

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

VÝROBA A VLASTNOSTI LITÝCH KERAMICKÝCH JADER NA BÁZI ETYLSILIKÁTU

MANUFACTURE AND PROPERTIES OF CAST CERAMIC CORES BASED ON ETHYL SILICATE

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SHORTENED VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

Ing. Petr Bořil

AUTHOR

ŠKOLITEL

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2023

Klíčová slova

Etylsilikát, litá jádra, keramika, metoda Shaw, fosforečnany

Key words

cast cores, ceramics, Shaw process, phosphates

OBSAH

Ú	VOD			5		
1	Cíle práce a použité metody					
2	2 1 Příprava poliva			0		
	2.1	Tubru	va pojiva	0		
	2.2	Stabil	izace keleidních suspenzí	7		
	2.5	Matac		8		
	2.4	241	Postupy nychózcióci z alkovidů	0		
		2.4.1	Vliu ph po hydrolýzy a polykondonzaci alkovidů Si	0		
2	Etar	2.4.2	v nv pn na nydrofyzu a porykondenzaci arkoxidu Sr	10		
3	Etap 3.1	Ověře	ní vlivu množství kyseliny ve složení vazné kapaliny na manipulační pevnost	; 10		
	jade	r a pev	nost jader po žíhání na 1000 °C	. 10		
		3.1.1	Příprava vazné kapaliny	. 11		
		3.1.2	Příprava akcelerátoru	. 11		
		3.1.3	Příprava keramické suspenze	. 11		
		3.1.4	Zkouška gelace	.12		
		3.1.5	Zkušební tělíska, parametry sledované na zkušebních tělíscích	.12		
		3.1.6	Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí	.12		
	3.2	Vliv s	ložení směsi hydrolyzované kyselinou fosforečnou na technologické vlastnos	ti		
	jade	r		13		
		3.2.1	Vazná kapalina	. 13		
		3.2.2	Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí	. 13		
	3.3	Změn	a gelačního činidla pro vytvrzování keramické suspenze	. 14		
		3.3.1	Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí	. 14		
4	Etap	pa 2 – Z	Změna granulometrického složení keramické žáruvzdorné směsi	. 14		
	4.1	Exper	iment s využitím změny granulometrického a mineralogického složení			
	kera	ımické	směsi	. 14		
		4.1.1	Postup přípravy vzorků	. 16		
		4.1.2	Vyhodnocení mechanických vlastností keramických směsí	. 16		
		4.1.3	Zhodnocení 2 etapy	. 17		
5	Etaŗ	pa 3 - v	yužití vláken	. 17		
	5.1	Využi	tí spalitelných vláken	. 18		
		5.1.1	Experiment s využitím spalitelných vláken	. 18		
		5.1.2	Vyhodnocení mechanických vlastností směsi	. 18		
	5.2	Využi	tí nespalitelných vláken	. 20		
		5.2.1	Experiment s využitím nespalitelných vláken	. 20		
		5.2.2	Vyhodnocení mechanických vlastností směsí	.21		
	5.3	Hodn	ocení vnitřní struktury jader s vlákny	. 22		
6	Etar	pa 4 - v	yužití přísady organických látek	. 23		
	6.1	Exper	iment s využitím přídavku přírodních pryskyřic do keramické směsi	. 23		
		6.1.1	Kalafuna	.23		
		6.1.2	Selaková pryskyřice	. 24		

		6.1.3	Vyhodnocení mechanických vlastností směsí	.24		
	6.2	Exper	iment s využitím přídavku umělé pryskyřice do keramické směsi	. 25		
		6.2.1	Novolaková pryskyřice	. 25		
		6.2.2	Vyhodnocení mechanických vlastností směsí	. 26		
7	Etap	ba 5 – V	/yužití fosforečnanů	. 27		
	7.1	Exper	iment s využitím penetrace jader v roztocích fosfátů	. 27		
		7.1.1	FFB 705	27		
		7.1.2	Ověření vlivu teploty žíhání na pevnost napenetrovaných vzorků	. 28		
8	Nov	á techr	nologie litých keramických jader			
	8.1	Exper	iment s využitím nové technologie	. 29		
		8.1.1	Porovnání manipulační pevnosti v tlaku za syrova	. 29		
		8.1.2	Pevnost v ohybu za syrova	. 29		
		8.1.3	Porovnání pevnosti v ohybu nové Shaw hmoty a směsi korund + molochit			
		pojen	ý standartní vaznou kapalinou	30		
	8.2	Ověře	ení technologie na výrově reálného jádra	31		
9	Záv	ěr		31		
SI	EZNA	AM PC	UŽITÝCH ZDROJŮ	33		
C	CURRICULUM VITAE					

ÚVOD

Ve slévárenské technologii se jádra používají pro vytvoření vnitřních dutin odlitků. Je to v podstatě tvarové těleso, které je umístěno do příslušného místa dutiny formy, kde slouží jako překážka, aby do tohoto místa nenatekla tavenina. Jádra se dělí na pravá a nepravá. Pravá jádra se nejčastěji používají pro předlévání děr, mazacích případně chladicích kanálků v blocích motorů a podobně a po odlití jsou celá obklopená taveninou. Nepravá jádra se nejčastěji používají pro vytvoření vnějších tvarů odlitků, které by bylo obtížné odformovat jiným způsobem a jsou jen z části obklopena taveninou. U tvarově složitých odlitků např. lože obráběcích strojů může být slévárenská forma složena z desítek pravých a nepravých jader.

V současnosti se většina jader vyrábí pomocí směsí slévárenského ostřiva pojených organickými nebo anorganickými pojivovými systémy, které nabízejí dostatečnou pevnost jader a v případě organických pojivových systému i výbornou rozpadavost jader po odlití. Nevýhoda organických pojiv spočívá ve vysokém vývinu plynů, které obsahují velké množství škodlivých látek. Tyto látky představují velký problém nejenom z hlediska ekologie, ale také z hlediska hygieny práce. Další nevýhodou těchto pojiv je vyšší reaktivnost pojiv s některými druhy odlévaných materiálů. Z těchto důvodů se pro přesné odlitky, kde je kladen důraz na vysokou jakost povrchu a rozměrovou přesnost odlitků, používají jádra keramická. Tvarově jednoduchá jádra lze lisovat ze suchých směsí. U tvarově složitých jader je obtížné a často i nemožné dosáhnout požadovaného zhutnění lisováním, proto je vhodné využít jader litých. Další možností je využití vstřikování keramických hmot do jaderníku. Pro výrobu jader vstřikováním se používají tzv. pelety (předem připravená směs keramiky s organickým pojivem). Pelety se ve vstřikovacím zařízení ztekutí a takto připravená hmota je tlakem vpravena do dutiny formy. Následně se jádro vyjme z formy a je vloženo do pece, kde dochází k odstranění pojiva a žíhání keramické hmoty. Během tohoto procesu se mohou jádra smršťovat až o 20 %, proto je nutné s tímto smrštěním počítat již při návrhu jaderníku [1; 2; 3].

Shaw Process výroby litých keramických jader na bázi etylsilikátu byl vyvinut již ve 40. letech 20. století. Největší předností této technologie je výroba tvarově složitých keramických forem či jader, které by byly jinou metodou obtížně vyrobitelné, nebo jen za cenu investic do drahých modelových zařízení. Shaw proces umožňuje použití jaderníků pro konvenční výrobu jader. Velkou předností litých keramických jader je vysoká kvalita povrchu a rozměrová přesnost, díky čemuž našla tato technologie uplatnění především u odlitků vodních strojů například oběžných kol čerpadel a menších turbín. Zde je vyžadovaná vysoká přesnost a kvalita povrchu odlitku, neboť každá nerovnost na funkčních plochách odlitku významně snižuje účinnost těchto vodních zařízení [1; 4; 5].

Velkou nevýhodou Shaw Procesu je nízká manipulační pevnost jader i pevnost jader po vypálení. Větší a hmotnější jádra se bortila vlastní vahou během manipulace, proto se do těchto jader začaly používat ocelové výztuhy. Použití výztuh však mělo často za následek popraskání jader během žíhání, které bylo zapříčiněno rozdílnou tepelnou roztažností ocelových výztuží a keramické směsi.

V případě zvýšení manipulační pevnosti jader a celkové optimalizaci této technologie, by se metoda Shaw mohla stát konkurentem či alternativou k vstřikovaným keramickým jádrům a dalším technologiím výroby keramických jader.

1 CÍLE PRÁCE A POUŽITÉ METODY

Cílem práce byl vývoj nové technologie litých keramických jader založené na pojivovém systému ethylsilikátu pro náročné odlitky v energetice.

Dílčí cíle práce pak byly posoudit a ověřit možnosti zvýšení manipulační a konečné pevnosti keramických jader optimalizací velikosti plniva a použití vláken na organické i anorganické bázi.

Dále bylo cílem ověřit možnosti zvýšení pevnosti keramických jader využitím přísad plastifikátorů a použitím penetrace povrchu.

Na základě získaných poznatků navrhnout technologii přípravy složek směsi i technologii výroby keramických litých jader s následným ověřením na zkušebních vzorcích i reálném jádru pro výrobu odlitku impeleru – oběžného kola.

Pro dosažení stanovených cílů byly využity metody a zařízení VUT v Brně a dalších výzkumných pracovišť. Materiál ke studiu výroby litých keramických jader byl připravován v rámci VUT ve školní slévárně odboru Slévárenství na laboratorních mísičích. Výroba vzorků byla provedena zhotovením standartních zkušebních těles pro hodnocení pevnosti formovací směsi. Měření mechanických vlastností bylo provedeno na měřicím přístroji LRU - D. Hodnocení vnitřní struktury vzorků bylo provedeno pozorováním a analýzou na optickém stereomikroskopu a skenovacím elektronovém mikroskopu. Pro stanovení významnosti jednotlivých faktorů, ověřením souvislostí mezi výrobními podmínkami a vlastnostmi keramických směsí, byla využívána rozsáhlá matematicko-statistická analýza v prostředí Minitab.

2 PODSTATA TUHNUTÍ KERAMICKÝCH JADER SHAW

Pro výrobu litých keramických jader jsou používány kašovité hmoty, které jsou složeny z vazné kapaliny a v nich rozmíchaného žáruvzdorného ostřiva. Vazné kapaliny jsou vodní, vodně alkoholické nebo jen alkoholické koloidní roztoky nejčastěji oxidu křemičitého. Proces tuhnutí je vyvolán stavovou změnou sol – gel koloidních roztoků [5; 4].

2.1 Příprava pojiva

Pro přípravu pojiva (vazné kapaliny) u metody Shaw se používá nejčastěji koloidních roztoků oxidu křemičitého. Jedná se o heterogenní roztok s velikostí dispersních částic od 1nm do 1µm. Tekuté koloidní soustavy s tuhou složkou, dispergovanou v tekutém prostředí nazýváme soly (z latinského solvere = rozpouštět). Soly, v nichž je dispergována tuhá složka v kapalině, se nazývají lyosoly. Pokud jsou disperzní částice naprosto nerozpustné v disperzním prostředí, mluvíme o lyofobních solech. Pokud jsou v disperzním prostředí částečně rozpustné, mluvíme o lyofilních solech. V případě, že je disperzním prostředí voda, mluvíme o hydrofobní a hydrofilních solech. Obecně je možné soly připravit buď z hrubodisperzných suspenzí zmenšením částic tuhé látky, nebo reakcí dvou nebo více pravých roztoků. Při sol-gelových metodách se využívá druhý případ. Terminologicky se mohou lišit soly na základě toho, jaký typ kapaliny obsahují. V případě, že obsahují vodu, nazývají se hydrosoly, pokud obsahují organickou kapalinu, jedná se o organosoly. V případě využití etylsilikátů (metoda Shaw) se jedná o alkosoly. Soly jsou významnými prekurzory při přípravě mnoha důležitých látek. Při sol-gelových metodách představuje sol významný meziprodukt při přípravě gelu. Pro přípravu vazné kapaliny u metody Shaw se jako prekursoru využívá etylsilikát 40 (40% SiO₂), což je směs etoxypolysiloxanů, v níž převažuje dodekaetoxypentasiloxan. Pro přípravu vazných kapalin lze použít i prekursorů na bázi Al_2O_3 nebo TiO₂, jsou však dražší a k jejich přípravě je však náročnější na čistotu surovin a mnohdy je nutná příprava v laboratoři, proto se pro provoz ve slévárně příliš nehodí. Alkoholický roztok etylsilikátu 40 dává s vodou a vhodným hydrolyzačním katalyzátorem velmi stabilní kapalné pojivo pro žáruvzdorné moučky. Doporučený obsah SiO₂ ve vazné kapalině se podle Doškáře [4] pohybuje v koncentraci 10 až 25 % SiO₂. V případě mnou použité receptury se etylsilikát 40 ředí lihem na koncentraci 13 % SiO₂ a jako hydrolyzační katalyzátor se používá HCl ředěná vodou 1:12 [5; 4; 6; 7].

2.2 Tuhnutí keramické hmoty

Přidáním vhodného gelačního činidla dochází k narušení stability solu a kapalný sol se mění v tuhý gel. Gely jsou pevné elastické látky, které jsou tvořeny kontinuálním polymerním řetězcem, tvořícím tuhou kostru gelu a kapalnou složkou, která je distribuována v pórech a kanálech, taktéž vytvářejících vzájemně spojeni systém. Hmotnostní resp. objemový poměr tuhé a kapalné složky se může pohybovat ve velkém rozmezí, například od 40 objemových % po více než 99 obj. %. Totéž platí i o geometrických rozměrech pórů, jejich distribuci v různých rozměrově odlišných skupinách a jejich tvarové a rozměrové homogenitě.

Fyzikálně-chemické vlastnosti gelů jsou závislé nejen na chemické podstatě obou hlavních složek, ale i na jejich vzájemném hmotnostním poměru. Pokud je obsah tuhé složky vysoký, například nad 50 hmotnostních procent, může gel představovat látku s relativně dobrými mechanickými vlastnostmi. V případě nízkého obsahu tuhé složky, například méně než 10 hmot. %, se snižuje mechanická odolnost gelů, přičemž se zvýrazňují elastické vlastnosti gelů. Gely s velmi nízkým obsahem tuhé složky, mají velmi nízké mechanické pevnosti. Gely jsou pevné elastické látky tvořené kontinuálním polymerním řetězcem tvořícím tuhou kostru gelu a kapalnou složkou, která je distribuována v pórech a kanálech [7]

Povahu tuhých látek si zachovávají i gely, ve kterých vzájemný hmotnostní poměr kapalné a tuhé složky může překračovat hodnotu 10 000: 1. Většina gelů s nezanedbatelným obsahem kapalné fáze, představuje na vzduchu nestabilní látky, které se samovolně rozpadají v důsledku odpařování kapaliny. V případě, že kapalnou složkou je těkavá látka, k rozpadu vnitřní struktury gelu dochází během několika sekund [6; 7].

2.3 Stabilizace koloidních suspenzí

Vysoce dispersní systémy jako jsou plyny nebo pravé roztoky nesedimentují. Větší a hmotnější částice se působením gravitačního pole usazují – sedimentují a v systému se po určitém čase ustaví rovnovážné rozdělení částic (koloidní systémy) nebo se všechny částice, jsou – li dostatečně těžké (hrubě dispersní), usadí. Pokud je rychlost difuze mnohonásobně větší než rychlost sedimentace probíhá měřitelně pouze difuze. Pokud je tomu naopak, dochází pouze k sedimentaci. Pokud nastane rovnost rychlostí, uplatňují se významně oba děje a ustavuje se sedimentační rovnováha [4; 8; 9; 10].

Protože u koloidních systémů je dispersní podíl rozptýlen na malé částice 1 nm až 1 μ m, má fázové rozhraní vekou plochu a tedy velkou mezifázovou energii, jejíž velikost roste se stupněm disperzity. Přechod do stavu a nižší disperzitě, a tím i o nižší energii je tedy spontánní děj, pokud neexistuje energetická bariéra, která by tomuto ději bránila. [4; 8; 9; 10].

Stabilizace koloidní suspenze znamená zabránění keramickým částicím (v našem případě SiO₂) se k sobě přibližovat tak, aby se mohly shlukovat tzv. aglomerovat. Keramické částice aglomerují vlivem Van der Waalsovy síly, které při koloidních velikostech keramických částic (alespoň jeden rozměr je $10^{-3} - 1 \mu m$) již silně ovlivňují jejich chování. Shluky keramických částic (aglomeráty) způsobují ve struktuře suspenze heterogenitu. Disperze a flokulace (koagulace) keramických částic v kapalném médiu jsou silně ovlivňovány

elektrickým potenciálem na povrchu částice, adsorbovanými ionty a distribucí iontů v kapalině obklopující částici. Pro zabránění koagulace částic se obvykle využívá tří přístupů [4; 8; 9; 10]

- 1. elektrostatická stabilizace
- 2. stérická stabilizace
- 3.elektrostérická stabilizace

2.4 Metoda sol- gel

Metodou sol – gel rozumíme skupinu postupů přípravy silikátových a příbuzných materiálů (solů nebo alkoxidů kovů), jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následná gelace při zachování homogenity materiálu. Běžně se tento termín používá i pro označení příbuzných postupů využívajících homogenizaci výchozích látek v roztoku nehledě na přítomnost fáze gelu [11].

Základní schéma přípravy jednosložkových sol-gelových produktů ukazuje na **obr. 1**. Světle modrý čtverec představuje soli či alkoxidy, tmavě modrý pak rozpouštědlo (voda, alkohol). Obecný postup přípravy zahrnuje přípravu gelu, jeho sušení a jeho následné zpracování na konečný produkt (keramický film, vlákno, monolit či prášek).



Obr. 1 – Základní schéma přípravy sol – gelových materiálů [7]

Nejdůležitějšími procesy, které mají vliv na výsledné fyzikální a mechanické vlastnosti produktů, jsou především procesy řízení hydrolýzy a kondenzace, které probíhají v roztoku a následné tepelné zpracování. Podle výchozích soustav můžeme metody sol – gel zhruba rozdělit na dvě základní skupiny. V prvním případě to jsou skupiny vycházející z alkoxidů (tento způsob se využívá pro přípravu vazných kapalin pro metodu Shaw), v druhém případě se jedná o postupy vycházející ze stabilizovaných vodních solů SiO₂, případně jiných oxidů [7; 11].

2.4.1 Postupy vycházející z alkoxidů

Prvním krokem je příprava alkosolu hydrolytickým štěpením alkoxidů požadovaných prvků rozpuštěných v bezvodém organickém rozpouštědle. Hydrolýza probíhá obvykle v přítomnosti kyselých nebo zásaditých hydrolyzačních katalyzátorů a vypočítaného množství vody. Převedení solu na gel probíhá buď odpařením rozpouštědla a působením okolní vlhkosti nebo je řízenou změnou pH přidáním gelačního činidla a zbytku vody nutné dokončení hydrolýzy a polykondenzace. Poté následuje celkové odpaření rozpouštědla za vzniku xerogelu. Xerogel je poté vhodným tepelným zpracováním transformován na finální produkt. Tento postup se používá pro přípravu vazných kapalin pro metodu Shaw [6; 7], viz **obr. 2**.



Obr. 2 - Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel vycházející z alkoxidů [6]

2.4.2 Vliv ph na hydrolýzu a polykondenzaci alkoxidů Si

Chemie sol-gel oxidu křemičitého je typicky poháněna buď kyselými, nebo zásaditými katalyzátory, protože neutrální reakce je velmi pomalá. Struktura výsledného gelu se výrazně liší v závislosti na katalyzátoru, což je způsobeno relativní rychlostí hydrolýzních a kondenzačních reakcí. Hydrolýza má za následek nahrazení alkoxyskupiny hydroxylem s pentakoordinátovým přechodovým stavem v systémech katalyzovaných kyselinou i bází. V závislosti na podmínkách a poměru Si/H₂0 může být hydrolyzována více než jedna alkoxyskupina. Rychlost každého hydrolyzačního kroku závisí na stabilitě přechodného stavu, který zase závisí na relativní síle odebírání nebo darování elektronů skupin –OH versus –OR. Výsledkem je, že po sobě jdoucí kroky hydrolýzy se postupně zpomalují za kyselých podmínek a zrychlují za zásaditých podmínek [12].

Kondenzace probíhá podobně, je katalyzována buď kyselinou nebo bází a vede k vytvoření siloxanových vazeb (nebo metaloxanových vazeb pro jiné kovy). Postup kondenzace závisí na stupni hydrolýzy, ke které již došlo, protože je vyžadována silanolová skupina alespoň na jednom křemíkovém centru. Pokud je hydrolýza dokončena před prvním kondenzačním krokem, výsledný produkt (OH)₃Si–O–Si(OH)₃ má 6 míst pro následující kondenzační kroky. To je pozorováno v základních podmínkách, kde se hydrolýza postupně zrychluje. Výsledkem několika kondenzačních kroků jsou malé, vysoce rozvětvené aglomeráty v "solu", které se nakonec zesíťují za vzniku koloidního gelu. V kyselých podmínkách, kde je první krok hydrolýzy obvykle nejrychlejší, začíná kondenzace před dokončením hydrolýzy. Na koncových silanolech často dochází ke kondenzaci, což vede ke strukturám podobným řetězcům v solu a síťovitým gelům. Důsledky pro morfologii gelu jsou znázorněny na **obr. 3** [12].



p

Obr. 3 – Vliv pH na strukturu a růst gelu [12]

3 ETAPA 1 – ANALÝZA TECHNOLOGIE SHAW

3.1 Ověření vlivu množství kyseliny ve složení vazné kapaliny na manipulační pevnost jader a pevnost jader po žíhání na 1000 °C

Cílem experimentu bylo nalézt optimální množství kyseliny chlorovodíkové HCl, při přípravě vazné kapaly pro metodu Shaw tak, aby bylo dosaženo co nejlepších technologických parametrů. Důraz byl kladen především na maximální manipulační pevnost jader po zapálení a následně pak pevnosti jader po žíhání na 1000 °C.

Celkem bylo připraveno 7 vazných kapalin s rozdílným podílem kyseliny chlorovodíkové HCl – vazné kapaliny byly připraveny v pískové laboratoři při teplotě okolo 20 °C. Na přípravu byl použit laboratorní lopatkový mísič, odměrné nádoby a teploměr [13].

3.1.1 Příprava vazné kapaliny

Standartní receptura

Vazná kapalina pro přípravu jader metodou Shaw se mísí z etylsilikátu, etylalkoholu a zředěné kyseliny chlorovodíkové v následujícím objemovém poměru:

10 dílů etylsilikátu : 18 dílů etylalkoholu : 3,1 dílu HCl (31%) zředěné 1:12 vodou.

Postup přípravy vazné kapaliny:

Do odměrných nádob bylo postupně odměřeno 200 ml etylsilikátu, 360 ml etylalkoholu a pro standartní složení vazné kapaliny 31 ml HCl (31%) zředěné 1:12. U ostatních kapalin se pouze měnilo množství HCl (10, 15, 20, 25, 31, 40, 50 ml). Poté byl do laboratorního lopatkového mísiče nalit etylsilikát a rychlost mísení byla nastavena na nejnižší stupeň 1 (50 otáček za minutu). Etylalkohol se postupně přidával do etylsilikátu za stálého mísení. Po nalití etylalkoholu byla pomalu přidávána kyselina, přičemž se měřila teplota kapaliny laboratorním teploměrem. Kyselina se do roztoku nesmí přilít rychle, neboť dochází k exotermické reakci a roztok se nesní ohřát na teplotu vyšší, než 50 °C. Připravená vazná kapalina byla slita do uzavíratelné plastové nádoby a nechala se odstát [15].

Vazná kapalina A - 1 díl HCl (31%) zředěné 1:12.

Vazná kapalina B - 1,5 dílu HCl (31%) zředěné 1:12.

Vazná kapalina C - 2 díly HCl (31%) zředěné 1:12.

Vazná kapalina D - 2,5 dílu HCl (31%) zředěné 1:12.

Vazná kapalina E = standartní receptura

Vazná kapalina F - 4 díly HCl (31%) zředěné 1:12.

Vazná kapalina G - 5 dílů HCl (31%) zředěné 1:12.

3.1.2 Příprava akcelerátoru

Pro přípravu akcelerátoru byl použit jeden kilogram octanu amonného, který byl důkladně promísen s 4 l vody. Octan amonný je bílá hygroskopická krystalická látka rozpustná ve vodě. Používá se jako regulátor kyselosti, v případě receptury pro metodu Shaw jako gelační činidlo [13].

3.1.3 Příprava keramické suspenze

Pro přípravu keramické suspenze na 12 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg Grundmixu, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akcelerátoru. Vazná kapalina byla nalita do lopatkového mísiče, rychlost mísení byla nastavena na nejnižší stupeň 1 (50 otáček za minutu). Za stálého mísení, byla do mísiče postupně přidávána směs Grundmix do doby než se začali tvořit hrudky, poté byl do směsi přilit etylalkohol a opět bylo možné přidat Grundmix. Poté co byl všechen Grundmix přidán do mísiče byla směs zředěna etylalkoholem na požadovanou konzistenci. Na závěr byl přidán akcelerátor, který byl rychle promísen (5 – 10 s) a vzniklá směs byla nalita do jaderníku. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akcelerátoru, aby se nestalo, že směs bude příliš řídká.

Původní receptura neuvádí přesné množství lihu při ředění keramické suspenze pouze instrukci: v případě nedostatečné tekutosti směsi přidejte etylalkohol, ne vaznou kapalinu [13].

3.1.4 Zkouška gelace

Cílem zkoušky gelace je ověřit zda je vazná kapalina správně připravená. Podle předpisu pro standartní recepturu se do 100 ml vazné kapaliny se přidá 15 ml akcelerátoru a roztok zgelovatí do 3,5 minut, pokud ne, lze množství zvýšit až na 20 ml. Pokud ani pak nedojde ke gelaci, je vazná kapalina nevyhovující a je nutné namíchat novou [13].

3.1.5 Zkušební tělíska, parametry sledované na zkušebních tělíscích

Zkušebním tělesem pro měření pevnosti v tlaku je standartní zkušební těleso tvaru válce (Ø50mm, výška: 50mm – objem 100cm³) pro zkoušení pevnosti formovací směsi. Tělesa byla zhotovena zalitím keramické suspenze do rozebíratelného jaderníku. Jaderník byl předem ošetřen separačním nátěrem, aby bylo možné zkušební tělesa bez porušení vyjmout, jakmile dojde k jejich ztuhnutí. Zkušební tělíska byla po vyjmutí z jaderníku zapálena a po vyhoření alkoholu a vychladnutí dále polovina těles testována a polovina byla žíhána na 1000 °C a následně testována [13].

3.1.6 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

Nejvyšší manipulační pevnosti byla naměřena u vazné kapaliny B (1,5 dílu HCl), ze statistického hlediska však nelze prokázat, že vazná kapalina B má vyšší pevnosti než ostatní vzorky s výjimkou vzorku A (1 díl HCl), který má prokazatelně nižší pevnosti než vzorky B a D (2,5 dílu HCl). Nicméně bylo prokázáno, že změna podílu kyseliny ve vazné kapalině nevedla k významnému nárůstu manipulační pevnosti, viz **obr. 4**.

U žíhaných vzorků (**obr. 5**) byly nejvyšší pevnosti naměřeny u vzorku C (2 díly HCl). Vzorek C má vyšší pevnost než ostatní vzorky s výjimkou vzorku A. U vzorků s vyšším podílem kyseliny než má vzorek C, pevnosti s rostoucím podílem kyseliny klesají. Z naměřených hodnot manipulační pevnosti a pevnosti po žíhání vyplývá, že zvyšování podílu kyseliny ve vazné kapalině nad hodnotu standartního předpisu 3,1 dílu snižuje mechanické vlastnosti jader. Z naměřených hodnot vyplývá, že pro další experimenty nemá význam měnit podíl kyseliny ve složení vazné kapaliny [13].



Obr. 4 Závislost pevnosti v tlaku na podílu kyseliny ve složení vazné kapaliny [13]



Obr. 5 Závislost pevnosti v tlaku po žíhání na 1000 °C na podílu kyseliny ve složení vazné kapaliny [13]

3.2 Vliv složení směsi hydrolyzované kyselinou fosforečnou na technologické vlastnosti jader

Kyselina fosforečná je schopna s SiO₂ a jinými oxidy tvořit polymerní sloučeniny již během relativně nízkých teplot (250°C). Tyto sloučeniny by měli být teoreticky za správných podmínek schopny zvýšit manipulační pevnost po zapálení keramických jader nebo zamezit popraskání forem či jader během žíhání. Cílem mého experimentu bylo ověřit možnost zvýšení manipulační pevnosti jader a pevnosti po žíhání na 600 °C přidáním kyseliny fosforečné H₃PO₄ do vazné kapaliny. Teplota 600 °C byla zvolena záměrně, pokud by se ve struktuře vytvářely polyfosfáty, mělo by se žíhání na pevnosti jader projevit více než v případě standartní receptury [3, 14].

3.2.1 Vazná kapalina

Byly připraveny 2 vazné kapaliny s kyselinou fosforečnou. Vazné kapaliny se připravily stejným způsobem, jako v případě kyseliny chlorovodíkové. V první vazné kapalině byla kyselina solná zcela nahrazena kyselinou fosforečnou. V druhé kapalině je poměr kyselin 1:1. V případě kyseliny fosforečné se jedná o 85 % roztok, který byl zředěn s vodou v poměru 1:5, tak aby se pH obou použitých kyselin nelišilo [13].

3.2.2 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

Byly změřeny hodnoty manipulační pevnosti a pevnosti keramických jader po žíhání na 600 °C. Z naměřených hodnot se nepotvrdilo předpokládané zvýšení pevnosti při nižších teplotách žíhání, viz **tab. 1**.

	Р		Е		PH	
	nežíháno	žíháno	nežíháno	žíháno	nežíháno	žíháno
$\overline{\mathbf{X}}$	253	647	317	606	317	580
S	35,9	163,5	45,7	111,7	45,7	182,8

Tab. 1 Statistické charakteristiky manipulační pevnosti [kPa] pro n=5 [13]

3.3 Změna gelačního činidla pro vytvrzování keramické suspenze

Ve studii [15], která se zabývala vlastnostmi litých jader na bázi Al₂O₃ se zvýšení pevnosti při žíhání dosahovalo přidáním fosforečnanu trisodného. Tato látka má pH 11, proto bylo v práci provedeno použítí fosforečnanu jako gelačního činidla. Zkouška gelace prokázala, že fosforečnan použít lze. Na základě těchto výsledků byl proveden prvotní experiment s cílem ověřit nárůst pevnosti při žíhání na 400 °C oproti standartní receptuře.

3.3.1 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

Na základě měření pevností po žíhání na 400 °C, nebylo pozorováno významné zvýšení pevnosti oproti standartní receptuře, viz **tab. 2**.

	octan	fosforečnan
	400 °C	400 °C
$\overline{\mathbf{X}}$	233,75	253,75
S	29,02	13,86

Tab. 2 Statistické charakteristiky pevnosti po žíhání na 400 °C [kPa] pro n=4

4 ETAPA 2 – ZMĚNA GRANULOMETRICKÉHO SLOŽENÍ KERAMICKÉ ŽÁRUVZDORNÉ SMĚSI

Suroviny a jejich vlastnosti mají pro technologické vlastnosti keramiky zásadní význam. Chemické a mineralogické složení surovin, krystalová struktura, velikost částic a stav jejich povrchu mají vliv na výrobní proces a vlastnosti produktu. Všechny tyto suroviny mohou být proměnné v širokých mezích, zvláště v případě přírodních surovin. Při přípravě směsi záleží na vhodném dávkování a mísení surovin. Směsi musí být sestaveny po stránce poměru složka jejich zrnitosti tak, aby se daly dobře tvarovat, aby při následujícím výpalu nastalo zpevnění a aby produkt měl žádané fázové složení, které je nositelem vlastností [2].

U keramických směsí jsou důležité zrnitostní poměry, kterými je možno regulovat pórovitost vysušeného, ale dosud nevypáleného (syrového) výrobku. Při vypalování se tyto póry uzavírají a výrobek se jako celek smršťuje. Čím je větší pórovitost syrového výrobku, tím je i větší jeho smrštění při výpalu. V praxi je vhodné dosáhnout co nejmenšího smrštění, což nám umožní:

- Přesnější dodržení rozměrových tolerancí výrobku;
- Rychlejší výpal;
- Výrobu velkých tvarů. [2]

4.1 Experiment s využitím změny granulometrického a mineralogického složení keramické směsi

Pro samotný experiment byly připraveny dvě žáruvzdorné směsi. Z důvodu zvýšení inertnosti jader vůči odlévaným ocelím byl původní žáruvzdorný materiál Grundmix (vysoce hlinitanový šamotový lupek) nahrazen korundem WFA (white fused alumina). V **tab. 3** je uvedeno granulometrické složení čistě korundové směsi a na **obr. 6** je analýza jemného podílu pomocí laserového rozptylového analyzátoru distribuce velikosti částic HORIBA LA-960.

1 ub. C Granatometreke biozem koranaci e binebi	Tab. 3	Granul	lometrické	složení	korundové	směsi
--	--------	--------	------------	---------	-----------	-------

frakce dle FEPA	rozměr zrna [μm]	%
24	850-710	14,1
36	600-500	15,2
60	300-250	17,5
90	180-150	3
220	75-63	7,5
280	36,5	2,5
jemné podíly	100-0	40,2



Obr. 6 Analýza jemných podílů pomocí laserového analyzátoru

Ve druhé směsi byly jemné korundové podíly nahrazeny molochitovou moučkou používanou jako plnivo do keramických suspenzí pro výrobu skořepin. Hrubé podíly a jejich poměry zůstali zachovány jako v případě čistě korundové směsi, viz **tab. 4**. Analýza jemných podílů z laserového analyzátoru je uvedena na **obr. 7**.

Tab. 4 Granulometrické složení směsi korundu a molochitové moučky

frakce dle FEPA	rozměr zrna [µm]	%
24	850-710	14,1
36	600-500	15,2
60	300-250	17,5
90	180-150	3
220	75-63	7,5
280	36,5	2,5
jemné podíly	75-0	40,2



Obr. 7 Analýza jemných podílů směsi kurundu a molochitové moučky

4.1.1 Postup přípravy vzorků

- příprava dvou žáruvzdorných směsí, čistě korundové (K) a směsi korundu s jemným podílem molochitové moučky (K+M)
- příprava vazné kapaliny dle SR viz etapa1, kapalina se nechala den odstát a před použitím byla provedena zkouška gelace
- příprava zkušebních těles dle postupu podle SR
- měření pevnosti vzorků
- bylo provedeno statistické vyhodnocení výsledků

4.1.2 Vyhodnocení mechanických vlastností keramických směsí

U alespoň 3 zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku za syrovo ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku), pevnost v tlaku po zapálení a pevnost v tlaku po vyžíhání jader na 1000 °C na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou zobrazeny v grafu, viz **obr. 8**.

Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti za syrova dosáhla směs K+M. To je více než dvakrát větší pevnost než v případně původní směsi Shaw. Směs K dosáhla nepatrně vyšší manipulační pevnosti za syrova oproti směsi Shaw. Při statistickém porovnání pevností za syrova v prostředí Minitab pomocí funkce ANOVA, bylo zjištěno, že pevnost směsi K+M se

od ostatních směsí statisticky významně vyšší. Mezi směsí K a původní směsí Shaw nebyl zjištěn významný rozdíl.

Nejvyšších hodnot pevnosti po zapálení dosáhla směs K+M a to trojnásobných oproti původní technologii Shaw. Oproti tomu pevnost směsi K po zapálení klesla na polovinu.

Bylo provedeno statistické porovnání dat v prostředí minitab pomocí funkce 2 sample t. Test potvrdil statisticky významný rozdíl v pevnostech porovnávaných směsí.



Obr. 8 Porovnání manipulačních pevností směsí o různém složení žáruvzdorného materiálu

Směs K nebyla žíhána z důvodů nízkých manipulačních pevností za syrova a po zapálení a proto byla shledána jako nevyhovující. Směs K+M naproti tomu přesáhla pevnost 2 MPa v tlaku, což je maximální měřitelná hodnota měřicího přístroje. Směs K+M dosahuje více než dvojnásobné pevnosti oproti původní technologii Shaw, jež dosahuje pevnosti 903 KPa v tlaku.

4.1.3 Zhodnocení 2 etapy

Směs K+M dosáhla dvojnásobného zvýšení pevnosti za syrova a po žíhání na 1000 °C oproti původní technologii Shaw. U pevnosti po zapálení dosáhla dokonce trojnásobné pevnosti oproti směsi Shaw. Směs K byla shledána jako nevyhovující.

Pro účely dalších experimentů v následujících etapách, byla použita směs žáruvzdorného materiálu (plniva) K+M.

5 ETAPA 3 – VYUŽITÍ VLÁKEN

Při výrobě větších a složitějších jader metodou Shaw docházelo k jejich borcení vlastní vahou, při vyjímání jader z jaderníku. Aby se tomu zabránilo, používalo se ocelových výztuží, které jádro během manipulace zpevňovali. Problém při použití ocelových výztuh nastal během sušení a žíhání jader, kdy vlivem rozdílné teplené roztažnosti ocelových výztuh a keramické hmoty docházelo k praskání jader. Ocelové výztuhy proto nejsou vhodným řešením. Řešením by mohlo být využití přírodních či umělých vláken přidaných do keramické hmoty, které se v současnosti využívá při výrobě skořepin u metody přesného lití.

5.1 Využití spalitelných vláken

V studii čínských autorů [16] byla zkoumána možnost zlepšení vlastností křemičité skořepiny přidáním vlákna orobince do keramické suspenze. Studie byla provedena pro různé obsahy vlákna orobince, a byla zkoumána pevnost v ohybu v syrovém stavu a stavu po vypálení.

Bylo zjištěno, že pevnost v ohybu skořepiny v syrovém stavu se zvyšovala s rostoucím podílem obsahu vlákna orobince. S přidáním 1,0 hm.% vlákna se pevnost zvyšuje o 44% ve srovnání s bezvláknovou skořepinou [16].

V další studii [17] bylo zkoumáno využití přidání nylonových vláken do keramické suspenze pro výrobu skořepin. V této práci byly zkoumány vlastnosti formy na přesné lití připravené s použitím organických vláken. Nylonová vlákna o průměru přibližně 20 µm a délce 1 mm byla přidána do pojiva na bázi oxidu křemičitého na vodní bázi. Zjistilo se, že keramické formy vyrobené s pojivem modifikovaným vlákny jsou o 13 % tlustší na ploché části (velké plochy bez výraznějších záhybů) a o 40 % tlustší na ostrých hranách oproti suspenzi bez vláken. Podobným výzkumem se zabýval i Krutiš a kol. [18], kteří zjistily nárůst celkové tloušťky skořepiny až o 25 % oproti keramické suspenzi bez přídavku nylonových vláken. Na ostrých hranách byl pozorován rozdíl v tloušť ce až 50%. Extra tloušťka skořepiny v systému s vlákny, zejména na okrajích, poskytuje vyšší nosnost. Porovnání pevností v surovém stavu měřených v režimu 3-bodého ohybu naznačuje, že přidáním vláken vznikne skořepinový systém s mírně nižší nosností na ploché části, ale na hranách měřených klínovým testem bylo zjištěno 65% zvýšení nosnosti [17].

5.1.1 Experiment s využitím spalitelných vláken

Cílem experimentu v rámci DP bylo ověřit možnost zvýšení pevnosti keramických jader přidáním nylonových vláken do keramické směsi. Pro experiment s využitím spalitelných vláken byla zvolena nylonová vlákna wexperm o průměru 20 µm a délce 2 mm, která se využívají i při výrobě skořepin ve školní slévárně FSI VUT. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.
- Celkem byly připraveny 4 směsi s obsahem vláken 0,05 hm. %, 0,25 hm. %, 0,5 hm. %, 1 hm %, které byly odlity do jaderníků pro výrobu standartních zkušebních těles tvaru válce o průměru 50 mm.
- U každé směsi byla u tří vzorků měřena pevnost za syrova (po vyjmutí z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), u 3 pevnost po zapálení a u 3 vzorků pevnost po žíhání na 1000 °C.

5.1.2 Vyhodnocení mechanických vlastností směsi

U alespoň 3 zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku za syrovo ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku), pevnost v tlaku po zapálení a pevnost v tlaku po vyžíhání jader na 1000 °C na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření jsou zobrazeny v grafu, viz **obr. 9**.

Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti v tlaku dosahuje směs s obsahem vláken 0,05 hm. %. Při vyšším obsahu vláken se pevnost snižuje. Při obsahu vláken vyšším než 0,5 hm. % je pevnost jader nižší než v případě směsi neobsahující vlákna.

Pro ověření rozdílů v pevnostech jednotlivých směsí byl zvolen jednofaktorový test pro porovnání statistických souborů One Way ANOVA. Nejvyšších manipulačních pevností za syrova dosahují směsi s obsahem vláken 0,05 a 0,25 hm. %. Směsi s vyšším obsahem vláken než 0,25 hm. % nedosáhly vyšších pevností než směs bez přídavku vláken.

Manipulační pevnost po zapálení se s rostoucím obsahem vláken mírně zvyšuje do obsahu vláken 0,5 hm. %, při obsahu vláken 1 hm. % je manipulační pevnost nižší než u směsi bez přídavku vláken, viz **obr. 9**.

Směs s obsahem vláken 1 hm. % má statisticky významně nižší pevnosti po zapálení než ostatní směsi. Nejvyšší průměrné pevnosti dosáhla směs s obsahem vláken 0,5 hm. %, ze statistického hlediska však nemá významně vyšší pevnost než směs bez vláken a směs s obsahem 0,05 hm. % nylonových vláken.

Všechny směsi vyjma směsi s obsahem 1 hm. % nylonových vláken přesáhly maximální měřitelnou hodnotu přístroje 2 MPa pevnosti v tlaku po žíhání na 1000 °C, proto byly následně změřeny pevnosti ve střihu na tom samém měřicím přístroji. Směs s obsahem 1 hm. % nylonových vláken dosáhla střední hodnoty pevnosti 1391 kPa.



Obr. 9 Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí

Pevnost ve střihu po žíhání na 1000 °C

Alespoň tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žíhána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechali vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost ve střihu na měřicím zařízení LRU – D.

Sloupcový graf (**obr. 10**) ukazuje nejvyšší pevnosti ve střihu po žíhání na 1000 °C při použití směsi s 0,05 hm. % nylonových vláken.

Opět bylo provedeno statistické zpracování dat pomocí testu ANOVA. Test ukázal, že pouze směs s obsahem 0,05 hm. % nylonových vláken má vyšší pevnost než směs s obsahem 0,5 hm. % vláken. Jinak mezi směsmi není významný rozdíl v pevnostech.

Zvyšování obsahu vláken ve směsi nad 0,5 hm. % nedává smysl z hlediska zvýšení pevnostních charakteristik. Podle naměřených výsledků se jako optimální množství přidaných vláken jeví směs s obsahem vláken 0,05 hm. %. Při použití velkého množství nylonových vláken je pevnost jader po žíhání nižší, což je pravděpodobně způsobeno vrubovým efektem dutin vzniklých po vypálených vláknech.



Obr. 10 Porovnání pevnosti ve střihu jednotlivých směsí

5.2 Využití nespalitelných vláken

Čedičové vlákno (BF) je silikátové vlákno s vynikajícím výkonem, jednoduchým procesem přípravy a nízkou cenou, které se vyrábí z široce rozšířených čedičových rud při vysokých teplotách bez dalších chemických přísad a škodlivých látek [19; 20; 21; 22]. BF má vysokou tepelnou odolnost, nehořlavost, pohltivost zvuku a voděodolnost [23; 24]. Jedná se o cenově výhodný a vysoce pevný materiál. Pevnost f BF je mezi pevností skleněných a uhlíkových vláken, ale výrobní náklady BF mírně převyšují cenu skelných vláken a pouze jednu desetinu uhlíkových vláken.

5.2.1 Experiment s využitím nespalitelných vláken

Cílem experimentu je ověřit možnost zvýšení pevnosti jader přidáním čedičových vláken do keramické směsi. Pro experiment s využitím nespalitelných vláken byla zvolena čedičová vlákna o průměru 20 µm a délce 6 mm, která se běžně využívají jako výztuž do betonu. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.

- Celkem byly připraveny 3 směsi s obsahem vláken 0,05 hm. %, 0,25 hm. %, 0,5 hm. %, které byly odlity do jaderníků standartních zkušebních těles.
- U každé směsi byla nejméně u tří vzorků měřena pevnost v tlaku: manipulační za sirova (po vytažení z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), manipulační pevnost po zapálení a pevnost po žíhání na 1000 °C.

5.2.2 Vyhodnocení mechanických vlastností směsí

U alespoň 3 zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku za syrovo ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku), pevnost v tlaku po zapálení a pevnost v tlaku po vyžíhání jader na 1000 °C na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření jsou zobrazeny v grafu, viz **obr. 11**.

Z grafu je patrné, že přidané množství vláken nezvyšuje pevnost v tlaku oproti směsi bez přídavku čedičových vláken. Sloupcový graf ukazuje, že se manipulační pevnost jader se zvyšujícím obsahem čedičových vláken významně nemění a je přibližně stejná jako v případě směsi bez obsahu vláken. Toto zjištění bylo i statisticky ověřeno ve statistickém programu minitab testem ANOVA. Test ukázal, manipulační pevnosti jednotlivých směsí od sebe neliší a jsou tedy shodné.



Obr. 11 Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí

Ze sloupcového grafu (**obr. 11**) je dále patrné, že přídavek čedičových vláken nezvyšuje manipulační pevnost po zapálení oproti směsi bez přídavku vláken. Statistické shodnocení ukázalo, že směs s obsahem 0,05 hm. % čedičových vláken má se spolehlivostí 95 % statisticky významně nižší pevnost po zapálení než ostatní testované směsi.

U všech směsí přesáhla pevnost po žíhání na 1000 °C maximální hodnotu rozsahu měřicího přístroje 2 MPa a statistické porovnání tak nemá význam. Proto bylo u směsí, které přesáhly hodnotu 2 MPa v tlaku provedeno měření pevnosti ve střihu.

Pevnost ve střihu po žíhání na 1000 °C

Na sloupcovém grafu (**obr. 12**) lze pozorovat nárůst pevnosti po žíhání na 1000 °C se zvyšujícím se obsahem čedičových vláken. Po provedení testu pro shodnost rozptylů a testu ANOVA lze konstatovat, že směsi s obsahem 0,25 a 0,5 hm. % čedičových vláken mají vyšší pevnost než směs s obsahem 0,05 hm. % čedičových vláken.



Obr. 12 Porovnání pevnosti ve střihu jednotlivých směsí

5.3 Hodnocení vnitřní struktury jader s vlákny

U zkušebního tělesa v syrovém stavu byla hodnocena vnitřní struktura po rozlomení zkušebního tělesa. Pro pozorování a hodnocení vzorků byla nejprve použita stereoskopický mikroskop a pro detailnější pozorování bylo použito pozorování a pomocí elektronové mikroskopie.

Při pozorování na stereoskopickém mikroskopu můžeme pozorovat strukturu lomové plochy vzorku v nezapáleném (syrovém) stavu s nylonovými vlákny **obr. 13a** a vzorku čedičovými vlákny **obr. 13b**. Na obou snímcích lze pozorovat póry zapříčiněné vzduchovými bublinami o průměru velikosti cca od 0,2 do 2 mm. Dále je možné pozorovat hrubé frakce korundu a jemné podíly molochitové moučky. Dále je možné pozorovat, že vlákna jsou na obou vzorcích orientována neuspořádaně.

Na elektronovém mikroskopu bylo možné pozorovat vlákna ve větším detailu, viz **obr. 13c), 13d)**. Nylonová vlákna jsou pružnější a mají tendenci se různě kroutit a zauzlovat se. Čedičová vlákna se nekroutí a při větším ohybu mají sklon k lámání.



a) nylonová vlákna, stereomikroskop - původní zvětšení 44 x

 b) čedičová vlákna, stereomikroskop - původní zvětšení 44 x



c) nylonová vlákna, elektronový mikroskoppůvodní zvětšení 300 x

d)čedičová vlákna, elektronový mikroskop původní zvětšení 500 x

Obr. 13 Vnitřní struktura vzorků s nylonovými a čedičovými vlákny

6 ETAPA 4 - VYUŽITÍ PŘÍSADY ORGANICKÝCH LÁTEK

Zvyšujících se požadavků technických zařízení často na pevnost, mechanickou a korozní odolnost apod. často nelze dosáhnout jediným materiálem. V případě funkčních materiálů je hlavním úkolem navrhnout vhodný materiál pro konkrétní funkci, kterou musí vykonávat (např. biomedicínské, optické, elektronické atd.) Při zachování minimálního rozptylu mechanických vlastností umožňujících manipulaci a integraci do zařízení nebo struktury. Neexistují žádné jednotlivé materiály schopné poskytnout široký seznam vynikajících vlastností, takže k získání takové jedinečné kombinace vlastností by bylo mnohokrát nutné použít kombinaci několika materiálů. Vhodných vlastností lze dosáhnou použitím kompozitu, což je vícefázový materiál, který si zachovává alespoň částečně vlastnosti různých složek tak, aby byla získána lepší kombinace vlastností [6; 25; 26; 27].

6.1 Experiment s využitím přídavku přírodních pryskyřic do keramické směsi

Pro experiment s využitím kalafuny a šelaku (přírodní pryskyřice rozpustné v etylalkoholu) byly připraveny 2 směsi s obsahem kalafuny 1 a 2 hm. % a jedna směs s obsahem šelaku 1 hm. %. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

6.1.1 Kalafuna

Kalafuna, druh levného obnovitelného zdroje, se získává destilací pryskyřice vylučované z borovic a jehličnanů. Hlavními složkami kalafuny jsou pryskyřičné kyseliny, které se skládají z různých druhů kyselin (jako je kyselina dehydroabietová (DA), kyselina palustrová, kyselina abietová a kyselina neoabietová). Pryskyřičné kyseliny, které jsou přítomné v borové kalafuně, ji dodávají jedinečné vlastnosti: odolnost vůči vodě, vysoké filmotvorné vlastnosti, rozpustnost v mnoha organických rozpouštědlech, dobrá kompatibilita s mnoha polymerními materiály, plasticita a relativní adheze. Kalafuna je snadno rozpustná v diethyletheru, acetonu, methanolu, ethanolu, trichlorethylenu, octové a mastných kyselinách, benzenu, toluenu a benzínu. Díky přítomnosti reaktivních míst karboxylové skupiny anebo konjugovaných dvojných vazeb v hydrofenantrenových strukturách může být kalafuna přeměněna na různé

druhy následných derivátů, jako jsou inkousty, lepidla, nátěry, izolační materiály, kosmetika, laky, léky, žvýkačky atd.[28; 29; 30; 31; 32; 33; 34].

6.1.2 Šelaková pryskyřice

Šelak je přírodní pryskyřice živočišného původu, používaná po celém světě jako filmotvorný materiál, termoplast, izolant, lepidlo, tmel a v mnoha dalších aplikacích. Je vylučován koloniemi drobného hmyzu zvaného Kerria lacc, který se vyskytuje na indickém subkontinentu. Tomuto hmyzu se daří na jemných výhoncích určitých hostitelských rostlin. Pryskyřice se vylučuje jako obal pro larvy hmyzu a sbírá se ze stromů řezáním větví obsahujících pryskyřičné inkrustace, seškrabováním a dalším zpracováním [35; 36; 37].

Šelaková pryskyřice je hojně využívána při restaurování nábytku nebo ve výrobě hudebních nástrojů jako krycí a ochranná vrstva o vysokém lesku a pevnosti. Šelak je dále používán pro nanášení bioaktivních a biokompatibilních povlaků, kde zajišťuje dostatečnou pevnost a přilnavost povlaků. [38; 39]

Postup při experimentu:

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.
- Byly připraveny 2 roztoky kalafuny rozpuštěné v etylalkoholu a jeden roztok šelakové pryskyřice rozpuštěné v etylalkoholu.
- Celkem byly připraveny 2 směsi s obsahem kalafuny 1 hm. % a 2 hm % a jedna směs s obsahem šelaku 1 hm. %, které byly odlity do jaderníků.

6.1.3 Vyhodnocení mechanických vlastností směsí

U alespoň 3 zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku za syrovo ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku), pevnost v tlaku po zapálení a pevnost v tlaku po vyžíhání jader na 1000 °C na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou zobrazeny v grafu, viz **obr. 14**.

Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti v tlaku dosahuje směs bez přídavku pryskyřic. Při obsahu pryskyřic nad 1 hm. % bylo pozorováno výrazné snížení manipulační pevnosti.

Statisticky významně vyšší manipulační pevnost v tlaku má směs bez přídavku pryskyřic oproti směsi s 2 hm. % kalafuny. Vyjma tohoto případu nebyl mezi pevnostmi jednotlivých směsí statisticky významný rozdíl.

Manipulační pevnost po zapálení se s přídavkem pryskyřic zvyšuje. U kalafuny byl pozorován nárůst pevnosti po zapálení se zvyšujícím se obsahem pryskyřice ve směsi. Při použití šelakové pryskyřice bylo dosaženo nejvyšší pevnosti, která 2 MPa v tlaku, maximální měřitelnou hodnotu měřicího přístroje.

Při statistickém porovnání pevností směsí v tlaku po zapálení byla vyřazena směs s obsahem 1 hm. % šelaku, která přesáhla maximální měřitelnou hodnotu měřícího zařízení a je jasně vyšší než zbylé porovnávané směsi. Směs s obsahem 2 hm. % kalafuny má statisticky významně vyšší pevnost v tlaku po zapálení než směs bez přídavku pryskyřic.

Pevnost v tlaku po žíhání na 1000 °C přesáhla u všech vzorků hodnotu 2 MPa. Při přípravě vzorků bylo pozorováno zhoršení tekutosti směsi u směsi s obsahem 2 hm. % kalafuny a směs proto bylo nutné více ředit.



Obr. 14 Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí

6.2 Experiment s využitím přídavku umělé pryskyřice do keramické směsi

Pro experiment s využitím novolakové pryskyřice byly připraveny 3 směsi s obsahem 0,5, 1 a 2 hm. % novolaku. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

6.2.1 Novolaková pryskyřice

Novolaková pryskyřice je levnější průmyslově vyráběná náhrada za šelakovou pryskyřici. Novolaková (fenolformaldehydová) pryskyřice se připravuje reakcí fenolu s formaldehydem v přítomnosti kyseliny šťavelové. Fenol reaguje s formaldehydem v přebytku fenolu (v molárním poměru 1:0,8) a s 1,5 díly kyseliny šťavelové jako katalyzátorem, což je metoda podobná té, kterou přijali Knop a Schieb (1979) [40]. Reakce probíhá při 100 °C za stálého míchání, aby se dosáhlo rovnoměrného rozptylu tepla, po dobu 2-3 hodin. Horká tekutá pryskyřice se pak nalije na studený kovový povrch, aby rychle ztuhla. Reakce je uvedena ve schématu **obr. 15** [35].



Obr. 15 Schématické znázornění výroby novolakové pryskyřice [35]

Novolac je známý vynikající odolností vůči teplotním šokům, vynikající odolností vůči kyselinám (minerálním i organickým), zásadám, solím, rozpouštědlům, olejům a dalším chemikáliím. Novolac má dobré vlastnosti jako je vysoký lesk, odolný proti otěru a vlhkosti [53].

Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.

- Byly připraveny 3 roztoky kalafuny rozpuštěné v etylalkoholu.
- Celkem byly připraveny 3 směsi s obsahem novolaku 0,5, 1 a 2 hm %, které byly odlity do jaderníků.

6.2.2 Vyhodnocení mechanických vlastností směsí

U alespoň 3 zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku za syrovo ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku), pevnost v tlaku po zapálení a pevnost v tlaku po vyžíhání jader na 1000 °C na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření jsou zobrazeny v grafu, viz **obr. 16**.

Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti v tlaku dosahuje směs s obsahem novolaku 1 hm. %, nejnižších hodnot směs s obsahem 1,5 hm. % novolaku.

Statisticky významně nižší manipulační pevnost v tlaku má směs s obsahem 1,5 hm. % novolaku. Mezi ostatními směsmi není statisticky významný rozdíl v pevnostech.

V grafu (**obr. 16**) lze pozorovat nárůst pevností po zapálení u směsí s přídavkem novolakové pryskyřice, kde hodnoty u směsí s obsahem 1 a 1,5 hm. % přesáhly maximální měřitelnou hodnotu přístroje 2 Mpa.

U statistického porovnání pevností v tlaku po zapálení byla porovnána pouze směs bez novolaku se směsí s obsahem 0,5 hm. % novolaku, neboť zbylé směsi přesáhly maximální měřitelnou hodnotu přístroje. Směs s obsahem 0,5 hm. % novolaku má vyšší pevnost v tlaku po zapálení než směs bez přídavku novolaku.

Pevnost v tlaku po žíhání na 1000 °C přesáhla u všech vzorků hodnotu 2 MPa. Při přípravě vzorků bylo pozorováno zhoršení tekutosti směsi u směsi s obsahem 1,5 hm. % novolaku a směs proto bylo nutné více ředit.



Obr. 16 Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí

U směsí, které přesáhly 2 Mpa v tlaku, byla změřena pevnost ve střihu po zapálení. Ze sloupcového grafu (**obr. 17**) je patrné, že nejvyšších hodnost bylo dosaženo u směsi obsahující šelakovou pryskyřici. Nejnižší hodnotu pevnosti ve střihu po zapálení měla směs s obsahem 0,5 % novolakové pryskyřice. Pomocí testu ANOVA bylo zjištěno, že směs s obsahem 0,5 % novolaku má významně nižší pevnost než směsi s obsahem 1 % šelaku nebo novolaku. Zbylé směsi se od sebe statisticky významně neliší.



Obr. 17 Porovnání pevnosti ve střihu jednotlivých směsí po zapálení

7 ETAPA 5 – VYUŽITÍ FOSFOREČNANŮ

Fosfátová pojiva umožňují oproti pojivům s keramickou vazbou materiál vytvrzovat a spojovat již při nízkých teplotách. Původní motivací pro výrobu fosfátových pojiv byla snaha o výrobu dobrého dentálního cementu [14].

Tyto materiály nacházejí použití i v jiných odvětvích než je biokeramika a uplatňují se při výrobě konstrukční keramiky nebo při výrobě keramických povlaků, které chrání např. ocelové výrobky před účinky koroze nebo následky opotřebení třením [41; 42; 43; 44; 45].

Významnou skupinou jsou fosfátová pojiva tvořená žáruvzdornými oxidy a H_3PO_4 . Oxidy Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO a ZrO_2 reagují s H_3PO_4 kolem 200 °C a tím nastává zpevnění keramické hmoty. Produkty těchto reakcí jsou stálé i za vysokých teplot. Nejvíce prozkoumaná jsou pojiva na bázi Al_2O_3 , která se běžně používají pro chemicky vázanou fosfátovou keramiku (CBPC). Ve směsi Al_2O_3 a $H3PO_4$ se utvoří okolo částic Al_2O_3 tenká vrstva fosforečnanu hlinitého, která má funkci pojiva. Takto připravená směs zůstává dlouho plastická a tuhne při zahřátí. Roztoky monohydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu hlinitého, připravené z Al_2O_3 a H_3PO_4 , jsou vhodným pojivem pro hmoty tuhnoucí za studena [3; 14].

7.1 Experiment s využitím penetrace jader v roztocích fosfátů

Pro experiment s využitím fosforečnanů bylo zvoleno fosforečné pojivo FFB 705 a kyselina trihydrogen fosforečná. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl použit korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

7.1.1 FFB 705

Je příkladem monoaluminium fosfátového roztoku (50 %) obsahujícího inhibitor. Ve výrobním procesu se přidává a integruje inhibitor do chemické struktury. Inhibitor se přidává k zabránění nebo snížení nežádoucích reakcí s kovovým železem, které jsou často obsaženy v minerálech a surovinách, způsobených zpracováním nebo ložiskem. Reakce kovového železa a kyselého pojiva způsobuje nežádoucí vývoj plynu [46].

7.1.2 Ověření vlivu teploty žíhání na pevnost napenetrovaných vzorků

Tato fáze experimentu má za cíl ověřit vliv teploty žíhání namáčených vzorků do různě koncentrovaných roztoků fosforečného pojiva FFB 705 a kyseliny trihydrogen fosforečné.

Postup přípravy experimentu

- Bylo připraveno 80 zkušebních těles o průměru a výšce 50 mm podle SR viz kapitola 2 ve stavu po zapálení.
- Byl připraven roztok kyseliny fosforečné (85 %) zředěný vodou v poměru 1:5 a roztoky fosforečného pojiva FFB 705 zředěného vodou v poměru 1:1, 1:2 a 1:4.
- V každém roztoku bylo máčeno 20 zkušebních těles po dobu 30 s.
- Od každého roztoku bylo 5 zkušebních těles žíháno na 250 °C, dalších 5 zkušebních těles na 400 °C, dalších 5 zkušebních těles na 600 °C a zbylých 5 zkušebních těles od každého roztoku bylo žíháno na 800 °C.

Z naměřených hodnot byl vytvořen graf závislosti pevnosti ve střihu na teplotu žíhání zkušebních vzorků, viz **obr. 18**. Na grafu můžeme pozorovat významný nárůst pevnosti, vzorků máčených ve fosforečném pojivu FFB 705, již od 250 °C, což odpovídá tvrzením výrobce tohoto pojiva. V případě máčení vzorků do roztoku kyseliny fosforečné dochází k významnému nárůstu pevnosti až při teplotách vyšších než 250 °C. Jádra máčená v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:4 nižších počátečních i maximálních pevností oproti koncentrovanějším roztokům. Vzhledem k dosaženým pevnostem a rentabilitě procesu se jako nejlepší penetrant jeví roztok FFB 705 ředěný 1:2 vodou.



Obr. 18 Porovnání závislosti pevnosti ve střihu na teplotu žíhání pro různé roztoky

8 NOVÁ TECHNOLOGIE LITÝCH KERAMICKÝCH JADER

V této etapě se ověřuje nová technologie litých keramických jader, která byla navržena na základě poznatků získaných v předešlých etapách. Byly ověřeny mechanické vlastnosti jader zhotovených z této směsi, dále byla nová technologie porovnána s původní technologií Shaw.

8.1 Experiment s využitím nové technologie

Složení směsi

Směs se skládá z následujících komponent:

- žáruvzdorný materiál (žáruvzdorné plnivo vhodné zrnitosti)
- složka A vazná kapalina
- složka B plastifikátor
- složka C penetrant
- gelační činidlo.

Postup přípravy zkušebních těles:

- Byly připraveny vzorky podle nové technologie
- U směsi byla alespoň u 30 vzorků měřena pevnost za syrova (po vytažení z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), u alespoň 30 pevnost po zapálení.
- Alespoň 30 zkušebních těles bylo máčeno v roztoku C.
- Žíhání máčených těles po dobu 3 hodin při teplotě 400 °C.

8.1.1 Porovnání manipulační pevnosti v tlaku za syrova

Na sloupcovém grafu (**obr. 19**) jsou porovnány střední hodnoty pevností v tlaku pro vybrané směsi z jednotlivých etap. Nejvyšší manipulační pevnosti v tlaku dosahovala receptura s přídavkem nylonových vláken, nejnižší pak původní technologie Shaw. Pomocí statistického programu minitab bylo ověřeno, že všechny směsi mají statisticky významně vyšší pevnost než původní směs Shaw. Dále bylo zjištěno, že mezi směsmi korund + molochit, čedič a nová technologie není statisticky významný rozdíl v pevnosti.



Obr. 19 Porovnání manipulačních pevností v tlaku v jednotlivých etapách

8.1.2 Pevnost v ohybu za syrova

Na sloupcovém grafu (**obr. 20**) jsou porovnány manipulační pevnosti v ohybu pro vybrané směsi. Nejvyšší manipulační pevnosti v ohybu dosahovala receptura s přídavkem čedičových

vláken, nejnižší pak nová technologie. Pomocí statistického programu minitab bylo ověřeno, že pouze směs s čedičovými vlákny má statisticky významně vyšší pevnost než ostatní směsi vyjma směsi s obsahem nylonových vláken. Mezi ostatními směsmi tedy není statisticky významný rozdíl v pevnosti v ohybu.



Obr. 20 Porovnání manipulační pevnosti v ohybu za syrova

8.1.3 Porovnání pevnosti v ohybu nové Shaw hmoty a směsi korund + molochit pojený standartní vaznou kapalinou

Na sloupcovém grafu (**obr. 21**) můžeme porovnat střední hodnoty pevností směsi podle nově vyvinuté receptury a směsi K+M (korund + molochit) připravené podle původního postupu Shaw. Směs připravená podle původního postupu má vyšší manipulační pevnost v ohybu za syrova. V případě pevnosti po zapálení a po žíhání dosahuje vyšších pevností směs připravená podle nově vyvinutého postupu.



Obr. 21 Porovnání pevností v ohybu směsí připravených původním a novým technologickým postupem

Naměřená data pro jednotlivé postupy byla porovnána ve statistickém programu minitab pomocí funkce 2 Sample t. Bylo zjištěno, že v případě pevnosti za syrova není mezi testovanými soubory statisticky významný rozdíl v pevnosti. V případě pevnosti po zapálení a pevnosti po žíhání byl mezi testovanými soubory statisticky významný rozdíl v pevnosti

směsí. Lze tedy konstatovat, že nově vyvinutý postup je, co se týče pevnosti za syrova srovnatelný s původním postupem s upraveným granulometrickým složením žáruvzdorné směsi, ale zároveň dosahuje významně vyšších pevností v následujícím procesu výroby jader.

8.2 Ověření technologie na výrově reálného jádra

Pro otestování vylepšené technologie Shaw bylo odlito jádro oběžného kola č. m. 16 413, na které bylo spotřebováno 16 kg žáruvzdorné směsi. Nejprve je potřeba připravit jaderník pro odlití jádra. To znamená: natřít jaderník separačním prostředkem, založit voskové lopatky do spodní části jaderníku a jaderník složit a zajistit jaderníkovými uzávěry (zámky).

Jaderník byl poté umístěn na odstředivku. Následně byla připravena směs podle vyvinuté receptury. Ihned po vmísení gelačního činidla bylo jádro odlito pomocí odstředivky, na které byl umístěn jaderník. Otáčivý pohyb napomáhá správnému vyplnění dutiny jaderníku. Po 15 minutách byla sejmuta vrchní část jaderníku a místo ní byla k jaderníku připojena kovová vypalovací podložka, která jádro podpírá a umožňuje jeho bezpečné otočení a sejmutí spodní části jaderníku. Jádro je na podložce umístěno pod odsávání, kde je zapáleno.

Následně bylo jádro i s podložkou vloženo do žíhací pece, kde bylo žíháno na 1150 °C po dobu 5 hodin. Po výdrži se jádro chladí pomalu v zavřené peci. Po vychladnutí se vyžíhané jádro vcelku vytáhlo z pece. V původní technologii Shaw se používali ocelové výztuhy, které držely jádro vcelku. I tak docházelo, zvláště za vyšších žíhacích teplot okolo 1100 °C, k značnému popraskání jader vlivem rozdílné tepelné roztažnosti ocelových výztuží a keramické hmoty.

9 ZÁVĚR

Cílem práce byl vývoj nové technologie litých keramických jader založené na pojivovém systému etylsilikátu pro náročné odlitky v energetice. Tohoto cíle bylo dosaženo postupnými kroky po nastudování problematiky výroby litých keramických jader a principu pojení daného pojivového systému.

Experimentální část byla rozdělena do 5 etap.

V rámci etapy 1 byly získány základní poznatky o původní technologii litých keramických jader Shaw. Bylo zjištěno, že:

- Bylo prokázáno, že změna podílu kyseliny ve vazné kapalině nevedla k významnému nárůstu manipulační pevnosti.
- Z naměřených hodnot manipulační pevnosti a pevnosti po žíhání vyplynulo, že zvyšování podílu kyseliny ve vazné kapalině nad hodnotu standartního předpisu 3,1 dílu snižuje mechanické vlastnosti keramických jader.
- Z naměřených hodnot vyplynulo, že pro další experimenty nemá význam měnit podíl kyseliny ve složení vazné kapaliny.
- Náhrada gelačního činidla octanu amonného fosforečnanem trisodným neměla z hlediska zvýšení manipulační pevnosti význam.

V rámci etapy 2 byly provedeny změny v granulometrickém a mineralogickém složení žáruvzdorné hmoty (plniva), které vedly k následujícím zjištěním:

• Nejvyšších manipulačních pevností a pevností po zapálení dosáhla směs K+M (směs korundu a jemného podílu molochitové moučky), která dosáhla více než dvojnásobné

pevnosti oproti původní směsi Shaw (grundmix – vysocehlinitanový šamotový lupek) a než směs K (korund).

• Rozdíl v pevnostech směsi K a K+M byl pravděpodobně způsoben rozdílnou distribuční křivkou jemných podílů. Molochitová moučka má širší distribuční křivku rozložení částic, které lépe vyplňuje volné prostory, což se pozitivně projevilo jak na kompaktnosti připravené směsi, tak na mechanických vlastnostech jader.

Pro další etapy byla proto jako plnivo směsí zvolena směs K+M.

V etapě 3 byl zkoumán vliv spalitelných a nespalitelných vláken na technologické chování směsí a na pevnosti jader připravených z těchto směsí. Přídavek vláken vedl k následujícím poznatkům:

- S rostoucím obsahem vláken klesá tekutost keramické směsi a směs je nutné pro zvýšení její tekutosti více ředit.
- U směsí s obsahem spalitelných nylonových vláken bylo nejlepších výsledků dosaženo přidáním 0,05 hm. % vláken do směsi. Při obsahu vláken vyšším než 0,5 % dochází ke snížení pevnosti jader oproti směsi bez obsahu vláken.
- Směsi s obsahem čedičových vláken nezvyšují manipulační pevnost ani pevnost po zapálení jader oproti směsi bez obsahu vláken. Vyšší pevnosti dosáhli pouze po žíhání a při vysokém obsahu vláken, kdy pravděpodobně tvoří kompozit spolu s žíhaným plnivem.

V etapě 4 byl zkoumán vliv přidání organických látek na manipulační pevnost za syrova a po zapálení. Při keramizačním žíhání se předpokládá vyhoření těchto látek, které se tak na výsledné pevnosti nepodílí. Podmínkou pro použití těchto látek je jejich rozpustnost v alkoholu. Proto byly vybrány organické pryskyřice, které jsou rozpustné v alkoholu a mojí dobrou tepelnou odolnost, takže vydrží vyhoření alkoholu a zároveň tím způsobí zpevnění směsi. Byl zkoumán vliv přidání kalafuny, šelaku a novolaku, který vedl k následujícím poznatkům:

- Zvýšení obsahu pryskyřice nad 1 % vedlo u všech zkoumaných pryskyřic ke snížení tekutosti směsi a ke snížení manipulačních pevností.
- Nejvyšších manipulačních pevností za syrova a pevností po zapálení dosahovaly směsi s obsahem 1 % šelakové a novolakové pryskyřice. U manipulační pevnosti za syrova byly pevnosti srovnatelné se směsí bez obsahu pryskyřic. U pevností po zapálení byly hodnoty pevnosti více než dvakrát vyšší než v případě směsi neobsahující pryskyřice a dokonce více než pětkrát vyšší než v případě původní technologie Shaw.
- Směsi s novolakovou a šelakovou pryskyřicí dosahovaly srovnatelných výsledků. Pro použití ve výrobě by byla vhodnější novolaková pryskyřice, která je levnější a má definované chemické složení.

V etapě 5 byl zkoumán vliv penetrace jader v roztocích kyseliny fosforečné a fosforečného pojiva FFB 705. Předpokládalo se zpevnění jader již při nízkých teplotách žíhání díky fosforečné vazbě. Některé fosforečnany začínají zpevňovat již od 200 °C a pevnost si zachovávají až do vysokých teplot, kde pevnost jader přebírá keramizační žíhání. Tyto předpoklady byly ověřeny experimentem, který vedl k těmto poznatkům:

- Bylo ověřeno zvýšení pevnosti keramických jader již od teploty žíhání 250 °C.
- Keramická jádra vykazují vyšší pevnosti i při vyšších teplotách nad 250°C.

- Nejvyšších pevností dosahovaly vzorky penetrované ve vodném roztoku pojiva FFB 705 ředěného s vodou v poměru 1:1 a 1:2.
- Jako nejvhodnější penetrační roztok se jeví roztok pojiva FFB 705 ředěného 1:2 vodou.

Na základě poznatků získaných během vyhodnocení jednotlivých etap, byla navržena nová technologie výroby litých keramických jader, která zahrnovala návrh mineralogie a granulometrie ostřiva (plniva), zahrnovala návrh přípravy vazné kapaliny, definuje podmínky pro přípravu plastifikátoru, penetračního roztoku a návrh průběhu žíhání. Technologie byla testována v laboratorních podmínkách (vzorky) a porovnána s původní technologií Shaw. Na základě výsledků můžeme konstatovat, že nová technologie umožňuje:

- Srovnatelné reologické chování keramické směsi jako technologie Shaw, což umožňuje odlévat keramickou směs do stejných modelových zařízení, jako využívala technologie Shaw. To ušetří případným zákazníkům, kteří vlastní modelová zařízené pro metodu Shaw značné náklady při jejich výrobě a následné výrobě keramických jader.
- Srovnatelnou prodyšnost keramických jader jako technologie Shaw, která je relativně nízká, takže je nutné tuto vlastnost zohlednit při návrhu slévárenské technologie.
- Více než dvojnásobnou manipulační pevnost za syrova oproti metodě Shaw, což dává předpoklady k tomu, aby nedocházelo k deformaci při vyjímání jader z jaderníku a následném otáčení a přesouvání na podložce.
- Více než pětinásobnou pevnost po zapálení jader oproti metodě Shaw, což umožňuje manipulaci s jádry při jejich případných opravách před žíháním a při ukládání jader na žíhací podložku (lože).
- V závislosti na teplotě žíhání pevnost v ohybu srovnatelnou s běžně používanými pojivovými systémy pro výrobu pískových forem a jader (cca. 1,5 MPa při 1150 °C).

Nová technologie byla následně otestována při výrobě reálného jádra odlitku impeleru – oběžného kola. Jádro o hmotnosti 16 kg bylo odlito bez výztuh a připraveno pomocí nové technologie. Jádro se podařilo vyrobit vcelku, nedocházelo k jeho popraskání během žíhání jako v případě původní metody Shaw. Tyto výsledky naznačují, že daná technologie má potenciál stát se rentabilní pro výrobu keramických jader pro náročné středně těžké odlitky v energetice.

Díky použití termodynamicky stabilních oxidů by nemělo docházet k významné interakci na rozhraní kov-forma. Pro ověření těchto předpokladů by tato technologie měla být ověřena na reálných odlitcích, před zavedením do průmyslové výroby.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1. CHRÁST, Jaroslav. *Slévárenská zařízení*. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2006. ISBN 80-7204-456-7.
- Ceramic Injection Moulded (CIM) Components. *Morgan Advanced Materials* [online]. [cit. 2021-06-08]. Dostupné z: https://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/products/ceramic-injection-

moulded-components/

- 3. HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. 2. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- 4. DOŠKÁŘ, Josef, Otakar KAŠTÁNEK, Jan GABRIEL a VALIHRACH VALIHRACH. Přesné lití do keramických forem: určeno pro stř. a vyš. techn. kádry slévárenské, prac. vývoje a výzkumu ve strojírenství. 1. Praha: SNTL, 1961, 351 s.
- 5. DOŠKÁŘ, Josef. Výroba přesných odlitků. 1. Praha: SNTL, 1976.
- 6. EXNAR, P. Metoda sol-gel. 1. Liberec: TUL, 2006, 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- JESENÁK, K. Sól-gélové metódy. Bratislava: UK Bratislava, 2005, 92 s. ISBN 80-223-2071-4.
- 8. LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 2000, **83**(10), 2341-59.
- BIGGS, Simon a Thomas W. HEALY. Electrosteric stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. An atomic force microscopy study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* [online]. 1994, **90**(22) [cit. 2021-06-08]. ISSN 0956-5000. Dostupné z: doi:10.1039/ft9949003415
- 10. NOVÁK, Josef a kol. *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- 11. PLŠKO, A a P EXNAR. Použitie metódy sól–gél pre priepravu špeciálnych materialov, najmä skiel. Silikáty. 1989, 33 s.
- DANKS, A. E., S. R. HALL a Z. SCHNEPP. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* [online]. 2016, 3(2), 91-112 [cit. 2019-03-27]. ISSN 2051-6347. Dostupné z: doi:10.1039/C5MH00260E
- 13. BOŘIL, P. Výroba a vlastnosti litých keramických jader na bázi etylsilikátu. Brno: , 2017. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D. Brno, 2017, 52 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inţenýrství. Vedoucí práce Doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
- 14. WAGH, Arun S. a Seung Y. JEONG. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, 86(11), 1838-1844 [cit. 2021-06-08]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03569.x
- 15. JIA, Zhi Hong, Shun Cheng WANG, Ming Zhe MA, Liang XU, Yu Tao ZHAO, De Xin MA a Xiang ZHU. The Study on Properties of Soluble Alumina Based Ceramic Cores. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2013, 477-478, 1321-1328 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1662-7482. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.477-478.1321

- 16. LÜ, Kai, Xiang-dong LIU, Zhao-xin DU a Yan-fen LI. Bending strength and fracture surface topography of natural fiber-reinforced shell for investment casting process. *China Foundry* [online]. 2016, **13**(3), 211-216 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1672-6421. Dostupné z: doi:10.1007/s41230-016-5100-4
- 17. YUAN, C a S JONES. Investigation of fibre modified ceramic moulds for investment casting. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2003, 23(3), 399-407 [cit. 2019-02-03]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(02)00153-X
- 18. KRUTIŠ, Vladimír a Antonín ZÁDĚRA. NÁVRH A PROVEDENÍ TECHNOLOGICKÝCH ZKOUŠEK KERAMICKÝCH SUSPENZÍ: Interní výzkumná zpráva. Brno, 2021.
- 19. LI, Yi, Chong DING, Na ZHANG, Qi WANG, Youpeng ZHANG, Xiangyun DI a Yihe ZHANG. High-value utilisation of ceramic waste powder in PVC-based composite and basalt fibre reinforcement effect on its performance. *Ceramics International* [online]. 2022, **48**(13), 18083-18093 [cit. 2023-08-03]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.02.282
- 20. FIORE, V., T. SCALICI, G. DI BELLA a A. VALENZA. A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2015, 74, 74-94 [cit. 2020-05-03]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2014.12.034
- 21. JAMSHAID, Hafsa a Rajesh MISHRA. A green material from rock: basalt fiber

 a review. *The Journal of The Textile Institute* [online]. 2015, **107**(7), 923-937
 [cit. 2020-01-11]. ISSN 0040-5000. Dostupné z: doi:10.1080/00405000.2015.1071940
- 22. LIU, Sai, Xuan WANG, Prashant RAWAT, Zheng CHEN, Caijun SHI a Deju ZHU. Experimental study and analytical modeling on tensile performance of basalt textile reinforced concrete. *Construction and Building Materials* [online].
 2021, 267 [cit. 2022-08-03]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120972
- 23. WU, Jian Qing a Zhi Li ZHONG. The Applications of Basalt Fiber in the Automotive Industry in the Future. *Advanced Materials Research* [online].
 2011, 332-334, 723-726 [cit. 2019-01-11]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.332-334.723
- 24. ZIMIN, D. E. a N. N. KHODAKOVA. Chemical Composition of Rocks Suitable for the Production of Basalt Fibers Resistant to Corrosive Media. *Glass and Ceramics* [online]. 2016, **73**(3-4), 82-87 [cit. 2019-01-11]. ISSN 0361-7610. Dostupné z: doi:10.1007/s10717-016-9830-y
- 25. MORENO, R. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2013, **111**(5-6), 246-253 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1743-6753. Dostupné z: doi:10.1179/1743676111Y.0000000075
- 26. BAE, Jun-Young, SeungCheol YANG, Jung Ho JIN, KyungHo JUNG, Joon-Soo KIM a Byeong-Soo BAE. Fabrication of transparent methacrylate zirconium siloxane hybrid materials using sol-gel synthesized oligosiloxane resin. *Journal*

of Sol-Gel Science and Technology [online]. 2011, **58**(1), 114-120 [cit. 2021-06-08]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-010-2363-x

- 27. INNOCENZI, P. a H. KOZUKA. Methyltriethoxysilane-derived sol-gel coatings doped with silver metal particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1994, 3(3), 229-233 [cit. 2021-06-08]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/BF00486561
- 28. ATTA, Ayman M., Shymaa M. EL-SAEED a Reem K. FARAG. New vinyl ester resins based on rosin for coating applications. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2006, 66(12), 1596-1608 [cit. 2019-03-25]. ISSN 13815148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.06.002
- 29. MAITI, Sukumar, Sabyasachi Sinha RAY a Achintya K. KUNDU. Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in Polymer Science* [online]. 1989, **14**(3), 297-338 [cit. 2019-02-25]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(89)90005-1
- 30. FRANCES, M., Y. GARDERE, M. RUBINI, E. DURET, L. LEROYER, T. CABARET, A. BIKORO BI ATHOMO a B. CHARRIER. Effect of heat treatment on Pinus pinaster rosin: A study of physico chemical changes and influence on the quality of rosin linseed oil varnish. *Industrial Crops and Products* [online]. 2020, **155** [cit. 2021-01-25]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2020.112789
- 31. MILLER, Stephen A. Sustainable polymers: replacing polymers derived from fossil fuels. *Polymer Chemistry* [online]. 2014, 5(9) [cit. 2019-03-25]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/c4py90017k
- 32. LIU, Xiaoqing, Wenbo XIN a Jinwen ZHANG. Rosin-based acid anhydrides as alternatives to petrochemical curing agents. *Green Chemistry* [online]. 2009, 11(7) [cit. 2019-03-25]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/b903955d
- 33. WANG, Jifu, Chuanwei LU, Yupeng LIU, Chunpeng WANG a Fuxiang CHU. Preparation and characterization of natural rosin stabilized nanoparticles via miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications. *Industrial Crops and Products* [online]. 2018, **124**, 244-253 [cit. 2020-01-25]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2018.07.079
- 34. ASLAMAZOVA, T. R., V. A. LOMOVSKOY, A. S. SHORSHINA, V. I. ZOLOTAREVSKII, V. A. KOTENEV a N. Yu. LOMOVSKAYA. Temperature–Frequency Domains of Inelasticity in the Rosin–Copper and Rosin–Cellulose Composites. *Russian Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2022, 96(1), 222-229 [cit. 2022-08-25]. ISSN 0036-0244. Dostupné z: doi:10.1134/S0036024422010034
- 35. FAHIM ANSARI, Mohammad, Gautam SARKHEL, Dipendra NATH GOSWAMI a Bangali BABOO. Changes in the properties of shellac on blending with rosin, effect on storage. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2013, 42(4), 256-263 [cit. 2020-01-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/PRT-01-2012-0006
- 36. FAHIM ANSARI, Mohammad, Gautam SARKHEL, Dipendra NATH GOSWAMI a Bangali BABOO. Changes in the properties of shellac on blending with rosin, effect on storage. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2013, 42(4), 256-263 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/PRT-01-2012-0006
- 37. NATH GOSWAMI, Dipendra, Niranjan PRASAD, Bangali BABOO, Kaushal

KISHORE KUMAR a Mohammad FAHIM ANSARI. Degradation of lac with storage and a simple method to check the same. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2009, **38**(4), 211-217 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699420910973297

- 38. ŠIMŮNKOVÁ, Kristýna, Miloš PÁNEK a Aleš ZEIDLER. Comparison of Selected Properties of Shellac Varnish for Restoration and Polyurethane Varnish for Reconstruction of Historical Artefacts. *Coatings* [online]. 2018, 8(4) [cit. 2020-11-25]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings8040119
- 39. ARAVINDAKSHAN, Ritwik, Kaiprappady Kunchu SAJU a Reghuraj ARUVATHOTTIL RAJAN. Investigation into Effect of Natural Shellac on the Bonding Strength of Magnesium Substituted Hydroxyapatite Coatings Developed on Ti6Al4V Substrates. *Coatings* [online]. 2021, **11**(8) [cit. 2021-08-25]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings11080933
- 40. GARDZIELLA, A., L. A. PILATO a A. KNOP. *Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology.* 2. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. ISBN 978-3-642-08484-3.
- 41. KIM, Dong-Pyo, Hee-Gweon WOO, Hunseung HA, Feng CAO, Heung-Shik MYUNG, Jae-Seong RHO a Kyoo-Seung HAN. Fabrication and properties of thermal insulating glass fiber reinforced composites from low temperature curable polyphosphate inorganic polymers. *Composites Science and Technology* [online]. 2003, **63**(3-4), 493-499 [cit. 2019-03-26]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/S0266-3538(02)00229-4
- 42. WANG, Jianyu, Da BIAN, Yaxuan LIU, Yongwu ZHAO a Hao TANG. Influence of aluminum phosphate on the tribocorrosion performance of chemically bonded phosphate ceramic coatings. *Materials and Corrosion* [online]. 2021, **72**(10), 1677-1686 [cit. 2021-08-26]. ISSN 0947-5117. Dostupné z: doi:10.1002/maco.202112426
- 43. TANG, Hao, Yaxuan LIU, Da BIAN, Yongxin GUO a Yongwu ZHAO. Fabrication of ZnO–GO hybrid for enhancement of chemically bonded phosphate ceramic coatings corrosion protection performance on AISI304L stainless steel. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2020, **17**(6), 2612-2621 [cit. 2021-03-26]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13584
- 44. LIU, Yaxuan, Da BIAN a Yongwu ZHAO. The long-term effectiveness and failure mechanism of the chemically bonded phosphate ceramic coatings with different thickness. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2019, **16**(4), 1684-1695 [cit. 2020-03-26]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13239
- 45. XU, Rongli, Da BIAN, Yongwu ZHAO, Xiaoyan XU, Yaxuan LIU a Wenlei ZHOU. Tribological behavior studies of chemically bonded phosphate ceramic coatings reinforced with modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2020, **17**(3), 1010-1016 [cit. 2021-03-26]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13386

46. GISKOW, Ralf, Jörg LIND a Erwin SCHMIDT. The Variety of Phosphates for Refractory and Technical Applications by the Example of Aluminium Phosphates. *CFI Ceramic Forum International* [online]. 2004, (81), 27-32 [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <u>http://www.wahbrass.com/tender/Monoalumium_phosphate_ffb_705-</u> glass_water-refractory_binder.pdf

CURRICULUM VITAE

Ing. Petr Bořil

Osobní údaje:

- Datum narození: 1. 5. 1992
- Místo narození: Nové Město na Moravě
- Email: 145312@vutbr.cz

Vzdělání:

•

- 2017 dosud FSI VUT, doktorské studium Strojírenská technologie na odboru Slévárenská technologie
- 2015 2017 FSI VUT, obor Slévárenská technologie
 - 2011 2015 FSI VUT, obor Základy strojního inženýrství
- 2002 2011 Biskupské gymnázium Žďár nad Sázavou, všeobecné vzdělání

Profesionální praxe:

- 2020 dosud Ústav fyziky materiálů AV ČR, v. v. i. doktorand zaměstnaný na výzkumných projektech
- 2014 3 měsíce brusič odlitků ve společnosti Slévárna a modelárna Nové Ransko s. r. o.

Znalosti a dovednosti:

- Výroba odlitků gravitačním litím formování, odlévání, příprava vsázky
- Příprava a vyhodnocení metalografických vzorků, analýza vad v odlitcích
- Anglický jazyk komunikativní úroveň

ABSTRAKT

Disertační práce je zaměřena na výrobu a vlastnosti litých keramických jader na bázi etylsilikátu. Hlavní motivací je vyvinutí nové technologie litých keramických jader, která by vyřešila nedostatky původní technologie litých keramických jader Shaw a byla rentabilní. Původní technologie Shaw měla nízké manipulační pevnosti jader, což u větších jader vedlo k nutnosti použití ocelových výztuh. Při tomto opatření však stále docházelo k porušení jader vlivem rozdílné teplotní roztažnosti výztuh a keramiky. Experimentální část práce se tedy věnuje možnosti zvýšení manipulační pevnosti litých keramických jader. V jednotlivých etapách je popsán vliv granulometrického složení žáruvzdorného materiálu, přísady vláken, přísady organických látek a penetrace fosforečnany na pevnosti jader. Poznatky dosažené v jednotlivých etapách vedly k vývoji nové technologie litých keramických jader, jejíž vlastnosti jsou popsány v závěrečné kapitole.

ABSTRACT

The doctoral thesis is focused on the production and properties of cast ceramic cores based on ethyl silicate. The main motivation is to develop a new technology for cast ceramic cores that would solve the shortcomings of Shaw's original cast ceramic technology and would be viable. Shaw's original technology has low handling strength of the cores, which lead to the necessity to use steel reinforcements for larger cores and even then the cores were broken due to the different thermal expansion of the reinforcements and ceramics. The Experimental part of the thesis is therefore devoted to the possibility of increasing the handling strength of cast ceramic cores. The influence of granulometric composition of the refractory material, addition of fibers, addition of organic substances and penetration of phosphate on the strength of the cores is described in the individual stages. The knowledge gained in the individual stages led to the development of a new cast ceramic cores technology whose properties are described in the final chapter.