klínová jádra s vrcholovými úhly 30° (obr. 2.2). Tyto jádra měly pro dosažení rozdílných teplotních podmínek rozdílné tvary:

2 kusy jader číslo 1: poloměr zaoblení $R = 20$ mm

2 kusy jader číslo 2: poloměr zaoblení $R = 10$ mm



Obr. 2.2 Řez zkušebním tělesem jader číslo 1. a 2.

Zkušební odlitek měl po obvodu vytvořeny výstupky ve tvaru známek pro jádra. Po zaformování a vyjmutí modelu umožňovaly snadné založení jader do formy v dělicí rovině pomocí pískováčků.

Pro zvýšení metalostatického tlaku byl použit nálitek o průměru 100 mm a výšce 400 mm. Celá sestava modelu je vidět z obr.2.3.

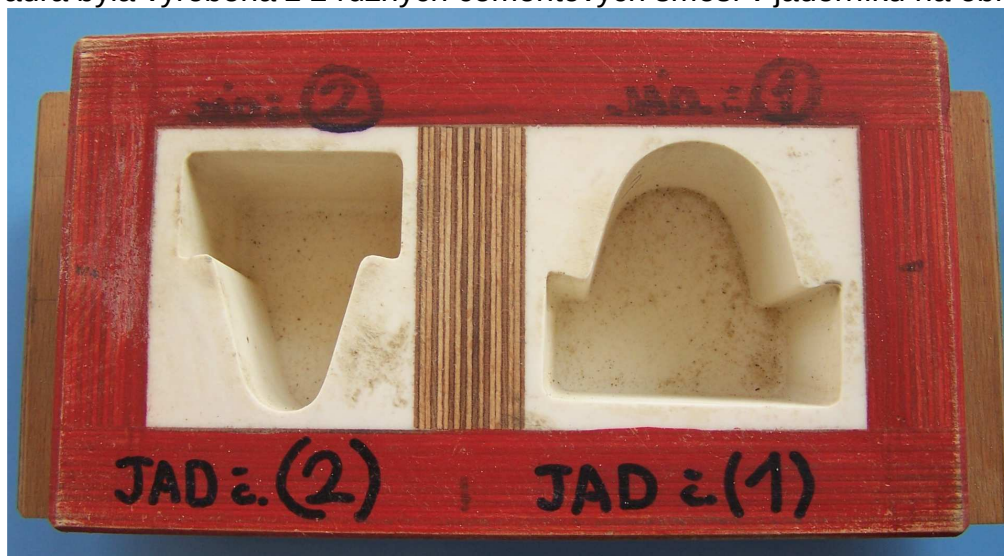


Obr. 2.3 Zkušební modelové zařízení

Jak je vidět z obr.2.3 jádra byla umístěna v polovině výšky zkušebního odlitku. Rozložení jader po obvodu odlitku bylo rovnoměrné vždy o úhel 90°, přičemž obě dvojice jader se stejným zaoblením byly založeny ve formě proti sobě, což bylo dáno také modelovým zařízením.

2.3 Výroba formy a jader

Jádra byla vyrobena z 2 různých cementových směsí v jaderníku na obr. 2.4.



Obr.2.4 Jaderník

Na laboratorním mísiči Kitchen Aid, Ultra Power, model KSM 90 byly namíchány celkem dvě směsi, přičemž ostřivo bylo použito pro obě směsi stejné: ostřivo Szczakowa $d_{50} = 0,32$ mm (příloha 1)

2.3.1 Složení jádrových směsí

Vyrobena byla celkem 4 jádra ze dvou různých cementových směsí. Celkové množství namíchané dávky jedné směsi bylo 1000 g.

Tab. 2.1 Složení směsi č.1.

Složka	Množství
Ostřivo	82,5 %
Portl. cement I. 42,5N	10,0 %
CaCl_2	2,0 %
Dextrin	1,5 %
H_2O	4,0 %

Tab.2.2 Složení směsi č. 2.

Složka	Množství
Ostřivo	80,8 %
Cement Secar 71	10,0 %
CaCl_2	0,2 %
Dextrin	2,0 %
H_2O	7,0 %

(Pozn. % obsahy jednotlivých komponent byly stanoveny z celkového množství směsi tedy 1000 g.)

2.3.2 Postup míchání směsí

V laboratorním mísiči viz. výše, byly míchány nejprve sypké komponenty jako je ostřivo, cement a dextrin po dobu 3 minut, až směs měla stejnoměrné zabarvení. Mezitím byl ve vodě rozpuštěn CaCl_2 a tento roztok byl aplikován do předmíchané směsi ostřiva, cementu a dextrinu. Poté se pokračovalo v míchání po dobu 3 minut. Následně se mísič asi na 15 sekund zastavil, aby se setřela směs ulpělá na stěnách nádoby a pokračovalo se mícháním po dobu 90 sekund, tak aby směs byla konzistentní.

Jaderník se před formováním natřel separačním prostředkem, aby se předešlo případnému přilepení jader.

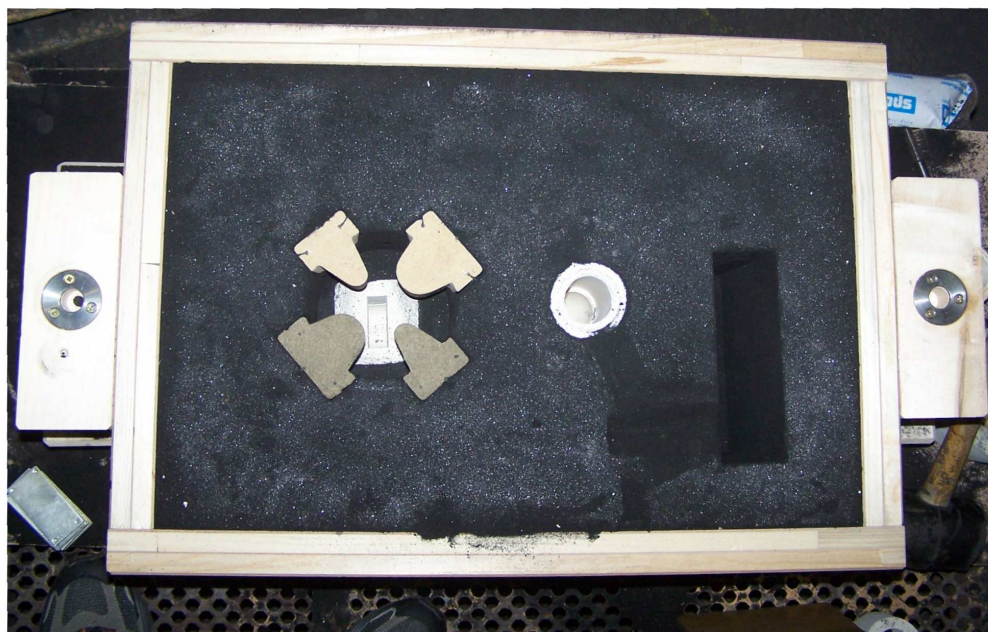
Směs č. 1. se jevila po namíchání spíše suchá, dobře sypká a po 24 hod nedosahovala takových pevností jako směs č. 2. Směs č. 2. se po namíchání jevila mokřejším dojmem, celkově tvořila kompaktnější směs. Po 24 hod dosahovala podstatně vyšší pevnosti než směs č. 1. a jádro mělo podstatně lepší povrch.

Po zaformování jedné sady jader (1. jádro č.1. a 2. jádro č.1.) se směs nechala tvrdnout na vzduchu po dobu cca 90 minut. Tento čas byl dostatečně dlouhý pro snadné vytažení jader z jaderníku bez rizika jejich poškození. Při delším pobytu jader v jaderníku se jádra podstatně hůře vydělávala.

2.4 Formování

Odlitek byl formován a odléván ve slévárně Kuřim a.s. Speciálně pro tento účel byly ve slévárně Kuřim a.s. vyrobeny dřevěné rámy.

Forma byla formována ručně z bentonitové směsi. Model se skládal ze tří rozebíratelných částí, pro snadné zaformování. Tělo odlitku tvořily dvě části a dělicí rovina procházela horní plochou známek. Na model odlitku se nasadil nálietek, který byl koncipován jako atmosférický. Do formy byla zaformovaná vtoková soustava, která byla složená ze šamotových trubek. Vtok byl řešen pomocí vyhrazené vtokové jamky. Po zaformování modelu a jeho vyjmutí se do formy založila jádra, která se zajistila pískováčky jak je vidět z obr. 2.5.



Obr. 2.5 Pohled do formy se založenými zkušebními jádry

Složená forma opatřená vyhrazenou vtokovou jamkou byla zatížena závažími a sepnuta svorkami proti vztlaku viz. obr.2.6.

2.5 Příprava taveniny a odlévání

Tavení kovu probíhalo v nízkofrekvenční indukční kelímkové peci s kyselou vyzdívkou. Metoda modifikace byla pomocí plněného profilu. Odlévání materiálu byla litina s kuličkovým grafitem EN-GJS-400-18(15) (DIN 1693 – GGG 40). Před odlitím byl odebrán vzorek pro stanovení chemického složení na optickém emisním spektrometru SPECTROMAXx DIA2000SE. Výsledek spektrální analýzy ukazuje tab. 2.3.

Tab. 2.3 Výsledky spektrální analýzy

Prvek	C	C _{leco}	Si	Mn	S	S _{leco}	P	Cr	Ni	Cu	Mo	Mg
Množství v [%]	3,28	3,75	2,75	0,16	0,012	0,014	0,047	0,014	0,013	0,03	0,007	0,065
Prvek	Al	Ti	V	W	Pb	Sb	Sn	Zn	N	C _{eq}	S _{eut}	
Množství v [%]	0,01	0,011	0,002	<0,007	0,008	0,002	0,005	0,004	0,004	4,68	1,1	

Ze změřeného složení je možné se domnívat, že struktura vyráběné litiny vzhledem k obsahu Cu a Sn měla být zřejmě feriticko-perlitická.

Teplota taveniny byla měřena z pánve ponorným termočlánkem:

$$t_L = 1435 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Doba lití } \tau_L \approx 20 \text{ s}$$

K stanovení uhlíkového ekvivalentu C_E , stupně eutektičnosti S_E a grafitizačního koeficientu K_G byly použity vztahy z literatury [16] a to:

$$C_E = C + \frac{1}{3} \times (Si + P) \quad (1)$$

$$S_E = \frac{C}{4,25 - 0,3 \times (Si + P)} \quad (2)$$

$$K_G = \frac{4}{3} \times Si \times \left(1 - \frac{5}{3C + Si}\right) \quad (3)$$

Tab. 2.4 Vypočítané hodnoty C_E , S_E a K_G

S_E	C_E	K_G
[-]	[%]	[-]
1,1	4,68	2,4

Z vypočítaných hodnot uhlíkového ekvivalentu a stupně eutektičnosti vyplývá, že odlévaná litina měla nadeutektické složení, protože z literatury [16] plyne podmínka:

$$C_E > 4,25 \text{ litiny nadeutektické } (S_E > 1 \text{ lit. nadeut.})$$

Složená forma byla odlita sklopnou pávní jak je vidět na obr.2.6.



Obr. 2.6 Odlévání

2.6 Vytlučení formy a čištění odlitku

Po vytlučení odlitku z rámu měla cementová jádra výbornou rozpadavost. Surový odlitek byl zbaven vtoku a byl uřezán náletek, jak je vidět na obr. 2.7. Povrch dutin jader se jevil bez viditelné vrstvy zapečené směsi. I přes relativně dobrý povrch odlitku, bylo přistoupeno k tryskání. Odlitek po tryskání je vidět na obr. 2.8 (červeně je zde vyznačeno místo pro odebrání vzorků jak bude popsáno níže).



Obr. 2.7 Hrubý odlitek



Obr. 2.8 Tryskaný odlitek

2.7 Příprava vzorků

Otryskaný odlitek byl rozřezán rovnoběžně se základnou v polovině výšky. Z dutin zkušebního odlitku byly odebrány vzorky viz obr.2.8. Z každé dutiny byly vyřezány 2 vzorky dohromady tedy 8 vzorků. Vzorky byly odebrány ve směru kolmém k povrchu odlitku a následně byly zalisovány, tak aby bylo možné sledovat strukturu materiálu od povrchu směrem do odlitku. Tím bylo možné

sledovat vady vzniklé interakcí forma – kov a jejich hloubku. Na vzorcích byly připraveny metalografické výbrusy a to broušením za mokra na brusných papírech a leštěním brusnými pastami.

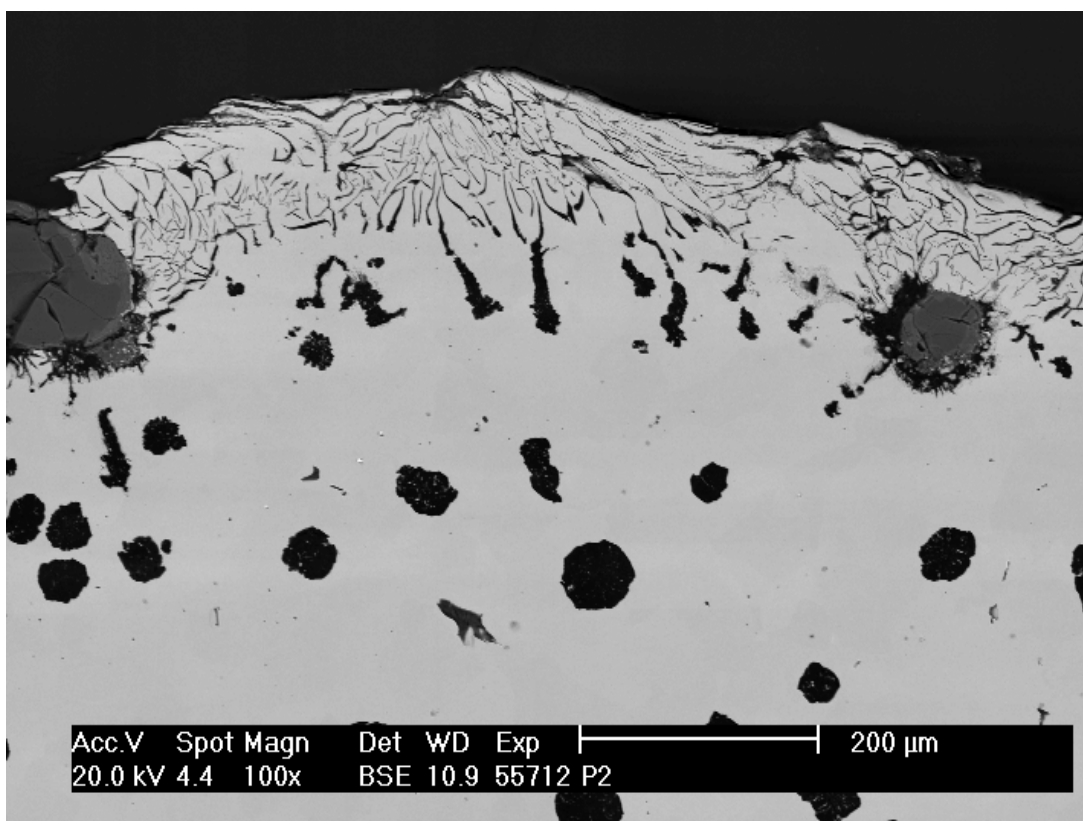
2.8 Analýza vzorků

Studium struktury bylo provedeno na elektronovém rastrovacím mikroskopu PHILIPS XL 30 pomocí plošné analýzy zpětně rozptýleného záření BSE.

Lokální chemická analýza byla provedena metodou EDS (energiově dispersním spektrometrem). Vzorky byly rozděleny a vyhodnocovány ve dvou skupinách, protože byly použity dvě různé cementové směsi s rozdílným chemickým složením.

První skupina vzorků má označení P (portlandský cement) a druhá skupina vzorků má označení S (Secar 71- hlinitanový cement). Následuje číslo 1 nebo 2, což v případě čísla 1 znamená typ jádro č.1. (poloměr zaoblení $R = 20 \text{ mm}$) a číslo 2 znamená typ jádro č.2. (poloměr zaoblení $R = 10 \text{ mm}$) jak bylo popsáno výše. Složení portlandského cementu a hlinitanového cementu (Secar 71) je zhruba popsáno v teoretické části.

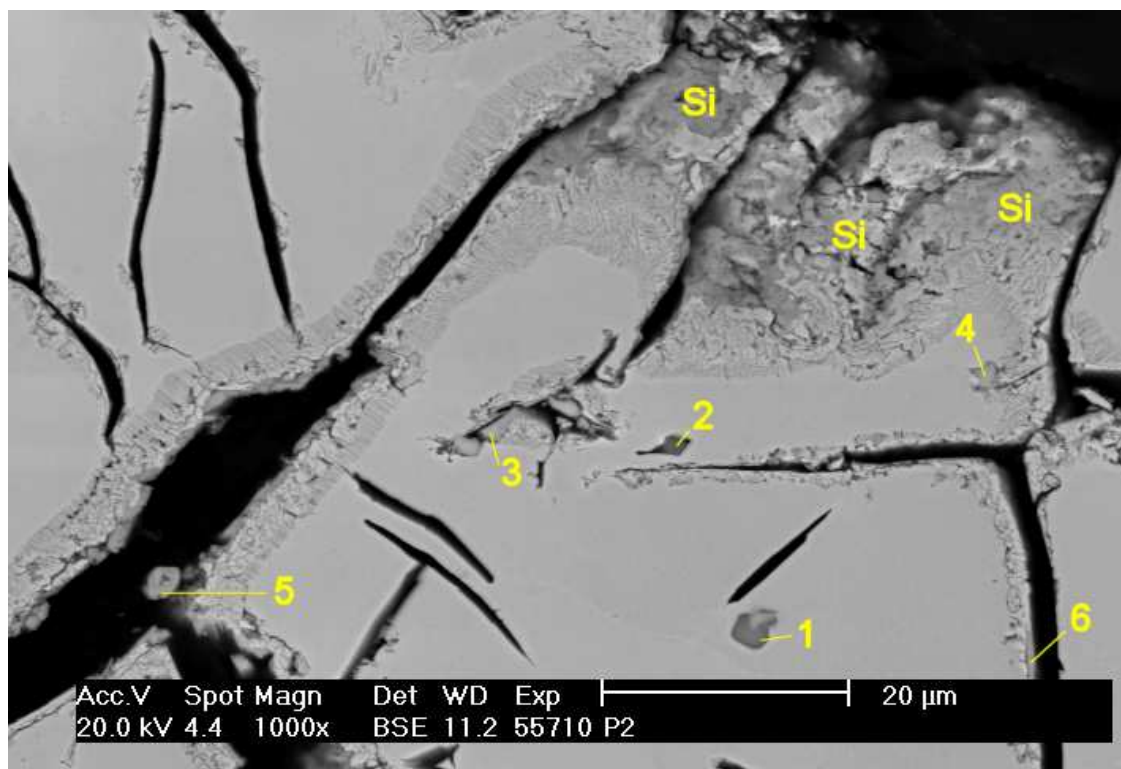
2.8.1 Analýza vzorků s označením P (portlandský cement)



Snímek 55712 P2

Snímek 55712 P2 je charakteristickým pohledem na strukturu povrchu odlitku, jehož povrch byl ve styku se směsí portlandského cementu. Jak je vidět ze snímku 55712 P2, ale i dalších snímků v povrchu odlitku se nachází vrstva přechlazeného lupínkového grafitu, která směrem do hloubky odlitku přechází

ve vrstvu červíkovitého grafitu. Následuje vrstva nestandardně tvarovaného grafitu, která se více či méně odlišuje od tvaru kulovitého. Tato vrstva různě degenerovaného grafitu zasahovala do hloubky kolem 0,3 mm. Za touto vrstvou se nacházel kuličkový grafit.

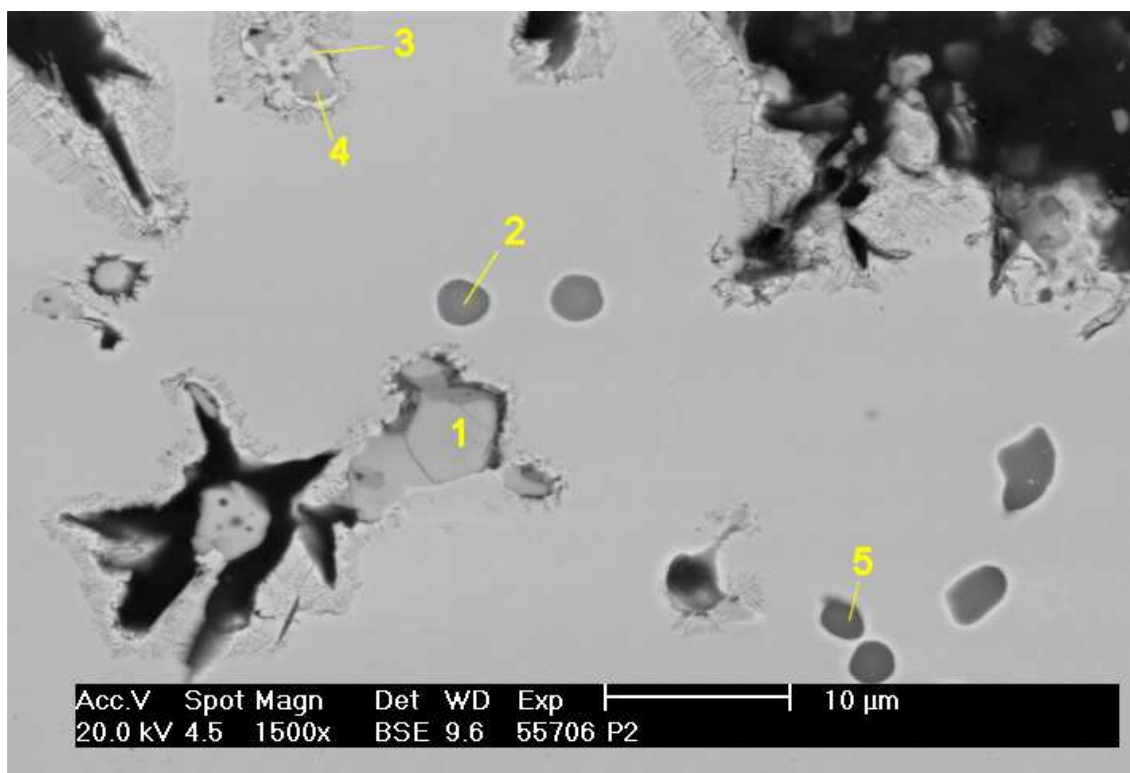


Snímek 55710 P2

Tab. 2.5 analýza snímku 55710 P2

Obr.10.		Prvek [at.%]						
č.snímku	místo	%Mg	%Si	%S	%Ti	%Mn	%Fe	%O
55710 P2	1	15,72	0,79	45,25	2,81	24,25	11,19	
55710 P2	2	30,09	1,05	37,29	0,20	9,06	22,30	
55710 P2	3		3,29	37,88			58,84	
55710 P2	4		9,49	1,96			88,55	
55710 P2	5		1,02	2,24			44	52,73
55710 P2	6		1,20	40,96			41,33	16,52

Jak je vidět na snímku 55710 P2 v místě 1 a 2 byl nalezen vměstek (sulfid) s vysokým obsahem síry, hořčíku a manganu s nižším obsahem titanu a křemíku. V místech 3 se nachází sulfid železa FeS, který obklopuje celý obvod lupínků grafitu. V místě 4 nacházíme křemík rozpuštěný v železe, v místech 5 a 6 vidíme komplexní oxidy na bázi síry s nepatrným množstvím křemíku.

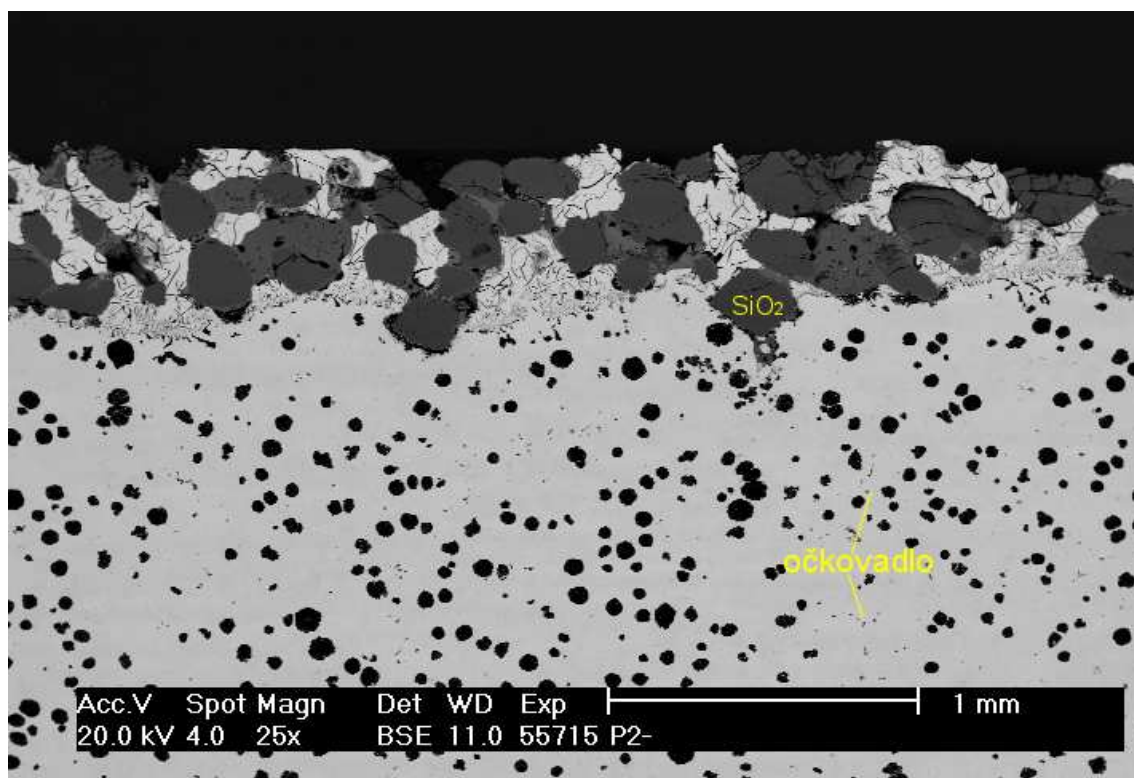


Snímek 55706 P2

Tab. 2.6 analýza snímku 55706 P2

č.snímku	místo	Prvek [at.%]					
		%Mg	%Si	%S	%Mn	%Fe	%O
55706 P2	1			51,45		48,55	
55706 P2	2	16,92		43,25	3,93	26,84	
55706 P2	3		2,21	16,38		59,49	21,92
55706 P2	4		1,20	43,60		55,20	
55706 P2	5	36,36		38,67	3,16	21,82	

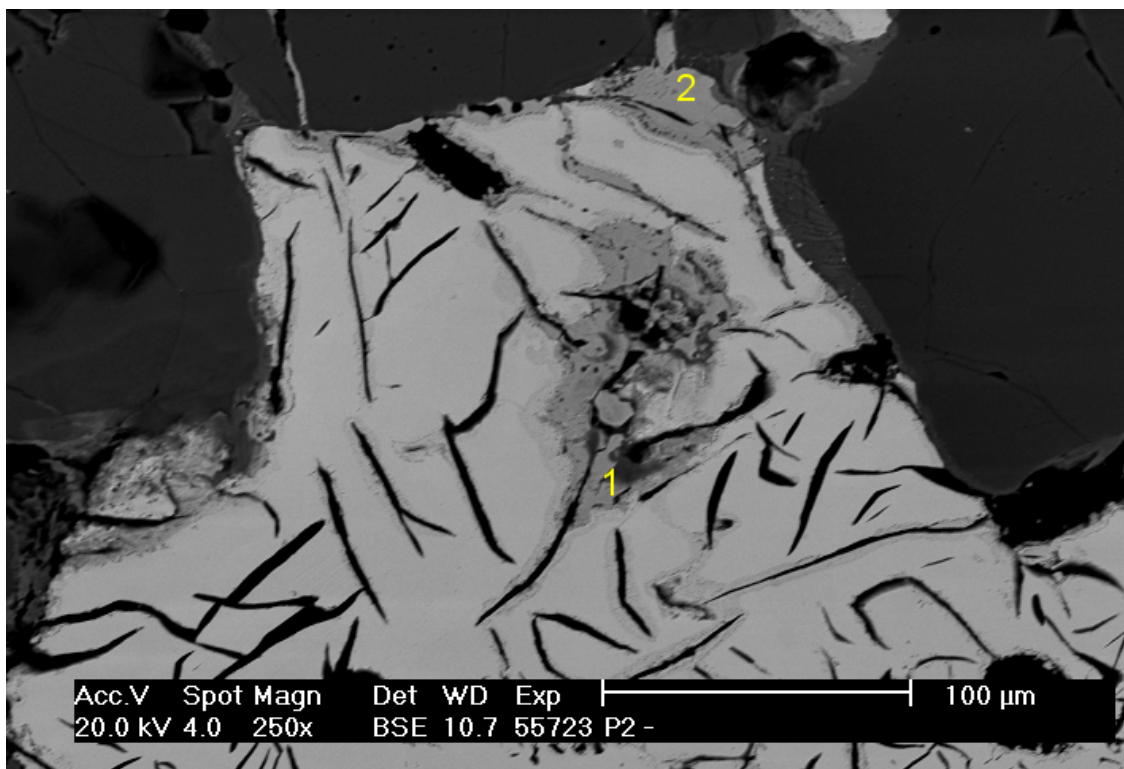
Na snímku 55706 P2 je vidět síra, která se vyloučila v různých sloučeninách. V místě 1 a 4 je vidět FeS, v místě 2 a 5 jsou kulovité (globulitické) vměstky sulfidů na bázi hořčíku s malým množstvím křemíku a manganu, v místě 3 vidíme komplexní oxid na bázi síry, železa a s minimálním obsahem křemíku.



Snímek 55715 P2-

U snímku 55706 P2 můžeme vidět hluboce zapečená zrna ostřiva SiO_2 . Z důvodu toho, že zapečený kov mezi zrny ostřiva není spojen se základní kovovou hmotou je možné se domnívat, že tato penetrace mohla být způsobena mechanicky díky metalostatickému tlaku.

Dále je možné vidět nerozpuštěné očkovadlo, které je vyloučeno na hranicích zrn.

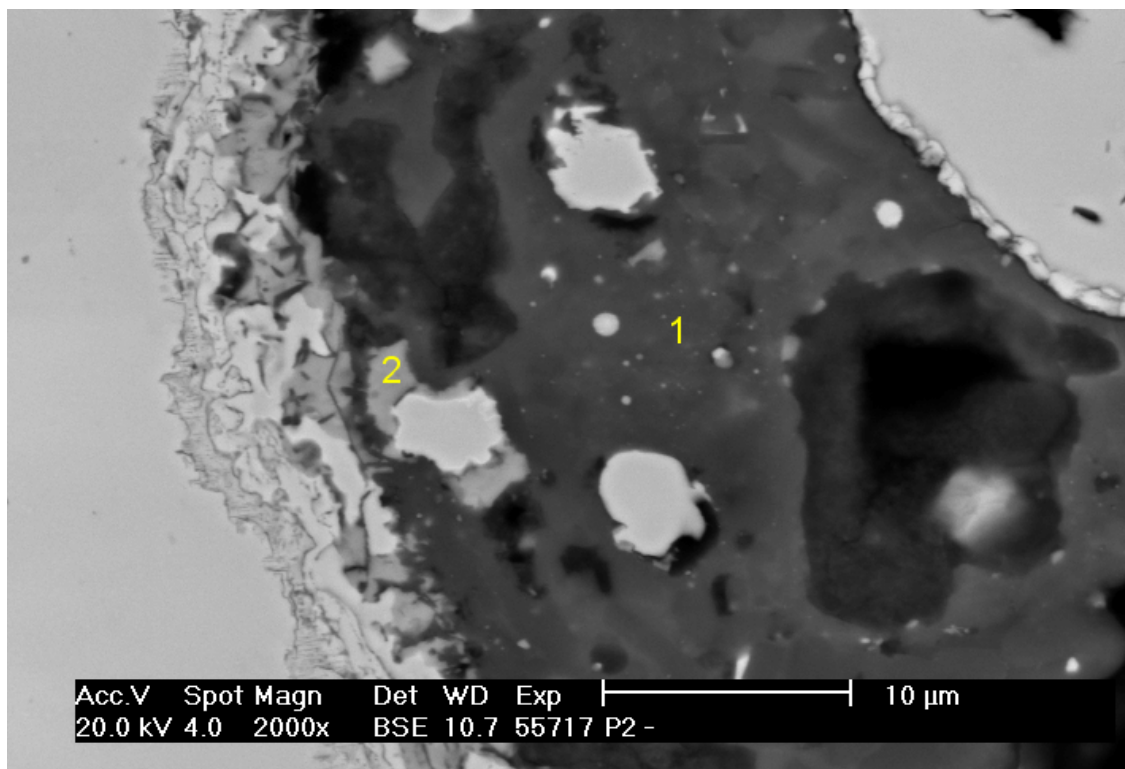


Snímek 55723P2-

Tab. 2.7 analýza snímku 55723 P2-

č.snímku	místo	Prvek [at.%]									
		%Mg	%Si	%Ti	%Mn	%Fe	%O	%Ca	%Al	%K	%V
55723 P2-	1	17,11	16,06	1,21	0,30	6,82	53,68	0,41	2,98	1,17	0,27
55723 P2-	2		0,79			46,19	53,02				

Na snímku 55723 P2- v místě 1 vidíme sloučeninu, ve které je zastoupeno velké množství nečistot. Jedná se pravděpodobně o sekundární strusku MgSiO_3 s malým zastoupením dalších prvků. V místě 2 vidíme na zrnech oxid FeO , který je možné pozorovat kolem všech zapečených zrn.

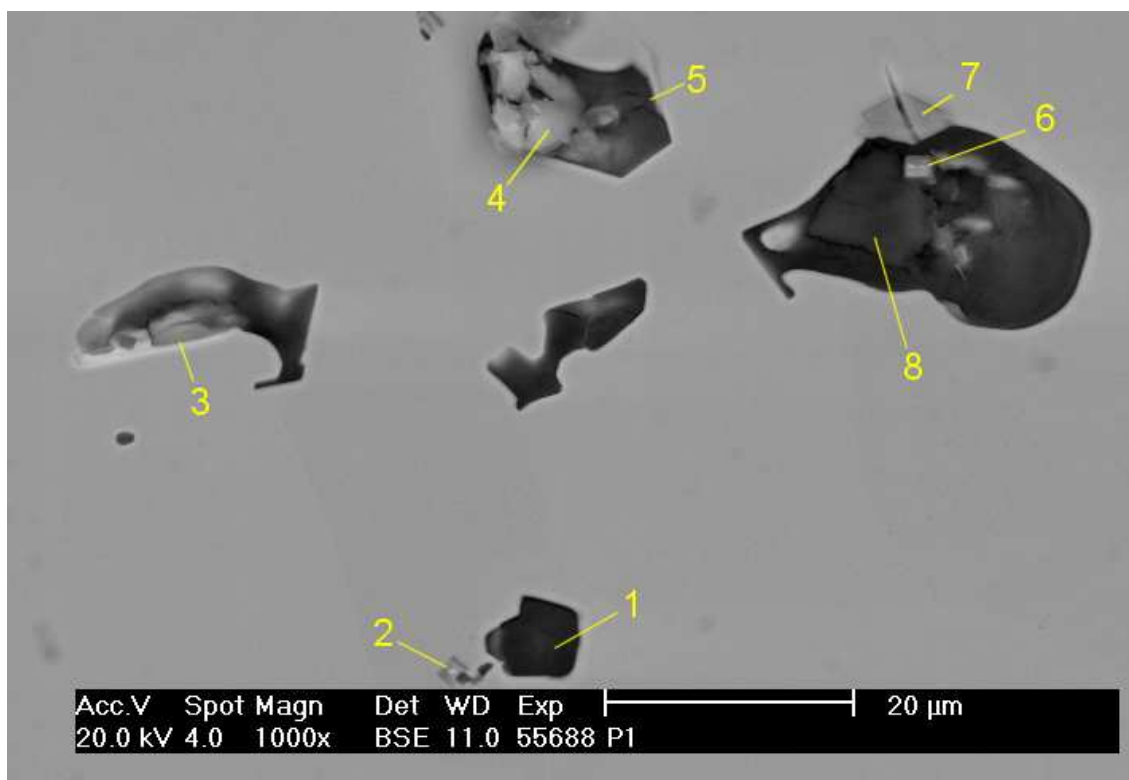


Snímek 55717 P2-

Tab. 2.8 analýza snímku 55717 P2-

č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%Mg	%Si	%S	%Fe	%O	%Ca	%Al	%Cl
55717 P2-	1	8,89	2,74		33,01	55,35			
55717 P2-	2	19,14	14,74	0,26	1,35	57,59	1,03	5,30	0,59

Na snímku 55717 P2- můžeme opět pozorovat v místě 1 sekundární strusku MgSiO_4 . V místě 2 je opět sekundární struska, ve které se nachází další nečistoty.

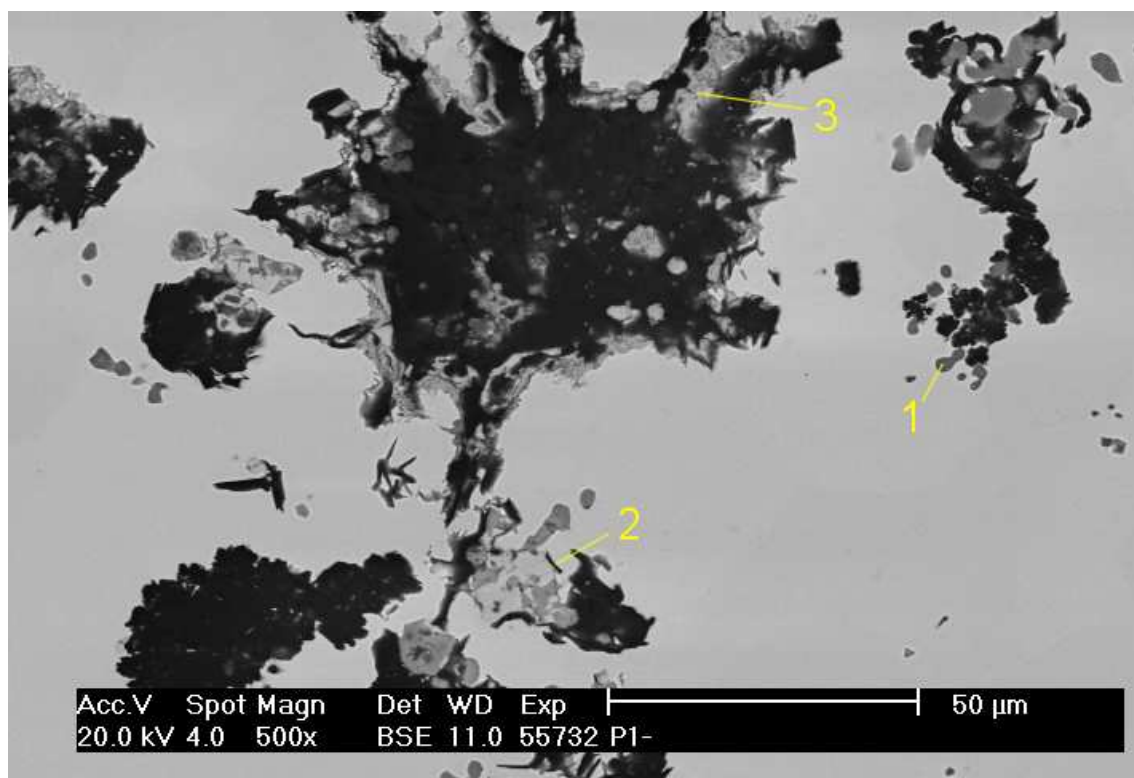


Snímek 55688 P1

Tab. 2.9 analýza snímku 55688 P1

č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%Mg	%Si	%S	%Ti	%Fe	%O	%Ca	%Ce
55688 P1	1	34,32	0,46	0,59		1,14	63,49		
55688 P1	2	5,47	1,75	3,47	38,56	14,92			6,18
55688 P1	3	4,88	7,01			20,49	52,29	1,80	10,81
55688 P1	4	11,82	3,67			5,20	66,16	0,33	5,03
55688 P1	5	15,48	5,58	0,24	1,15	22,36	52,38	0,55	0,89
55688 P1	6	8,21	1,32		18,42	5,44	59,88	0,24	0,91
55688 P1	7	1,82	0,79	2,57	30,04	1,74	20,38		
č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%P	%Zr	%Nb	%La	%V	%Mo	%C	
55688 P1	1								
55688 P1	2	7,13	1,41	2,36	5,01	1,98			
55688 P1	3	1,24	0,14		0,94				
55688 P1	4	7,41			0,38				
55688 P1	5	1,36							
55688 P1	6	1,64	0,47	0,75		1,03	1,70		
55688 P1	7		1,18	0,83				40,64	

Na snímku 55688 P1 můžeme vidět v místě 1 oxid na bázi hořčíku s malým množstvím síry a křemíku. V ostatních místech 2 až 7 můžeme vidět velké množství prvků vázaných v komplexních oxidech.



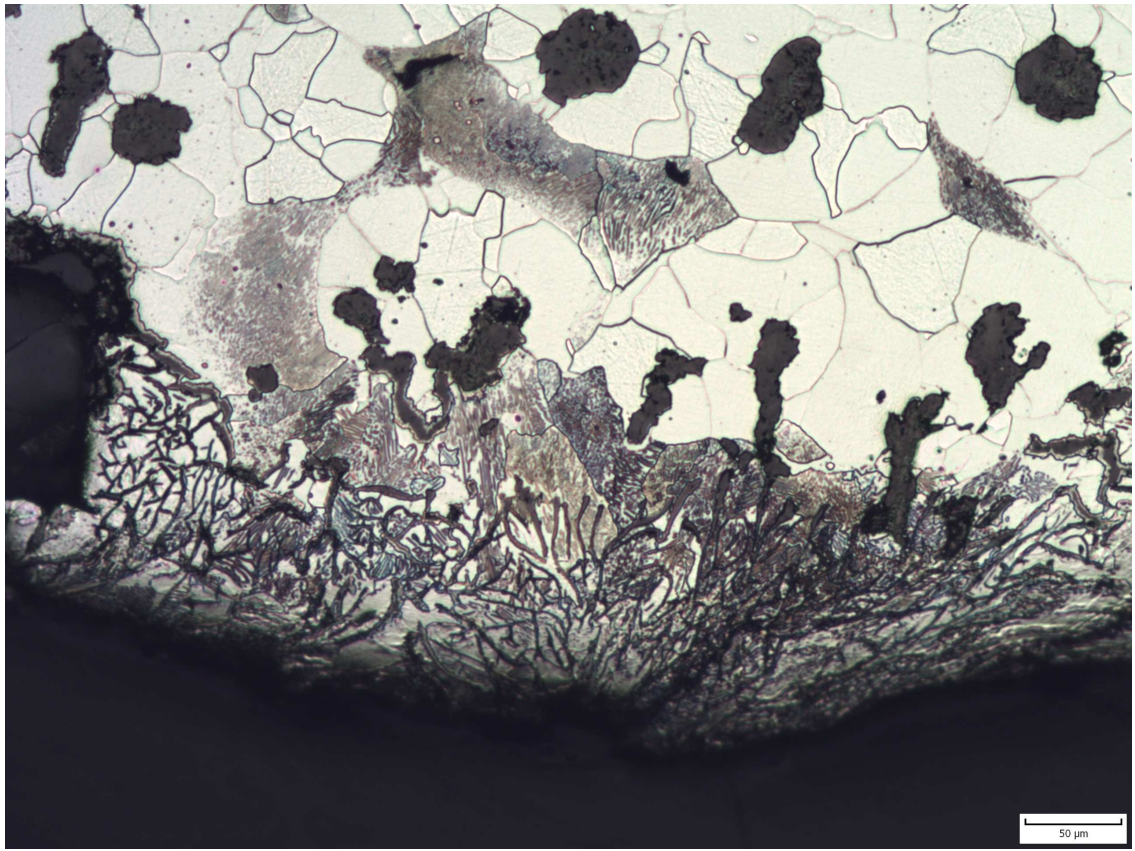
Snímek 55732 P1-

Tab. 2.10 analýza snímku 55732 P1-

č.snímku	místo	Prvek [at.%]					
		%Mg	%Si	%S	%Mn	%Fe	%O
55732 P1-	1	46,78	0,81	34,99	0,77	16,65	
55732 P1-	2			51,14		48,86	
55732 P1-	3	1,32	6,91	6,68	0,73	34,42	49,95

Na snímku 55732 P1- je vidět rozpad kuliček grafitu, který přechází až na chunky grafit. V místě 1 je sulfid MgS s minimálním obsahem Si a Mn. V místě 2 se nachází sloučenina FeS a v místě 3 vidíme komplexní oxid obsahující prvky Fe, S, Si, Mg a Mn.

2.8.2 Leptaný stav – Portland.cement



Obr. 2.9 Pohled na leptanou strukturu

Vzorek pochází z části odlitku, který byl ve styku s jádrem P2 tedy s jádrem s poloměrem $R = 20 \text{ mm}$, který byl leptán v roztoku nitalu. Získaný obr. 2.9 nám umožňuje pozorovat ve struktuře ferit, který má odlitku dominantní zastoupení. Dále vidíme jemně vyloučení perlit, který se vyskytuje ve struktuře velmi málo.

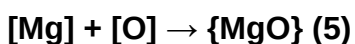
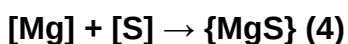
2.8.3 Shrnutí výsledků analýzy rozhraní kov – potl. cem.

Ze získaných snímků a naměřených analýz chemického složení můžeme vyvodit tyto závěry:

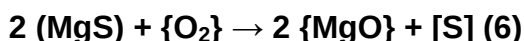
Mezi kovem (litinou LKG) a směsí s portlandským cementem (směs č.1) proběhly chemické reakce za vzniku oxidů, sulfidů a dalších sloučenin.

Při pozorování struktury povrchu odlitku vidíme vrstvu přechlazeného lupínkového grafitu, která směrem do hloubky odlitku přechází ve vrstvu červíkovitého grafitu. Následuje vrstva nestandardně tvarovaného grafitu, která se více či méně odlišuje od tvaru kulovitého. Tato vrstva různě degenerovaného grafitu zasahovala do hloubky kolem 0,3 mm. Za touto vrstvou se nacházel kuličkový grafit. Vysvětlení tohoto jevu je ve vlivu síry. Síra se uvolňuje z produktů hydratace cementu, neboť je obsažena v portlandském cementu ve formě sádrovce CaSO_4 jako zpomalovač tuhnutí. Difúzí se potom síra dostala do roztaveného kovu. Síra patří mezi antiglobulizační prvky, neboť snižuje napětí na rozhraní mezi taveninou a grafitem na prismových rovinách a tím usnadňuje vznik lupínkového grafitu.

To způsobilo že, i když byl v tavenině po modifikaci dostatečný obsah hořčíku pro nukleaci kuličkového grafitu a nízký obsah síry, jak ukazuje chemická analýza, tak síra difundující ze směsi do povrchové vrstvy spotřebovala veškerý zbytkový hořčík viz reakce (4) a způsobila degeneraci grafitu. Další ztráta hořčíku v povrchové vrstvě mohla být způsobena oxidací hořčíku kyslíkem z atmosféry formy viz reakce (5). Oxidační atmosféru bychom mohli nalézt ve formě bez použití KUM minimálně několik minut po odlití, jak popisují autoři [7].



Častý byl také výskyt sekundární strusky ve struktuře. Reoxidací této sekundární strusky, která se dostane na hladinu a reaguje se vzdušným kyslíkem podle reakce (6) může docházet k dalším ztrátám Mg. [19]

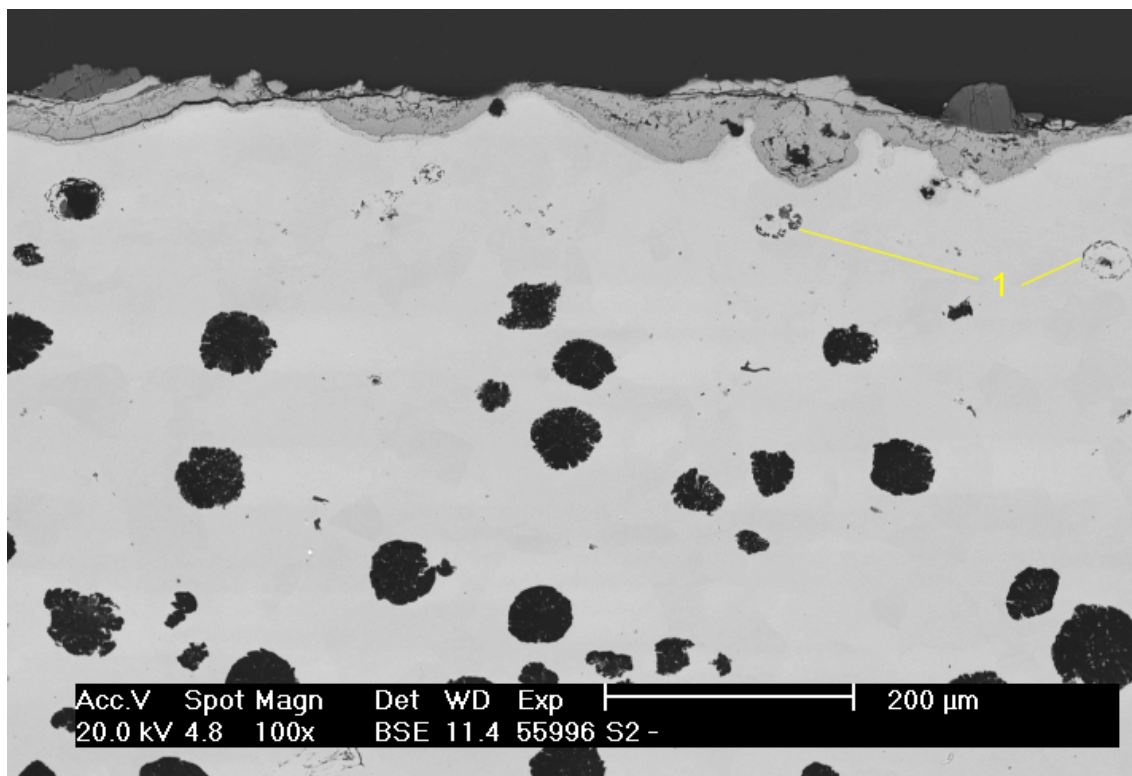


MgO uniká z lázně a síra se vrací zpět do lázně, kde váže další hořčík. De facto tak síra spotřebuje větší množství hořčíku, než odpovídá stechiometrické vazbě na Mg, a tak podporuje odeznívání modifikačního účinku. [19]

Dále nacházíme v odlitku vměstky prvků La, Ti, Zr, Nb, V, Mo, které pochází z kovové vsázky z ocelového odpadu a očkovačla.

Na obr. 2.9 a dalších leptaných obrázcích nám ukázalo, že struktura odlitku je v povrchu odlitku feritická s místním malým výskytem jemně vyloučeného perlitu.

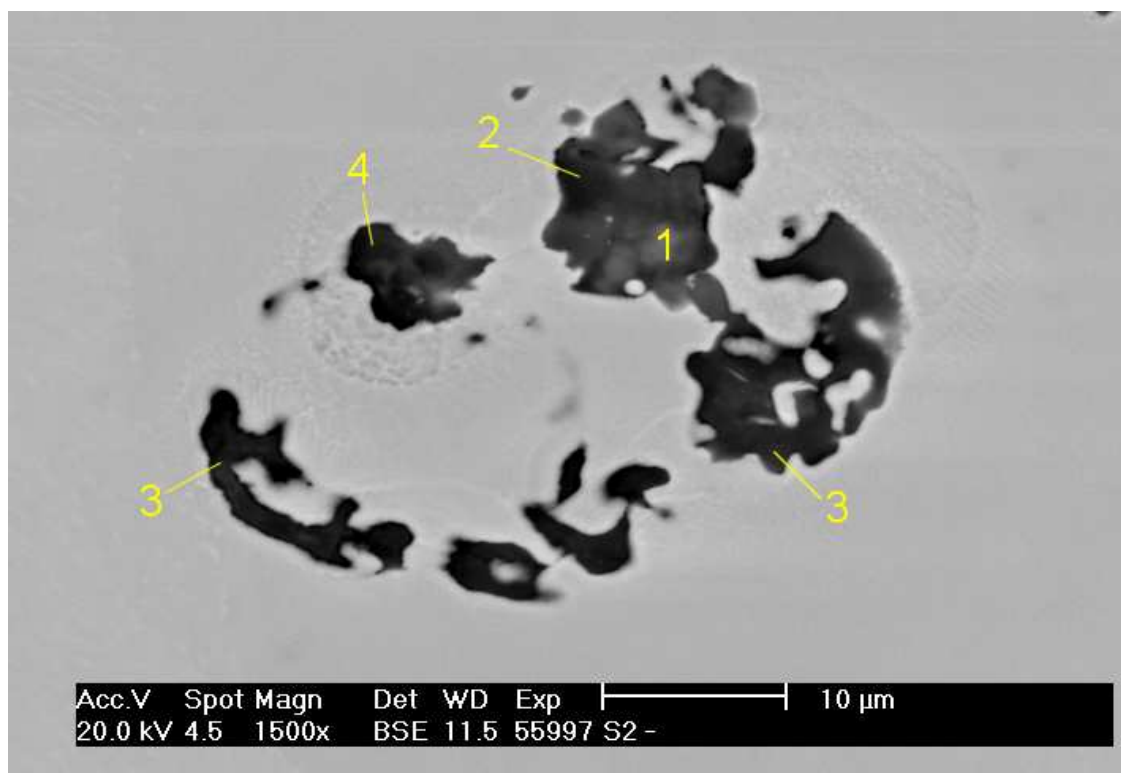
2.8.4 Analýza vzorků s označením S (Secar 71)



Snímek 55996 S2-

Snímek 55996 S2- je charakteristickým pohledem na strukturu povrchu odlitku, jehož povrch byl ve styku se směsí hlinitanového cementu Secar 71.

Na snímcích je patrné oduhličení povrchu a to do té míry, že podél celého povrchu zcela chybí kuličky grafitu. Na snímku 55996 S2- v místě 1 vidíme zřejmě prstence nečistot oxidů apod., které se nahromadily kolem vznikající kuličky grafitu, při jejím růstu.

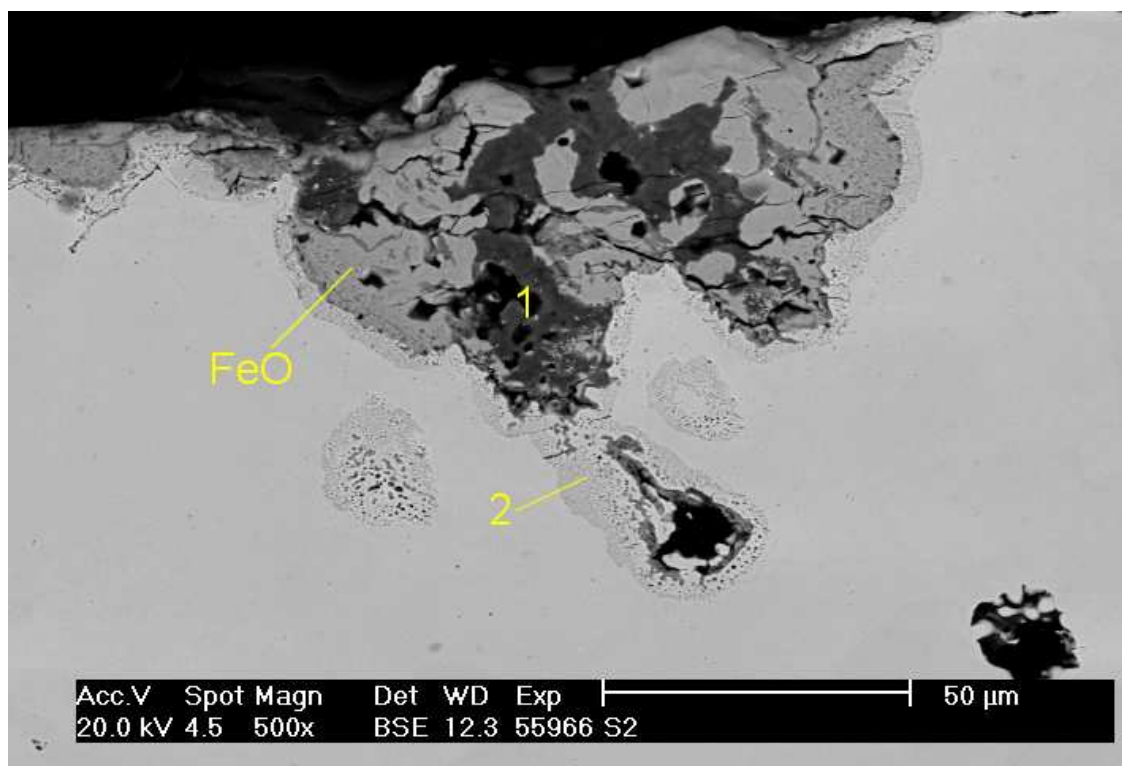


Snímek 55997 S2-

Tab. 2.11 analýza snímku 55997 S2-

č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%Mg	%Si	%S	%Mn	%Fe	%O	%Ca	%Al
55997 S2-	1	33,41	4,16	27,54	0,86	5,44	27,20	1,39	
55997 S2-	2	18,68	13,25	17,27	0,78	8,31	39,71	0,90	1,09
55997 S2-	3		24,29	1,02		6,90	63,38		4,41
55997 S2-	4		14,99	2,13		18,80	61,06		3,02

Na snímku 55997 S2- vidíme prstenec nečistot, který se pravděpodobně vytvořil při nukleaci kuličky grafitu a po následném oduhličení zůstal ve struktuře. Vměstek ve všech místech se vyskytuje oxid na bázi S, Mg, Si, Mn, Fe, Ca a Al.

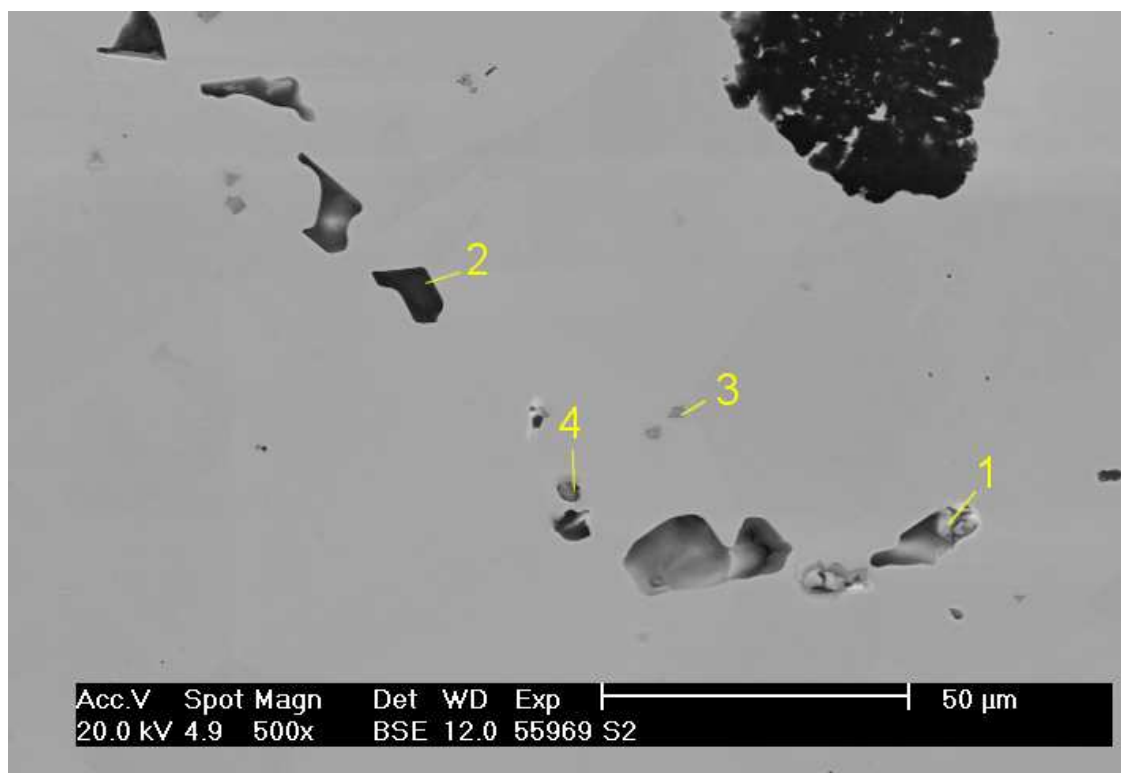


Snímek 55996 S2

Tab. 2.12 analýza snímku 55996 S2

č.snímku	místo	Prvek [at.%]						
		%Mg	%Si	%Ca	%O	%Fe	%Al	%Mn
55966 S2	1	17,75	16,05	1,76	51,40	1,79	14,21	0,57

Na snímku 55996 S2 vidíme v místě 1 sekundární strusku MgSiO_3 spolu s hliníkem, manganem a vápníkem, která jak je vidět ze snímku pronikla do povrchu odlitku. Dále je zde přítomen FeO. V místě 2 potom vidíme světlou vrstvu bublinek oxidů některých dalších prvků, které dále difundovali do matrice.

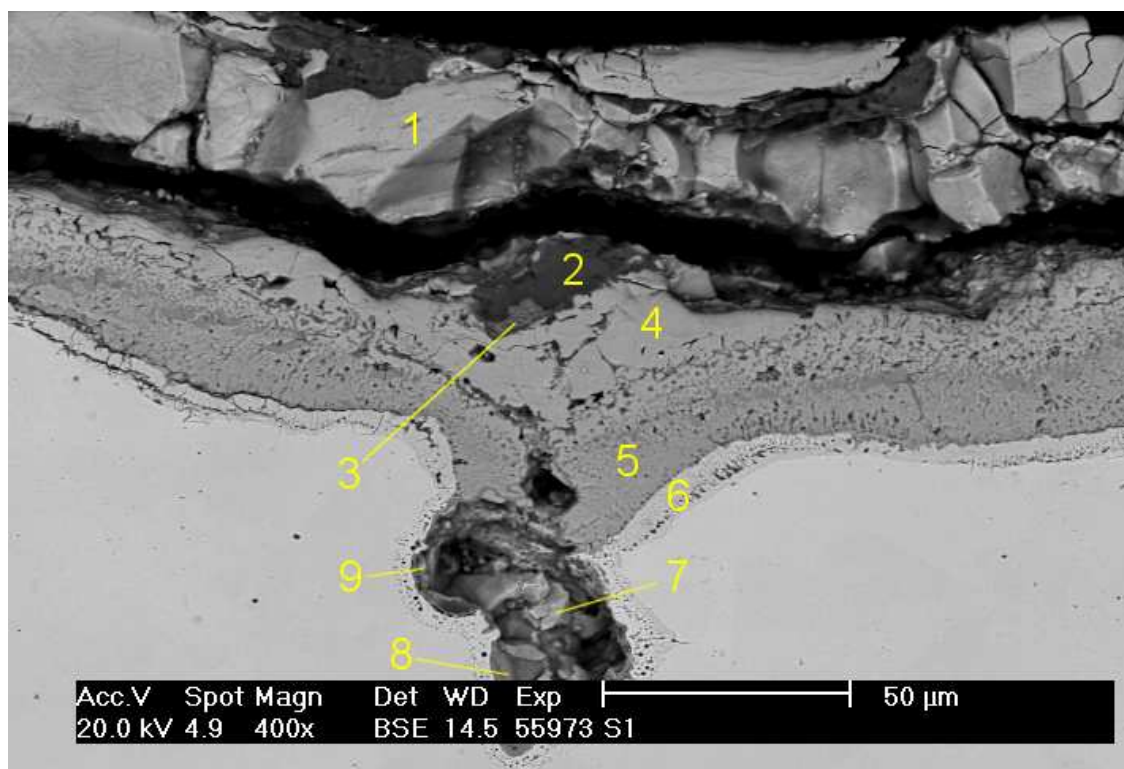


Snímek 55969 S2

Tab. 2.13 analýza snímku 55969 S2

č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%Mg	%Si	%S	%O	%Fe	%Ce	%La	%P
55969 S2	1	16,61	2,35		36,03	23,27	7,21	1,67	11,82
55969 S2	2	31,83	1,01	0,47	60,81	4,65			
55969 S2	3		1,27			8,64			
55969 S2	4	20,01		0,73	47,92	17,05	3,54	0,55	7,54
č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%Al	%Ca	%Zr	%Nb	%Mo	%Ti	%V	%Sb
55969 S2	1	1,05							
55969 S2	2	0,93	0,30						
55969 S2	3			2,50	1,95	5,35	77,68	2,62	
55969 S2	4		0,34			0,43	1,27		0,62

Na snímku 55969 S2 vidíme v místech 1, 2 a 4 komplexní oxidy prvků Mg, Si, S, Fe, Ce, La a dalších, které pocházejí z nerozpuštěného očkovadla. V místě 3 můžeme vidět nečistoty pocházející z kovové vsázky jako je Zr, Nb, Mo, Ti a V.

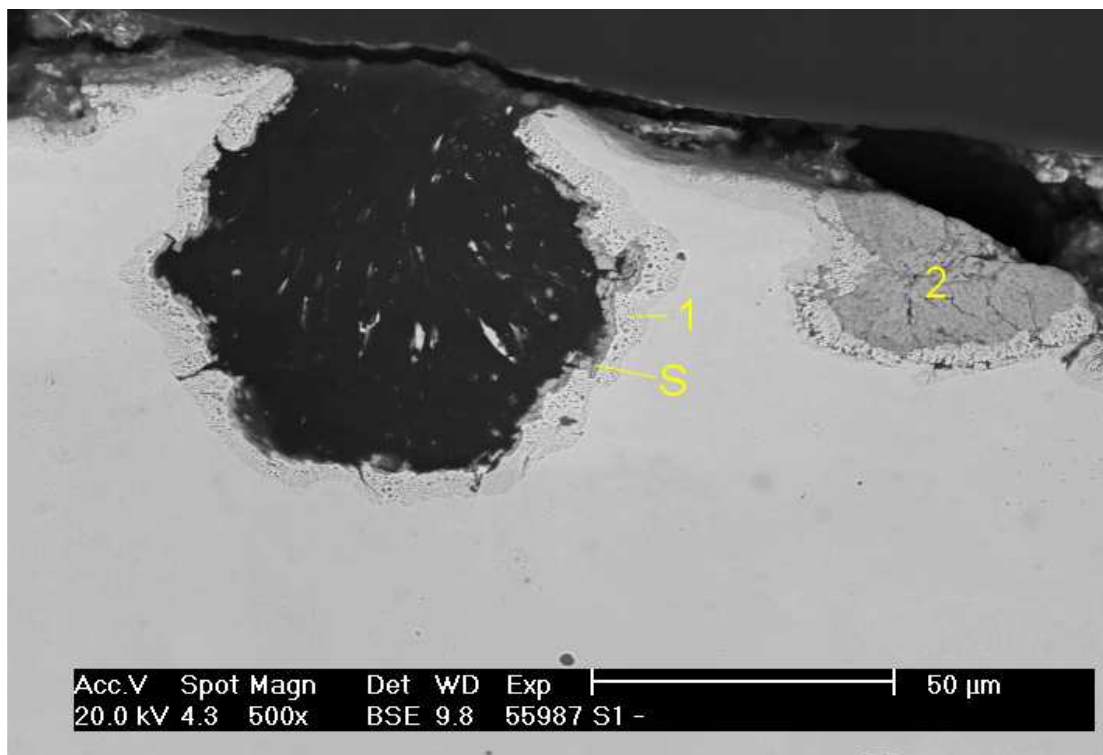


Snímek 55973 S1

Tab. 2.14 analýza snímku 55973 S1

č.snímku	místo	Prvek [at.%]							
		%Mg	%Si	%S	%Al	%Fe	%O	%Ca	%K
55973 S1	1					45,10	54,90		
55973 S1	2				33,74	1,15	57,92	7,19	
55973 S1	3	3,11			25,17	13,90	57,29	0,53	
55973 S1	4					45,55	54,45		
55973 S1	5		7,19			37,42	55,40		
55973 S1	6		6,88	0,48		65,74	26,90		
55973 S1	7		4,71			73,46	20,92	0,91	
55973 S1	8		9,10			52,49	38,42		
55973 S1	9		13,61		0,93	43,71	40,47	0,76	0,52

Na snímku 55973 S1 v místě 1 a 4 se nachází FeO, v místě 2 a 3 je komplexní oxid na bázi Al, Fe, Ca a Mg. V místech 5 až 9 se nachází oxidy s obsahem Si, Al, S, Ca a K. Hliník nalezený ve formě Al_2O_3 pochází z hlinitanového cementu.

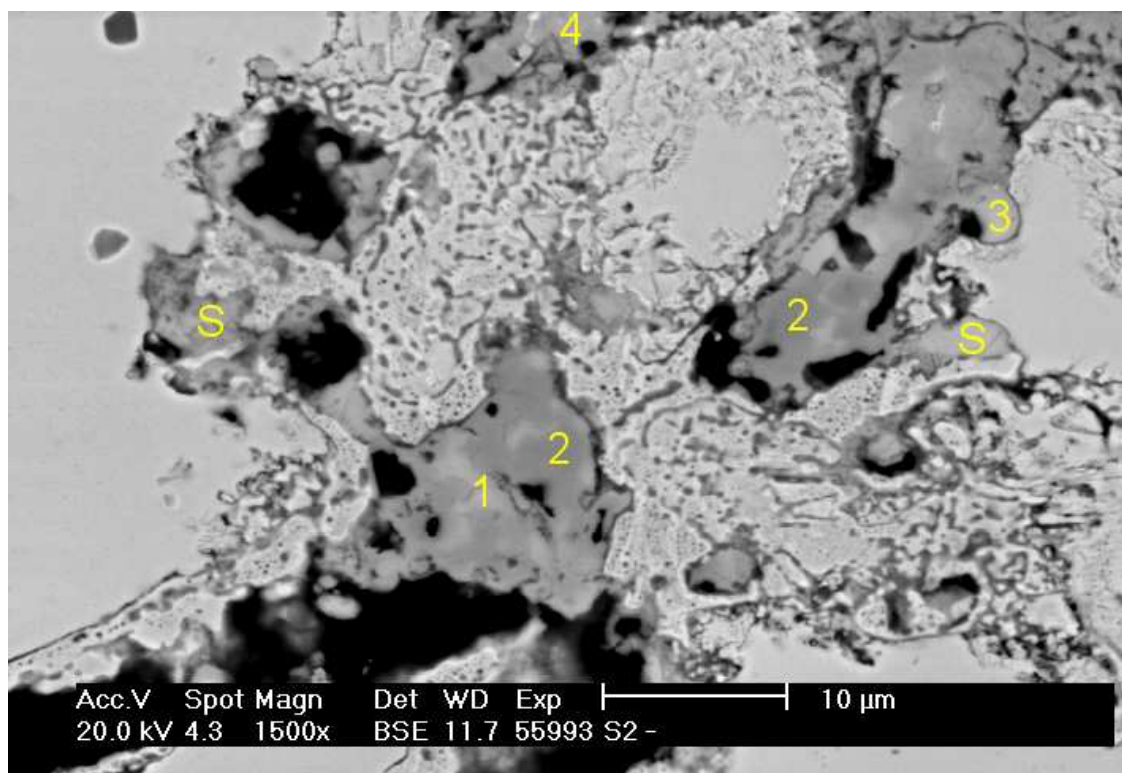


Snímek 55987 S1-

Tab. 2.15 analýza snímku 55987 S1-

č.snímku	místo	Prvek [at.%]		
		%Si	%Fe	%O
55987 S1-	1	2,53	41,89	55,58
55987 S1-	2	5,72	47,03	47,25

Na snímku 55987 S1- můžeme vidět v místě 1 a 2 oxid Fe-Si. Dále je zde možné pozorovat vliv síry, který způsobuje vznik tzv. ocásků kolem kuličky grafitu. Množství síry v tomto případě nebylo dostatečné pro vznik lupínkového grafitu.



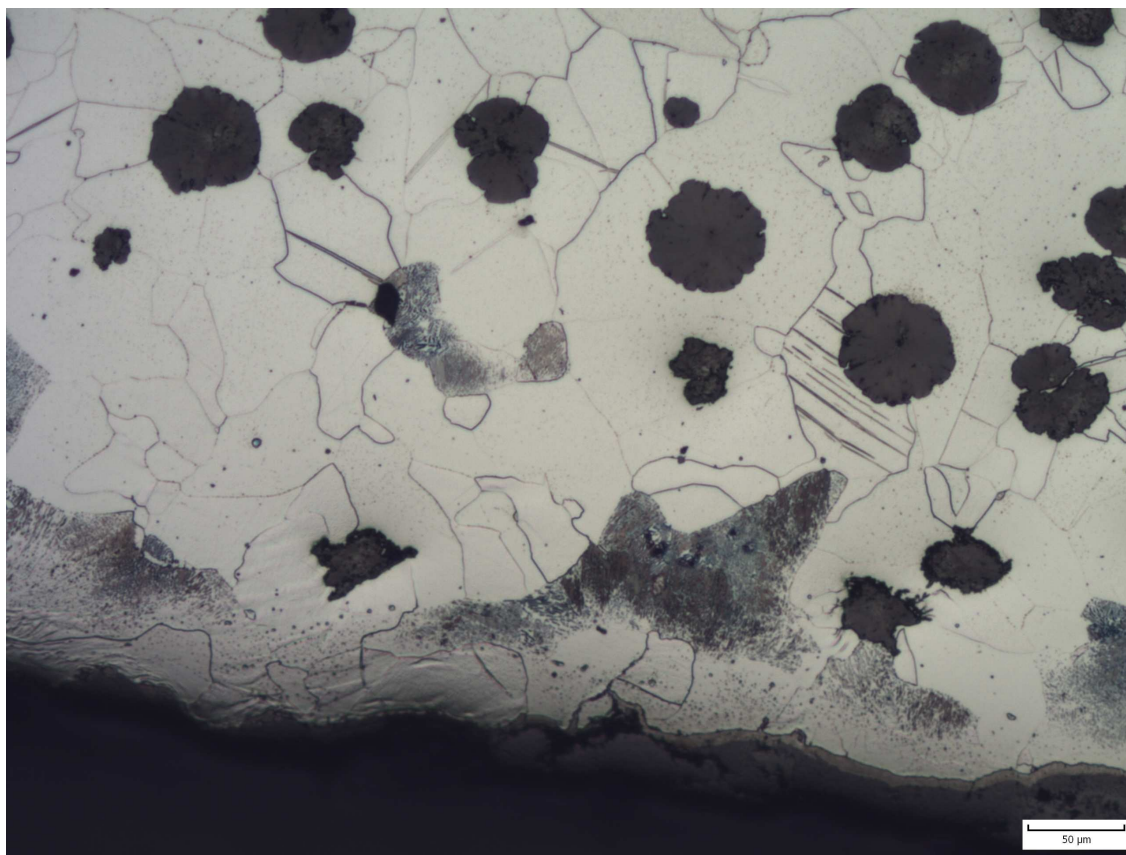
Snímek 55993 S2-

Tab. 2.16 analýza snímku 55993 S2-

č.snímku	místo	Prvek [at.%]				
		%Mg	%Si	%S	%Fe	%O
55993 S2-	1	9,00	3,32	12,01	33,52	43,14
55993 S2-	2	9,76		0,84	64,71	52,91
55993 S2-	3		3,14	37,68	59,18	
55993 S2-	4			33,74	42,10	24,17

Na snímku 55993 S2- vidíme v místě 1 a 2 komplexní oxidy Mg, Si, Fe, S. V místě 3 se nalézá sulfid Fe a Si. V místě 4 je oxid na bázi S a Fe.

2.8.5 Leptaný stav – hlinitan.cement



Obr. 2.10 Pohled na leptanou strukturu

Na obr. 2.10 vidíme pohled na strukturu odlitku, který byl ve styku s jádrem S2 tedy s jádrem s poloměrem $R = 20$ mm, a který byl leptán v roztoku nitalu. Získaný obr. 2.10 nám umožňuje pozorovat ve struktuře ferit, který má v odlitku dominantní zastoupení. Také zde vidíme jemně vyloučení perlit, který se vyskytuje ve struktuře velmi málo a je velmi jemný.

Dále zde můžeme vidět plastickou deformaci tzv. dvojčatní zrn, která je vyvolaná smykovým napětím. Při tomto mechanismu dochází k posuvu mnoha atomových rovin tak, že se atomy v každé rovině nepřemístí vzhledem k rovině sousední o celé mřížkové vektory. Deformovaná část krystalu má potom jinou orientaci mřížky, než má mřížka základní. [21] Toto napětí mohlo být vyvoláno např. grafitickou expanzí.

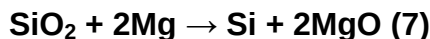
2.8.6 Shrnutí výsledků analýzy rozhraní kov – hlinit. cem.

Ze získaných snímků a naměřených analýz chemického složení můžeme vyvodit tyto závěry:

Mezi kovem (litinou LKG) a směsí s hlinitanovým cementem (směs č.2) proběhly chemické reakce za vzniku oxidů, sulfidů a dalších sloučenin.

Ze snímků je patrné oduhličení povrchu do hloubky kolem 0,25 mm. Ve struktuře je také možné sledovat zbytky nečistot po oduhličených kuličkách grafitu, které se ukazují po celé délce odlitku v místě styku jader jako prstence nečistot. Toto tvrzení dokládá nález zbytku grafitu ve středu tohoto prstence nečistot, který zřejmě nestačil difundovat při tuhnutí. Vysvětlení tohoto jevu je v působení oxidační atmosféry prvních několik minut po odlití, jak uvádí autoři [7]. Popis mechanismu difúze je velmi složitý termodynamický děj, na který existuje několik teorií a modelů jejichž řešení vychází ze soustavy diferenciálních rovnic.

Stejně jako u směsi č.1 (portlandského cementu) a u směsi č.2 (hlinitanového cementu) se vyskytovala sekundární struskovitost, která byla přítomna ve všech vzorcích. Jak uvádí autoři [19] oxidické vměstky mohou vznikat nejen skrze oxidující plyny, ale také skrze redukci křemičitanové směsi dle následující reakce. (7)



Dále je možné pozorovat výskyt hliníku ve formě Al_2O_3 , který pochází z hlinitanového cementu, neboť je hlavní složkou těchto cementů.

2.9 Ověření hloubky difúze síry

Na základě poznatků získaných ze studia rozhraní portlandský cement – litina LKG byl navržen druhý zkušební odlitek. Cílem této druhé zkoušky mělo být stanovit vzdálenost a množství síry, která difundovala do kovu v závislosti na tloušťce odlitku. Různá tloušťka odlitku měla simulovat rozdílné teplotní podmínky.

Postup zkoušky spočíval v odlití zkušebního odlitku do cementové směsi a následném odebrání několika vzorků pro analýzu chemického složení v povrchu. Tyto vzorky měly být dále postupně broušeny po vrstvách (tlustých 0,1 mm) a po každém zbroušení mělo být měřeno chemické složení v povrchu. Na základě získaných dat měly být vyvozeny závěry do jaké hloubky pod povrch kovu síra difundovala.

Pro tento účel byl navržen schodovitý odlitek s rozměry:

Rozměr půdorysu...310 x 230 mm

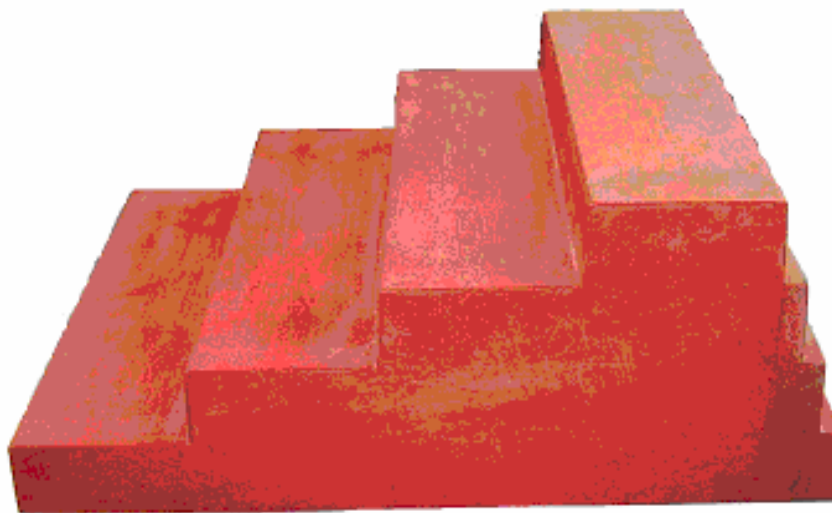
1. schod...tloušťka 30 mm

2. schod...tloušťka 60 mm

3. schod...tloušťka 90 mm

4. schod...tloušťka 120 mm

Model pro zkoušku je vidět na obr. 2.11.



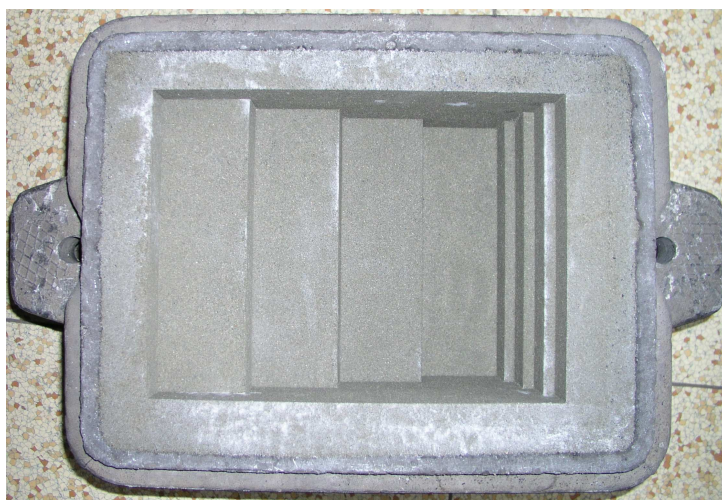
Obr. 2.11 zkušební model

2.9.1 Formování

Formovací směs byla zvolena stejného složení jako v případě výroby jader, tedy směs č. 1 (portlandský cement) a postup namíchání směsi byl stejný jako v kapitole 2.3.2, s tím rozdílem, že pro nutnost většího objemu směsi, byl použit laboratorní kolový mísič.

Forma byla složena ze tří ráků. Ve dvou rákách byl zaformován model, tak aby vyhodnocovaná plocha byla ve styku s cementovou směsí. Třetí rák se formoval samostatně z bentonitové směsi a byla do něj umístěna vtoková soustava s výfukem. Model byl před formováním zasypán separačním prostředkem, aby se zamezilo jeho nalepení na stěny formy. Po zaformování modelu do cementové směsi, bylo nutno počkat cca 2,5 hod, než mohlo dojít k opatrnému vyjmutí modelu. Povrch cementové formy po vyjmutí modelu je vidět na obr. 2.12.

Následně byla polovina formy natřena grafitovým nátěrem, pro lepší srovnání povrchu odlitku. Třetí část formy byla vyrobena z bentonitové směsi, jak bylo uvedeno výše. Složená forma byla umístěna na licí pole a zatížena závažími proti vztlaku viz. obr. 2.13.



Obr. 2.12 Pohled do formy po vyjmutí modelu



Obr. 2.13 složená forma

2.9.2 Příprava taveniny a lití

Příprava taveniny a lití probíhalo na VUT FSI. Forma byla odlévána 24 hod po jejím zaformování. Množství kovu pro odlití formy bylo stanoveno na 39 kg. Tavení kovu probíhalo v elektrické indukční peci s kyselou vyzdívkou. Kapacita kovu v peci byla cca 40 kg. Vsázka byla vypočítána na požadované složení, tak aby vznikla GJS – perlitická a složení jednotlivých komponent ukazuje tab. 2.17.

Tab. 2.17 Složení vsázky

Složení komponent v %	C	Si	Mn	Cu	P	S	Mg
Vratný materiál	3,45	2,4	0,06	0,25	0,043	0,004	0
Surové Fe	4,4	0,13	0,01	0,012	0,026	0,006	0
FeSiMg	0	40	0	0	0	0	5
FeSi	0	75	0	0	0	0	0
Ocel	0,05	0,1	0,1	0	0	0,03	0
Nauhličovadlo	100	0	0	0	0	0	0
FeCr	0	0	70	0	0	0	0

Podíl jednotlivých komponent byl stanoven na požadované chemické složení a nadruhování vsázky je vidět v tab.2.18.

Požadované chemické složení:

C = 3,70 %, Si = 2,45 %, Cr = 0 %, Cu = 0,1 %, P = 0,05 %, S = 0,006 %, Mg_{zbyt} = 0,045 %.

Tab. 2.18 Podíl komponent ve vsázce

Suroviny	Množství v [kg]
Vratný materiál	16,8
Surové Fe	20,7
FeSiMg	0,65
FeSi	0,23
Ocel	1,17
Nauhličovadlo	0
Cu	0
FeCr	0
Očkovadlo	0,14
Celkem	40

Modifikace byla provedena metodou polévací pomocí modifikovadla FeSiMg, které bylo položeno na dno lící pánve a zalito taveninou.

Před vlastním litím byl odebrán vzorek mince na rozbor chemického složení.

Rozbor byl proveden na opticko emisním spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT LECO GDS 750. Jeho výsledky jsou stanovené ze tří měření (tab. 2.19)

Tab. 2.19 Složení odlévaného kovu

Prvek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mg	V
Množství v [%]	3,65	0,15	2,41	0,04	0,009	0,1	0,04	0,032	0,01
Prvek	W	Cu	Al	Co	B	La	Ca	Ce	
Množství v [%]	0,01	0,09	0,016	0,02	0,001	0,004	0,01	0,007	

Teplota taveniny před modifikací (měřena ponorným termočlánkem) $t_{\text{poč}}$:

$$t_{\text{poč}} = 1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Teplota taveniny licí t_L :

$$t_L = 1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Použitím vztahů (1), (2) a (3) byly stanoveny hodnoty v násl. tab. 2.20.

Tab. 2.20 Vypočítané hodnoty C_E , S_E a K_G

S_E	C_E	K_G
[-]	[%]	[-]
1,04	4,46	2,01

Z vypočítaných hodnot uhlíkového ekvivalentu a stupně eutektičnosti vyplývá, že odlévaná litina měla nadeutektické složení, protože z literatury [16] plyne podmínka: $C_E > 4,25$ litiny nadeutektické ($S_E > 1$ lit. nadeut.)

2.9.3 Vytlučení formy a čištění odlitku

Po vytlučení formy z rámců cementová forma vykazovala výbornou rozpadavost. Odlitek byl pokryt tenkou vrstvou směsi, která byla snadno odstranitelná viz. obr. 2.14.

Následně bylo přistoupeno k tryskání odlitku viz. obr. 2.15. Na obr. 2.15 vidíme dosažený povrch odlitku, kde jedna polovina byla natřena grafitovým nátěrem a druhá polovina byla bez nátěru.



Obr. 2.14 Odlitek po vytlučení z formy

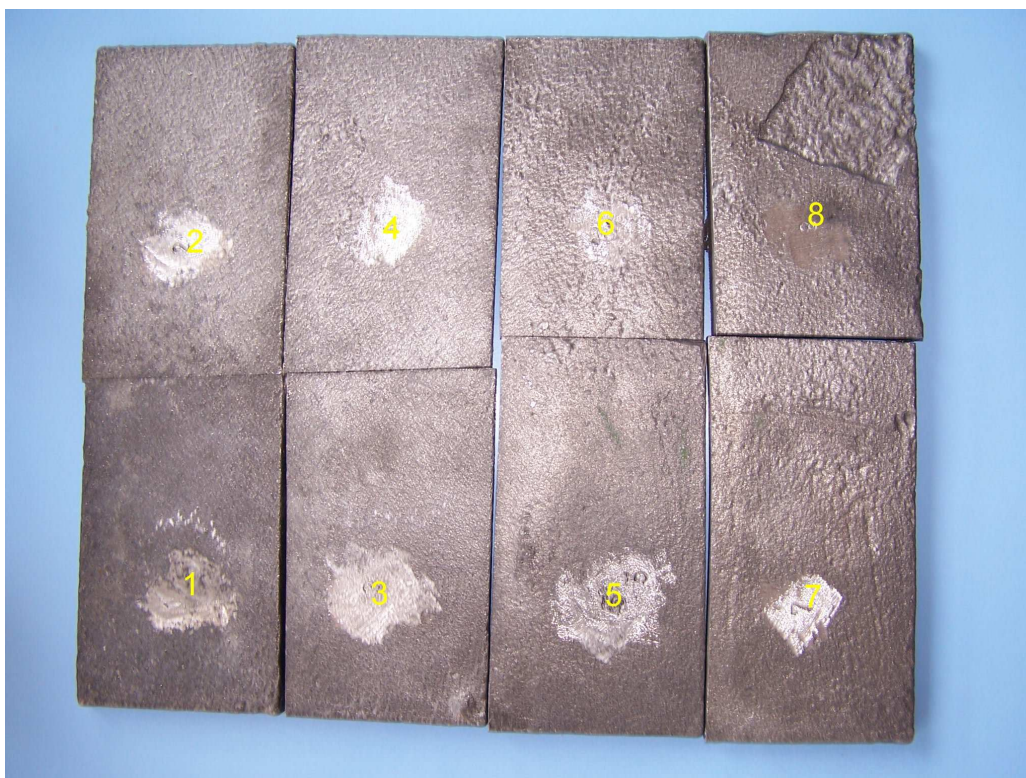


Obr. 2.15 Otryskaný odlitek

Na obr. 2.15 je možné na nejtenčím schodu pozorovat zadrobeninu, která vznikla při lití odtržením části bentonitové směsi. Také je zde možné vidět zaústění vtoku do odlitku, který ústí ze strany nejtenčího schodu.

2.9.4 Příprava vzorků

Odlitek byl rozřezán na jednotlivé schody a z každého schodu byla vyříznuta destička o tloušťce cca 10 mm. Vzorky byly dále zbroušeny na jednotnou tloušťku a následně rozřezány na dvě poloviny očíslovány tak, že jedna polovina představovala část vzorků, která byla v části formy natřené nátěrem (vzorky 1, 3, 5, 7). Druhá polovina vzorků, která byla ve styku s formou bez nátěru (vzorky 2, 4, 6, 8) viz. obr. 2.16.



Obr. 2.16 Příprava vzorků

Následně byly z destiček č.2, 4 a 6 vyřezány vzorky o rozměrech 30 x 40 mm. Aby mohly tyto vzorky být použité pro analýzu chemického složení na opticko emisním spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT LECO GDS 750, bylo nutné zbrousit jejich povrch na vyhovující drsnost. Pro získání povrchu vhodného pro měření bylo nakonec nutné vzorky zbrousit o 0,4 mm. Poté bylo na vzorcích měřeno chemické složení povrchu a výsledky ukazuje tab. 2.21.

Tab. 2.21 Chemické složení povrchu odlitku (hloubka 0,4 mm)

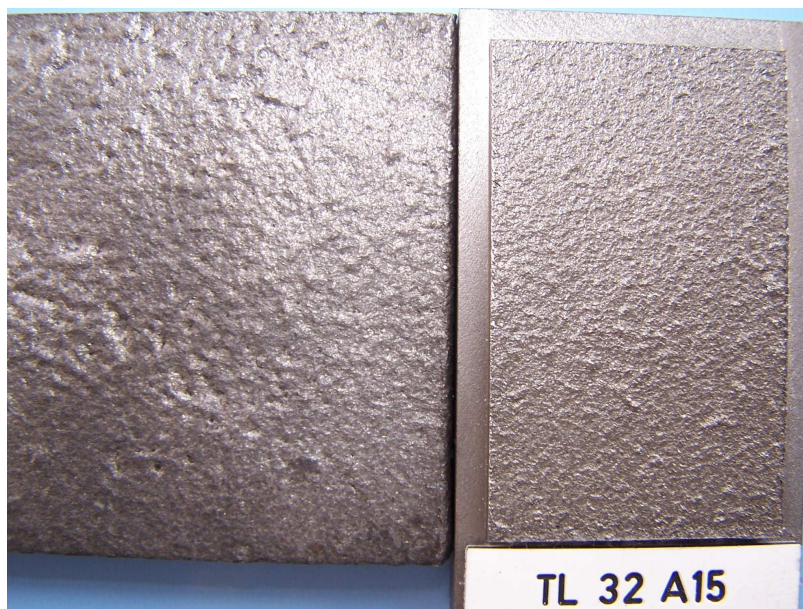
Prvek v [%]	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mg	Mo
Číslo vzorku									
2	0,93	0,16	2,48	0,04	0,005	0,11	0,03	0,03	0,01
4	0,79	0,16	2,45	0,05	0,007	0,12	0,03	0,03	0,01
6	0,59	0,16	2,48	0,04	0,014	0,11	0,03	0,03	0,01
Prvek v [%]	W	Cu	Al	Ti	Sn	La	Zr	Ca	Ce
Číslo vzorku									
2	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0
4	0,02	0,08	0,01	0,02	0,01	0	0,01	0,01	0
6	0,02	0,08	0,01	0,02	0,01	0	0,02	0,01	0

Pozn. Výsledky jsou průměrné ze 3 měření.

Z tab. 2.21 je vidět, že obsah síry změřený z hloubky 0,4 mm pod povrchem odlitku dosahoval nízkých hodnot a proto nebylo dále přistoupeno k dalšímu měření.

Jak uvádějí autoři [20] doporučená hladina síry by měla být v odlitku do 0,03% nebo nižší, abychom se vyhnuli Mg/S reakcím.

Na obr. 2.17 je vidět srovnání povrchu odlitku s etalonem jehož drsnost odpovídá $R_a = 32$ tryskáno granulátem. Drsnost vzorku odlitku byla nepatrně vyšší, než u srovnávaného etalonu, ale pro představu je postačující. Dále ze získaných vzorků není patrný rozdíl drsnosti v závislosti na tloušťce odlitku (plochy 2, 4, 6 a 8.)



Obr. 2.17 Drsnost odlitku

3. ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo ověření fyzikálních a technologických vlastností forem s cementovými pojivy při styku s tekutým kovem a zejména litiny LKG.

Pro tento úkol byly vybrány 2 cementové směsi s rozdílnými druhy cementů. Na základě předchozích prací byly vybrány vhodné typy zkušebních odlitků, které měly simulovat extrémní podmínky pro testování odolnosti cementových forem. Jejich ověřování probíhalo jak v podmínkách experimentálních (na VUT FSI), tak v podmínkách provozních Kuřim a.s.

Byly odlity celkem dva odlitky. První odlitek byl odlitek tvaru válce s dutinami pro nepravá jádra z cementové směsi. Na základě tohoto odlitku bylo možné hodnotit náchylnost cementových směsí k zapečeninám, ale také interakce mezi kovem (litina LKG) a zvolenou cementovou směsí. Ke studiu rozhraní kov-forma byly z odlitku vyřezány vzorky a byly vytvořeny metalografické výbrusy. Analýzy rozhraní kov-forma potvrdily vznik chemických reakcí. U směsi č.1 (portlandský cement) bylo možné pozorovat častý výskyt FeS a dalších sulfidů, které způsobily degeneraci kuliček grafitu v povrchové vrstvě odlitku. Síra se uvolňuje z produktů hydratace cementu, neboť je obsažená v portlandském cementu ve formě sádrovce CaSO_4 jako zpomalovač tuhnutí. Difúzí se potom síra dostala do roztaveného kovu. Síra patří mezi antiglobulitizační prvky, neboť snižuje napětí na rozhraní mezi taveninou a grafitem na prismových rovinách a tím usnadňuje vznik lupínkového grafitu. Tento lupínkový grafit, který se objevoval po celém povrchu odlitku by mohl ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti odlitku, zejména únavové vlastnosti.

U obou směsí bylo možné pozorovat velké množství oxidických nečistot (např. MgSiO_4), ke kterým mohla přispět oxidační atmosféra ve formě po odlití. U směsi č. 2 (hlinitanový cement) bylo možné sledovat oduhličení povrchové vrstvy vlivem oxidační atmosféry.

Na základě získaných poznatků z prvního experimentu byl odlit druhý odlitek. Účelem této druhé zkoušky mělo být mimo jiné změřit do jaké hloubky difundovala síra v závislosti na různých podmínkách chladnutí. Aby bylo možné měřit obsah síry bylo nutno odbrousit hrubý povrch o 0,4 mm. Po následné analýze povrchu byly prokázány jen nízké obsahy síry, tudíž se ani nepřistupovalo k dalšímu měření. Dále ze získaných hodnot složení povrchu je vidět snížený obsah uhlíku, který se oduhličil díky oxidační atmosféře.

Z provedených zkoušek vyplývá, že směs č.2 (hlinitanový cement) má lepší vliv na strukturu povrchu odlitku z litiny LKG, neboť neobsahuje síru a tak nepůsobí degeneraci grafitu. Ovšem jak ukázal druhý experiment vrstva síry difundované do kovu ze směsi nepřesahuje hloubku 0,3 mm, což by nemělo mít zásadní vliv na mechanické případně únavové vlastnosti odlitku. Není také možné přehlédnout rozdíl v ceně obou směsí. Cena portlandského cementu je o řád nižší než cena použitého hlinitanového cementu (Secar 71).

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RUSÍN, K. a kol. *Slévárenské formovací materiály*, 1.vydání 1991, Praha, ISBN 80-03-00278-8.
- [2] NOVÁK, J a kol. *Nauka o materiálech 10 (Stavební materiály I)*, Praha: ČVUT, 1999, 178 s. – rozsah, ISBN 8001016196.
- [3] PŘIBIL, F., ZAPLETAL, V., HRDLIČKA, J. *Stavební hmoty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1984, 2.vyd., 189 s. - rozsah. ISBN 8021410647.
- [4] PYTLÍK, P. *Technologie betonu I*. Brno: CERM, 1994, 1.vyd., 143 s. - rozsah ISBN 8085867079.
- [5] JELÍNEK, P. *Slévárenské formovací směsi. Část 2, Pojivové soustavy formovacích směsí*, Ostrava: Vys. škola báňská, 1996, 177 s. – rozsah, ISBN 80-7078-326-5.
- [6] ELBEL, T. a kol. *Vady odlitků ze slitin železa, klasifikace, příčiny – prevence*. 1992, 1. vyd., MATECS Brno.
- [7] STEFANESCU, D.M., GIESE, S.R., PIWONKA, T.S., LANE, A.M. *Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part I: Physics of Penetration Defects and Penetration Model*. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96-206, s. 1233 -1248.
- [8] NEUDERT, A., DUDA, J. : *Penetrace kovu do forem ze syrových bentonitových směsí. Vady odlitků IV. - Výběr přednášek ze semináře, Česká slévárenská společnost pobočka Kopřivnice*, 2000, s. 12/1-12/8.
- [9] JELÍNEK, P., PAWLAS, P. *Vliv par kovů a cristobalitické expanze na vznik hlubokých zapečetin u ocelových odlitků*. Slévárenství, 1988, roč. 36, č. 10, s. 412-421. ISSN 0037-6825.
- [10] JELÍNEK, P., RUSÍN, K. *Vady odlitků*. Slévárenství – časopis pro slévárenský průmysl. 1997, roč.35, č. 5, s. 185-189. ISSN 0037-6825.
- [11] JELÍNEK, P. *Disperzní soustavy slévárenských formovacích směsí. Cristobalitická expanze*, Ostrava: vlastní náklad, 2000, 138 s. – rozsah, ISBN 80-238-6118-2.
- [12] STEFANESCU, D.M., OWENS, M.D., LANE, A.M., PIWONKA, T.S. *Penetration of Liquid Steel in Sand Molds, Part I: Physics and chemistry of Penetration and Mathematical Modeling – Metal Side*. AFS Transactions, vol. 109, 2001, 01-058, s. 1347 - 1363.
- [13] ELBEL, T. *Reakce produktů reoxidace kovu se slévárenskou pískovou formou*. Slévárenství – časopis pro slévárenský průmysl. 2005, roč. 53, č. 4, s. 163 -168. ISSN 0037-6825.

- [14] GIESE, S.R., STEFANESCU, D.M., BARLOW, J., PIWONKA, T.S. *Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part II: Experimental Evaluation of Some/Main Parameters Responsible for Penetration*. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96 -207, s. 1249 -1257.
- [15] HAYES, K.D., BARLOW, J.O., STEFANESCU, D.M., PIWONKA, T.S. *Penetration of Liquid Steel in Sand Molds, Part III: Experimental Evaluation of the Metal – Molding Aggregate Interaction*. AFS Transactions, vol. 109, 2001, 01-083, s. 1365 -1378.
- [16] ROUČKA, J. *Metalurgie litin*. 1.vydání 1998, ISBN 80-214-1263-1.
- [17] SVOBODA, J. M. *Mechanisms of Metal Penetration in Foundry Molds*. AFS Transactions, 1969, s. 281 - 288.
- [18] PEJČOCH, O., ŽIDEK, M. *Vliv doprovodných prvků a technologických přísad na svařitelnost ocelí za tepla*. Sborník Vysoké školy báňské v Ostravě, 1979, roč.25, č.1-2., s.137 – 155. Dostupné na World Wide Web: <<http://dspace.vsb.cz/bitstream/10084/34434/1/HUT840.pdf>> dne 15.4.2009 v 18.30 hod.
- [19] RIPOSAN, I., CHISAMERA, M., STELIAN, S., SKALAND, T. *Surface Graphite Degeneration in Ductile Iron Casting for Resin Molds*. Tsinghua science and technology, vol. 13, 2008, s. 157 – 163, ISSN 1007-0214.
- [20] SHRIKHANDE, V. *Sulfur Control at the Mold/Metal Interface of Cast Ductile Iron*. Modern Casting – časopis pro americkou slévárenskou společnost. rok 1995, č. 1, s. 44.
- [21] DORAZIL, E. *Nauka o materiálu I.část*.1.vydání 1973, Brno: Vysoké učení technické, 218 s. – rozsah.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/Symbol	Jednotka	Popis
w_{CaO}	kg	Hmot.podíl složky CaO
m_v	kg	Hmotnost vody
p_{st}	Pa	Statický tlak
p_{dyn}	Pa	Dynamický tlak
p_{exp}	Pa	Expanzní tlak
p_y	Pa	Kapilární tlak
p_f	Pa	Tlaková ztráta třením při pohybu kovu v pórech směsi
p_{gas}	Pa	Tlak plynů ve formě
γ_{LV}	Pa	Napětí mezi taveninou a plynem
γ_{LS}	Pa	Napětí mezi formou a plynem
γ_{SV}	Pa	Napětí mezi taveninou a formou
θ	°	Úhel smáčení
t	K	Teplota
ΔG	J.mol^{-1}	Změna volné entalpie
ΔH	J.mol^{-1}	Reakční teplo
ΔS	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Změna entropie
$\emptyset$	K	Tepelné namáhání jádra
R_1	mm	Relativní tloušťka odlitku
V_1	mm^3	Objem odlitku, představující jeho tepelný obsah
S_1	mm^2	Povrch odlitku, představující odvod tepla při ochlazování
R_j	mm	Relativní tloušťka jádra
d_{50}	mm	Střední průměr zrna
t_L	K	Licí teplota
τ_L	s	Licí doba
S_E	-	Stupeň eutektičnosti
C_E	%	Uhlíkový ekvivalent
K_G	-	Grafitizační koeficient
R	mm	Poloměr
A	J.mol^{-1}	Afinita

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Síťový rozbor ostřiva

