

Hodnocení kontaminace forem z nástrojových ocelí

Bc. Gracián Guskovič

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Gracián Guskovič**
Osobní číslo: **T14303**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Hodnocení kontaminace forem z nástrojových ocelí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma
2. Vyberte materiály a metody k realizování experimentální části
3. Proveďte experimentální část
4. Vyhodnoňte experimentální část a proveďte diskuzi

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. DVOŘÁK, Zdeněk a Romana LAMBOROVÁ. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ: Tepelné zpracování ocelí a koroze. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ [online]. 2007, č. 1 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/40837>
2. DVOŘÁK, Zdeněk. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ: Konstrukce gumárenských výrobků a forem pro jejich výrobu. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ [online]. 2007, č. 2 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/40833>
3. DVOŘÁK, Zdeněk. ZPRACOVATELSKÉ PROCESY GUMÁRENSKÉ: pro konstrukční směry. ZPRACOVATELSKÉ PROCESY GUMÁRENSKÉ [online]. 2013, č. 3 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/41195>
4. HAZLINGER, Marián a Roman MORAVČÍK. CHEMICKO-TEPELNÉ SPRACOVANIE MATERIÁLOV. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2013. ISBN 978-80-227-3924-5.
5. Dle doporučení vedoucího DP.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Dana Shejbalová, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

8. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2016

Ve Zlíně dne 26. ledna 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: GUSKOVĚ GRACIÁN

Obor: VÝROBNÍ INŽENÝRSTVÍ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 3.5.2016

Gracián Guskov

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování zduvěřných prací:

(1) Vysoká škola nevydělččně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorázní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorázní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, uděje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³¹ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo.

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybdějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou kontaminace forem z nástrojových ocelí při vulkanizaci. V teoretické části se zejména zaměříme na nejčastěji používané nástrojové oceli pro výrobu forem, jejich chemicko-tepelným zpracováním, povrchovými úpravami a celkovou dostupností materiálu na dnešním trhu. Dále si rozebereme kaučukové směsi s popisem jednotlivých surovin a vulkanizací. V praktické části je kaučuková směs lisována na jednotlivé nástrojové oceli, které jsou podrobeny analýze kontaminovaného povrchu po odformování metodou FTIR.

Klíčová slova: nástrojové oceli, kaučuková směs, vulkanizace, analýza, FTIR.

ABSTRACT

The thesis deals with the matters of form contamination of tool steels during vulcanization. The theoretical part will focus on the most commonly used tool steel for mold, their chemical and heat treatment, surface treatment and the availability of material on the market today. Then, we analyze rubber mixture, description of the individual ingredients and vulcanization. The practical part is about a rubber composition formed into individual tools which will be subjected to an analysis of the contaminated surface after demoulding FTIR .

Keywords: tool steel, rubber compound , vulcanization , analysis, FTIR.

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce, paní Ing. Shejbalové, Ph.D., za odborné vedení a ochotu, kterou mi věnovala při vypracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat paní Ing. Hanulíkové, za odbornou pomoc při měření zkušebních těles.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahrána do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VÝROBA FOREM	12
1.1 KONSTRUKCE FOREM	12
1.1.1 Dezénové segmenty	13
1.1.2 Bočnice.....	13
1.1.3 Patkové kroužky.....	13
2 NÁSTROJOVÉ OCELI	14
2.1 POŽADAVKY NA VLASTNOSTI NÁSTROJOVÝCH OCELÍ	14
2.1.1 Tvrdost (pevnost)	15
2.1.2 Houževnatost.....	15
2.1.3 Odolnost proti popouštění	15
2.1.4 Kalitelnost a prokalitelnost	16
2.1.5 Odolnost proti otěru a řezivost.....	16
2.1.6 Stálost rozměrů.....	17
2.2 PŘÍSAĐOVÉ PRVKY A JEJICH VLIV NA VLASTNOSTI	17
2.3 VÝROBA NÁSTROJOVÝCH OCELÍ.....	20
2.4 ROZDĚLENÍ NÁSTROJOVÝCH OCELÍ	22
3 CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ OCELÍ	24
3.1 CEMENTOVÁNÍ	24
3.1.1 Cementační prostředí	24
3.1.2 Tepelné zpracování po cementování.....	25
3.1.3 Získané vlastnosti po cementování	26
3.2 NITROCEMENTOVÁNÍ	26
3.3 NITRIDOVÁNÍ	26
3.4 KARBONITRIDOVÁNÍ	27
4 KAUČUKY	28
4.1 PŘÍRODNÍ KAUČUK	28
4.2 SYNTETICKÝ KAUČUK	29
4.3 SLOŽKY KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	29
4.3.1 Vulkanizační činidla.....	30
4.3.2 Urychlovače a aktivátory	30
4.3.3 Retardéry	31
4.3.4 Změkčovadla a plastikátory	31
4.3.5 Plniva.....	32
4.3.6 Antidegradanty, antioxidanty a antiozonanty	33
4.3.7 Regenerát.....	33
4.3.8 Zvláštní přísady	33
5 VULKANIZACE	35
5.1 VÝROBA PLÁŠŤŮ V LISECH	35
6 ZNEČIŠTĚNÍ FOREM Z NÁSTROJOVÝCH OCELÍ	37

6.1	PODSTATA ZNEČIŠTĚNÍ FOREM	37
6.1.1	Reakce styku kovu a organických látek	38
6.2	VLIV MATERIÁLU FORMY A JEHO ÚPRAVY NA ZNEČIŠTĚNÍ FOREM.....	38
6.3	VLIV TECHNOLOGIE A TEPLoty ZPRACOVÁNÍ NA ZNEČIŠTĚNÍ FOREM	40
6.4	VLIV KAUČUKOVÉ SMĚSI NA ZNEČIŠTĚNÍ FORMY	41
6.4.1	Vliv polymeru	41
6.4.2	Vliv plniva.....	41
6.4.3	Vliv vulkanizačního činidla	41
6.5	MOŽNOSTI SNÍŽENÍ ZNEČIŠTĚNÍ FOREM	41
7	ČIŠTĚNÍ FOREM.....	43
7.1	MECHANICKÉ ČIŠTĚNÍ FOREM	43
7.2	CHEMICKÉ ČIŠTĚNÍ FOREM	44
7.3	OSTATNÍ METODY ČIŠTĚNÍ FOREM.....	45
8	ZHODNOCENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	46
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
9	STANOVENÍ CÍLE PRÁCE.....	48
10	VYBRANÉ NÁSTROJOVÉ OCELI.....	49
10.1	JAKOST PLOCH ZKUŠEBNÍCH TĚLES	50
11	LISOVACÍ A VULKANIZAČNÍ PARAMETRY.....	51
12	ANALÝZA KONTAMINACE NÁSTROJOVÝCH OCELÍ	54
12.1	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	54
12.1.1	Po 30 cyklech	54
12.1.2	Po 70 cyklech	56
12.2	POUŽITÁ METODA ZKOUMÁNÍ FTIR	58
12.2.1	Výsledky analýzy kaučukové směsi.....	60
12.2.2	Výsledky analýzy u jednotlivých zkušebních těles.....	61
13	DISKUSE K NAMĚŘENÝM VÝSLEDKŮM	68
	ZÁVĚR	70
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	71
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	74
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	76
	SEZNAM PŘÍLOH.....	78

ÚVOD

Diplomová práce se zabývá kontaminací nástrojových ocelí, které se využívají na výrobu lisovacích forem v gumárenském průmyslu. Hodnocení bude zaměřeno na kontaminaci zkušebních těles kaučukovými zbytky.

V teoretické části popisují popsány základní informace o výrobě forem, skladbě kaučukových směsí a jejich vulkanizaci. Dále jsou uvedeny základní informace o nástrojových ocelích a jejich následné chemicko-tepelné zpracování.

V průběhu lisování jsou lisovací formy kontaminovány lisovaným materiálem, v našem případě jde o kaučukovou směs EPDM, u které bohužel pro firemní „know how“ neznáme přesné složení směsi. V dalších kapitolách jsou popsány příčiny kontaminace lisovacích forem a možnosti jejich čištění.

Pro praktickou část diplomové práce byla vyrobena lisovací forma z materiálu S355J2+N, zkušební destičky z nástrojové oceli 1.2080 a 1.2714, které byly broušeny, a sklo. Pro porovnání byly také použity čtyři zkušební destičky ze slitin hliníku. Na destičkách je zhodnocen povrch metodou FTIR. Metoda FTIR je popsána v samostatné kapitole. Z naměřených hodnot byly stanoveny závěry o vhodnosti použití daných materiálů.

Cílem diplomové práce je zhodnocení metodou FTIR při analýze kontaminovaných povrchu zkušebních těles z nástrojové oceli.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝROBA FOREM

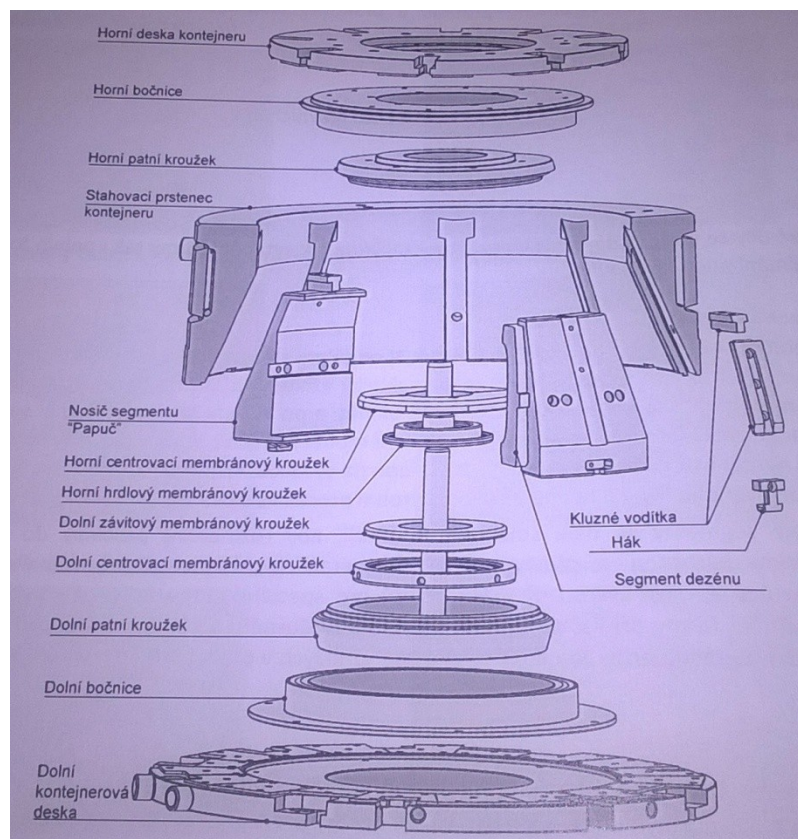
Výrobní postup segmentové formy na výrobu plášťů pneumatik je velmi složitý proces. Jeho základy byly položeny již v roce 1931. V tomto roce začala firma Baťa ve Zlíně vyrábět velopláště a od roku 1932 také formy, které byly určeny pro lisování automobilových pneumatik. Postupem času se začínaly vyrábět nákladní i traktorové pneumatiky. Výroba forem byla umístěna do Otrokovic a je součástí firmy Barum Continental spol. s.r.o. [2]

1.1 Konstrukce forem

Forma se skládá ze segmentů. Pro osobní automobily se sestavuje z těchto dílů:

- a) dezénové segmenty
- b) bočnice
- c) patkové kroužky

Díly se vkládají do kontejneru, který má za úkol zajistit vytápění formy a pohyb formy pro vkládání a vykládání pneumatik při lisování. [2]



Obrázek 1 Části kontejneru pro lisování pneumatik [2]

1.1.1 Dezénové segmenty

Tvar dezénu je postupně převeden z počátečního výkresu do počítačové formy 3D modelu. Model se vyhotoví dle CNC dat na víceosých frézkách. Tyto modely mají vzhled budoucího dezénu. Pomocí speciálních gumových otisků s velmi vysokou rozměrovou pamětí a ocelových lamel zhotovíme ze sádry odlévací formu, kterou taktéž musíme dokončovacími způsoby upravit. Poté sádrová forma musí být rozměrově velmi přesně zkontrolována, zda odpovídá všem stanoveným parametrům. Odlití hliníku je konečnou operací ve slévárně. Hliníkové odlitky se dále soustruží a frézují na požadované rozměry do lisovacího kontejneru. Musí být vyhotoveno i náročné odvzdušnění. V dezénovém kruhu se musí vyvrtat až tisícovky děr pro euroventily, pro zaručení správného odvzdušnění formy při lisování. Na odlitku je i zapotřebí ručního oškrabání přetoků a vad z lití a následného chladnutí hliníku. [2]



Obrázek 2 Hliníková forma [27]

1.1.2 Bočnice

Pro výrobu bočnic se využívají vypálené polotovary z oceli. Po tepelném zpracování a soustružením tvaru bočnice se frézují drážky. Tyto drážky slouží pro výměnu štítků s popisy. Po usazení štítků se frézuje popis pneumatik. Dále se musí navrtat odvzdušňovací systém, který má za úkol správně odvzdušnit formu při lisování. Na závěr se provedou potřebné dokončovací operace po obrábění. [2]

1.1.3 Patkové kroužky

Patkové kroužky se také vyrábí z vypálených polotovarů, které se dále obrábějí do požadovaného tvaru. Na kroužky se musí také vyfrézovat a vyvrtat odvzdušňovací systém. Pro odvzdušnění se používá stejně jako u dezénových segmentů a bočnic speciální euroventily, které zabraňují při lisování zatékání gumy do formy. [2]

2 NÁSTROJOVÉ OCELI

Nástrojové oceli patří stále mezi používané materiály pro výrobu forem. Značně velký počet známých druhů ocelí s dobře prostudovanými vlastnostmi umožňuje specifický výběr vhodné oceli pro určitý případ použití.

Díky technologii výroby ocelí se efektivně využívají vlastnosti jednotlivých jakostí ocelí. Současné technologické postupy umožňují vyrábět oceli o vysoké čistotě, homogenitě a s úzkým rozptylem vlastností. K dalšímu zvýšení používaných vlastností ocelí přispívají moderní a výkonné způsoby výroby nástrojů a forem, jejich následné tepelné zpracování a povrchová úprava nástrojových ocelí. [16, 17]

2.1 Požadavky na vlastnosti nástrojových ocelí

Široké spektrum provozních podmínek a způsobů namáhání jednotlivých druhů nástrojů vyžadují také rozdílné vlastnosti nástrojových ocelí. Požadované vlastnosti lze zabezpečit výběrem vhodného typu ocelí a způsobem jejího zpracování. Nástroje se až na výjimečné případy používají převážně v kaleném stavu. [16]

Každá skupina nástrojů klade specifické požadavky na vlastnosti ocelí. Za základní vlastnosti nástrojových ocelí se považují:

- tvrdost (pevnost),
- houževnatost,
- kalitelnost a prokalitelnost,
- odolnost proti otěru a řezivosti,
- stálost rozměrů. [16]

Kromě těchto základních požadavků existují další, popř. i speciální požadavky na nástrojové oceli, které jsou charakteristické buď pro skupiny nástrojů, nebo pro jednotlivé nástroje. Řadíme mezi ně např. odolnost proti tvorbě trhlinek tepelné únavy, dobrá tepelná vodivost, odolnost proti korozi roztavenými kovy, dobrá obrobiteľnosť, malá tepelná roztažnosť, možnosť provádění chemicko-tepelného zpracování, vyhovující tváriteľnosť za studena atd. [16]

2.1.1 Tvrdost (pevnost)

Každý nástroj podle pracovních podmínek požaduje odlišnou optimální tvrdost. Výše optimální tvrdosti se řídí podmínkami a způsobem namáhání forem nebo nástrojů.

Tvrdost po kalení závisí především na obsahu uhlíku v oceli. Vzrůstá se zvyšujícím se obsahem uhlíku asi o 1 %. Při obsahu nad 1 % se tvrdost již téměř nemění, avšak ve struktuře se zvětšuje podíl cementitu, popřípadě karbidu, které zlepšují řezivost i odolnost proti otěru. Legující přísady ovlivňují výrazněji tvrdost oceli jen tehdy, pokud tvoří s uhlíkem karbidy. [16]

2.1.2 Houževnatost

U nástrojů se vesměs uplatňuje kombinované (statické a dynamické) namáhání v tlaku, tahu, ohybu i krutu. Nejnebezpečnější pro žíhavost nástrojů jsou dynamické namáhání. Nemá-li docházet k porušování, musí mít nástroje dobrou houževnatost.

Houževnatost nástrojů je závislá na řadě faktorů. Lze ji např. zlepšit snížením tvrdosti nebo použitím oceli s menším obsahem uhlíku. Houževnatost ocelí zlepšují některé legující přísady – především nikl. Rozhodující vliv má i struktura. Je třeba, aby struktura oceli po tepelném zpracování nástrojů byla homogenní, jemnozrnná a s minimálním vnitřním pnutím. O houževnatosti oceli tedy rozhoduje velikost zrna, morfologie struktury, podíl a rozložení strukturních složek v oceli. Různou houževnatost lze proto očekávat u ocelí se strukturou martenzitickou, bainitickou nebo smíšenou, s různým podílem zbytkového austenitu. Vliv má druh, rozložení s velikostí karbidů. Nežádoucí je karbidická řádkovitost, která vyvolává nestejněměrné vlastnosti, zejména pak houževnatost, v příčném a podélném směru. Houževnatost ovlivňuje též stupeň znečištění ocelí, tj. množství, rozložení a morfologie nekovových vměstků. [16]

Pro úplnost je třeba upozornit, že houževnatost ocelí je také velmi závislá na provozní teplotě forem nebo nástrojů. Všeobecně je možno konstatovat, že s rostoucí teplotou je houževnatost ocelí větší, kdežto s poklesem teplot, zejména při zmrazování, se snižuje. [16]

2.1.3 Odolnost proti popouštění

V provozních podmínkách dochází často k ohřevu povrchu nástroje, a to i na poměrně vysoké teploty (řezné nástroje, nástroje pro tváření za tepla apod.). Vyhřátí povrchu nástrojů způsobuje pokles tvrdosti (popouštění), jehož původním jevem je snížení řezivosti, snížení

odolnosti proti otěru a plastické deformaci, což nutně vede i ke snížení životnosti daného nástroje. [16]

Odolnost ocelí proti popuštění, popřípadě stabilitu struktury, zajišťují karbidotvorné prvky, hlavně chróm, wolfram, molybden, vanad a z ostatních prvků kobalt. Čím vyšší je množství uvedených přísad v oceli, tím větší je obvykle i odolnost oceli proti popuštění.

Strukturní změny vyvolané ohřevem, mohou být doprovázeny rozpadem zbytkového austenitu, precipitací speciálních karbidů, jejich vzájemnými reakcemi a koagulací. Aby nedošlo při provozu k výraznějšímu poklesu tvrdosti a nežádoucím strukturním změnám, je třeba nástroje podle možností chladit. Se zřetelem na požadovanou tvrdost nesmí teplota nástrojů z uhlíkových a nízkolegovaných ocelí překročit 250 až 300 °C. Nástroje z ocelí s vyšším obsahem legujících přísad lze ohřívat dlouhodobě až na teploty 500 až 600 °C, aniž dojde k podstatnému snížení tvrdosti. [16]

2.1.4 Kalitelnost a prokalitelnost

U nástrojů vyrobených z kalitelných ocelí docílujeme požadované tvrdosti kalením a popouštěním. Jednotlivé druhy ocelí se liší výší dosažitelné tvrdosti s hloubkou, do které zakalená tvrdost zasahuje. Malou prokalitelností se vyznačují uhlíkové a nízkouhlíkové oceli. Kalené nástroje z těchto ocelí mají vysokou povrchovou tvrdost, zatímco neprokalitelné jádro je houževnaté. Toho se s výhodou využívá při výrobě nástrojů menších průřezů při požadavku na vysokou tvrdost povrchu nástroje. Nástroje o velkých rozměrech, jako např. zápustky, formy pro tlakové lití kovů atp., vyžadují, aby základná struktura zasahovala co nejhluběji, tj. aby použitá ocel měla velkou prokalitelnost. Pro tyto účely je nutné použít středně a výše legované oceli, obsahující prvky zvyšující prokalitelnost jako mangan, chrom, molybden a nikl. [16]

2.1.5 Odolnost proti otěru a řezivost

U obráběcích nástrojů se vyžaduje, aby měly co nejlepší řezivost. Obrábění materiálů je doprovázeno otěrem funkčních částí nástrojů. Otěr ovlivňuje velikost opotřebení, a tím spolupůsobí na řezivost. Opotřebení vlivem otěru se projevuje také u tvářecích nástrojů a ovlivňuje tím jejich životnost. [16]

Řezivost i odolnost proti otěru jsou závislé na tvrdosti a na morfologii struktury oceli. Tvrdost závisí především na obsahu uhlíku v oceli. Prvky, vytvářející ve struktuře speciální karbidy, ovlivňují odolnost proti otěru a odolnost ocelí proti poklesu tvrdosti při zahřátí.

Z běžně používaných legur je v tomto ohledu nejúčinnější vanad. Dále následuje molybden, wolfram a chrom. [16]

2.1.6 Stálost rozměrů

Při tepelném zpracování (ohřevu a ochlazování) nástrojů dochází k objemovým změnám. Objemové změny způsobují délkové změny součástí a vyvolávají tak tlaková i tahová napětí mezi povrchem a jádrem. Nepravidelnost rozdělení napětí pak způsobuje tvarové deformace nástrojů. Deformace ovlivňuje řada faktorů, např. druh oceli, její struktura, rozměry, velikost a rozložení napětí po obrábění, způsob uložení při ohřevu, rychlost a rovnoměrnost ohřevu na kalící teplotu, doba prohřevu, výše kalící teploty, způsob a rychlost ochlazování z kalící teploty. [16]

Odstraňování kalených součástí je velmi obtížné, nákladné a v některých případech dokonce nemožné. Úplně zabránit deformacím však prakticky nelze. Vznik deformací se proto snažíme minimalizovat, například použitím ocelí s menšími rozměrovými změnami. Chemické složení těchto ocelí umožňuje, že po kalení zůstává ve struktuře větší podíl zbytkového austenitu (snížením teploty), který kompenzuje objemové změny při tvorbě martenzitu. [16]

K rozměrovým změnám součástí může docházet i po skončeném tepelném zpracování vlivem nestability struktury oceli, vyvolané např. rozpadem zbytkového austenitu. Další příčinou může být i vnitřní pnutí v součásti. Proto volíme třeba u měřidel, oceli a způsob tepelného zpracování zabezpečující nízký obsah zbytkového austenitu ve struktuře. Současně zamezujeme příčinám vzniku vnitřního pnutí v hotovém nástroji. [16]

2.2 Přísadové prvky a jejich vliv na vlastnosti

Přísadové prvky zajišťují ocelím na jedné straně požadované vlastnosti (mechanické, fyzikální, technologické) a na druhé straně potlačují negativní vliv některých přímíšenin, které se do oceli dostávají ze surovin a přísad v průběhu výroby. Přísady působí na vlastnosti tím, že ovlivňují druh a morfologii struktury oceli a podmínky, za kterých dochází ke strukturním přeměnám. [16]

Nástrojové oceli obsahují mimo různé obsahy uhlíku nejčastěji prvky: chrom, nikl, wolfram, molybden a vanad. Méně se u nástrojových ocelí používají přísady manganu, křemíku a kobaltu. Mezi přímíšeniny počítáme především fosfor, síru a měď. U uhlíkových ocelí se za přímíšeniny považují také mangan a křemík, nebo malá množství niklu, chro-

mu, molybdenu a wolframu, které se do uhlíkové oceli dostávají neúmyslně při výrobě z odpadu nebo surových želez. Mangan, křemík a hliník se v uhlíkové oceli, ale i v ostatních nástrojových ocelích mohou vyskytovat v menším množství z dezoxidačních přísad. Mezi přimíšeniny se také řadí plyny, a to kyslík, dusík a vodík, které do ocelí přecházejí také během výroby. [16]

Základní vlivy používaných přídavných prvků a přimíšenin:

- a) **Uhlík:** zvyšuje tvrdost a pevnost, snižuje plastické vlastnosti a houževnatost, zvyšuje odolnost proti otěru i řezivost, při vyšším obsahu zhoršuje obrobitelnost, obrobitelnost broušením a leštitelnost; rozšiřuje oblast gama-Fe, v porovnání s ostatními přísadami nejvíce snižuje teplotu Ms; s železem tvoří cementit; s chromem, wolframem, molybdenem, vanadem a některými dalšími prvky tvoří speciální karbidy; obsah uhlíku se u nástrojových ocelí pohybuje v širokém rozmezí asi od 0,2 až 2 %. [16, 17]
- b) **Mangan:** při výrobě ocelí se rovněž používá k dezoxidaci a k vázání síry; tvoří nestálé karbidy, rozšiřuje oblast gama-Fe, zvyšuje prokalitelnost; (podporuje však hrubnutí zrna, zhoršuje svařitelnost); obsah manganu jako legura nepřekračuje v nástrojových ocelích 2%. [16, 17]
- c) **Nikl:** rozšiřuje oblast gama-Fe, netvoří karbidy, zvyšuje pevnost, houževnatost a prokalitelnost ocelí, zlepšuje leštitelnost; u běžných typů nástrojových ocelí nepřekračuje obsah niklu 5%; některé speciální typy nástrojových ocelí obsahují až 13% niklu. [16, 17]
- d) **Křemík:** při výrobě ocelí se rovněž používá jako dezoxidovadlo; netvoří karbidy, mírně zvyšuje prokalitelnost a odolnost proti popuštění, zlepšuje mez únavy; zhoršuje svařitelnost; u nástrojových ocelí legovaných křemíkem nepřesahuje jeho obsah 2%. [16, 17]
- e) **Chrom:** zužuje oblast gama-Fe, tvoří speciální karbidy, zvyšuje tvrdost, prokalitelnost a odolnost proti popuštění, účinně působí na odolnost proti korozi; u nástrojových ocelí se jeho obsah běžně pohybuje v rozmezí 0,5 až 13 %, některé speciální typy ocelí však obsahují až 16% chromu. [16, 17]
- f) **Wolfram:** zužuje oblast gama-Fe, tvoří značně stabilní karbidy, velmi účinně působí na odolnost proti popuštění, zvyšuje prokalitelnost, podporuje tvorbu bainitické struktury, při nižších obsazích potlačuje popouštěcí křehkost, při vyšším obsahu však snižuje houževnatost; obsah wolframu se v nástrojových ocelích pohybuje

v rozmezí 0,2 až 19 %, přičemž nejvyšší obsahy se vyskytují zejména u ocelí rychlořezných. [16, 17]

- g) **Vanad:** tvoří speciální karbidy; výrazně zvyšuje odolnost proti popuštění i proti otěru, a to mnohem více, než molybden a wolfram; zvyšuje i prokalitelnost; malé přísady vanadu zjemňují zrno a zlepšují houževnatost, při vyšších obsazích se houževnatost silně snižuje; velmi příznivě působí na řezivost, avšak oceli s vyššími obsahy vanadu mají zhoršenou obrobiteľnost i obrobiteľnost broušením; jeho obsah se v nástrojových ocelích pohybuje v rozmezí 0,1 až 5 %. [16, 17]
- h) **Molybden:** tvoří speciální karbidy; zvyšuje prokalitelnost a odolnost proti popuštění, potlačuje popouštěcí křehkost; při vyšších obsazích však snižuje houževnatost oceli; oceli s molybdenem jsou náchylnější k okujení i k oduhličení při tepelném zpracování; u nástrojových ocelí se pohybuje v rozmezí cca 0,2 až 9 %, přičemž nejvyšší obsahy se vyskytují zejména u ocelí rychlořezných. [16, 17]
- i) **Kobalt:** rozpouští se v základní hmotě, netvoří karbidy; zvyšuje odolnost ocelí proti popuštění, zmenšuje však prokalitelnost a zvyšuje náchylnost k oduhličení; jeho obsah se pohybuje v rozmezí 2 až 12 %, přičemž nejvyšší obsahy se vyskytují zejména u ocelí rychlořezných. [16, 17]
- j) **Hliník:** snadno se slučuje s kyslíkem a také s dusíkem, se kterým tvoří tvrdé a stabilní nitridy; při výrobě ocelí se běžně používá jako dezoxidovadlo, jako legura se vyskytuje u nitridačních ocelí, kde se jeho obsah pohybuje kolem 1%. [16, 17]
- k) **Síra:** přímíšenina, která tvoří především sirníky FeS a MnS (vměstky), zhoršuje plastické vlastnosti a houževnatost za tepla, zlepšuje obrobiteľnost; u většiny ocelí je žádoucí co nejnížší obsah síry s výjimkou případů, kdy se pomocí vyšších obsahů síry zlepšuje obrobiteľnost. [16, 17]
- l) **Měď:** přímíšenina, která do obsahu 0,3 % nemá významnější vliv na mechanické vlastnosti; do oceli se dostává především prosazováním kovového odpadu a bývá doprovázena cínem, jehož přítomnost v oceli je nežádoucí; měď do jisté míry zvyšuje prokalitelnost a zlepšuje obrobiteľnost. [16, 17]
- m) **Fosfor:** přímíšenina, která tvoří tvrdý fosfid Fe_3P , zvyšuje tvrdost a prokalitelnost, zhoršuje plastické vlastnosti a houževnatost za studena, vyvolává popouštěcí křehkost, zlepšuje obrobiteľnost, zhoršuje tvářitelnost; u většiny nástrojových ocelí by obsah fosforu neměl překračovat hranici 0,03 %. [16, 17]

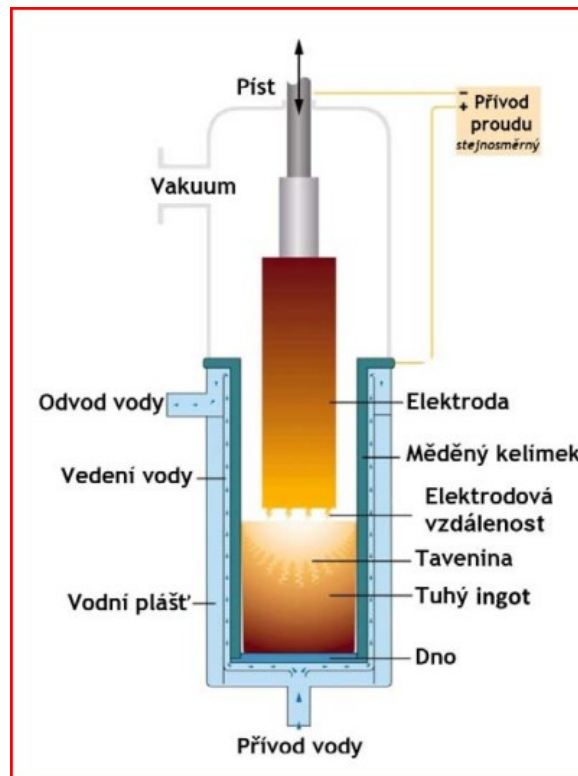
2.3 Výroba nástrojových ocelí

Způsob výroby nástrojových ocelí určují vysoké nároky na jakost vyráběných ocelí, vyplývající z požadavku na spolehlivost a trvanlivost forem (nástrojů), často namáhaných za extrémních pracovních podmínek. Výroba oceli se uskutečňuje převážně na elektrických obloukových nebo indukčních pecích, technologií zabezpečující vysokou čistotu oceli, nízký obsah škodlivých doprovodných prvků a co nejmenší rozptyl chemického složení mezi jednotlivými tavbami dané značky oceli. K tomu napomáhá pečlivá příprava vsázky, výběr vhodných surovin a progresivní výrobní technologie, zahrnující i účinné metody mimopecní rafinace oceli, jako jsou vakuování, promývání tekuté oceli argonem, odsiřování a další postupy.

Chemické složení je základní charakteristiku oceli a vymezuje se normou. Vedle chemického složení se však na konečné jakosti podílejí i další parametry, jako je čistota oceli, struktura apod., které jsou ovlivňovány celým metalurgickým postupem výroby započatým v ocelárně. [16]

Ocel vyrobená v elektrické peci, popřípadě dále zpracovaná v pánvi, se po dokončení tavy odlévá do kokil. Vedle tohoto způsobu se používá i zařízení na kontinuální odlévání oceli, umožňující lepší výtěžky a mající oproti lití do kokil ještě některé další přednosti, mezi něž patří kupříkladu příznivá struktura odlité oceli a kvalitní povrch slitků. Režim odlévání a tuhnutí oceli se u obou uvedených postupů odlévání řídí druhem oceli a je podřízen požadavku získat co nejvýhodnější výchozí strukturu pro další zpracování. Dbá se na bezvadný povrch slitků používáním účinných licích prostředků. Po vychladnutí oceli v kokilách se ingoty řízeně vychlazují nebo i tepelně zpracují žíháním. Tepelné zpracování, vyžaduje-li to charakter oceli, se provádí i u kontislitků. [16]

Vedle procesů, tzv. pánvové metalurgie vede k podstatnému zlepšení jakosti oceli vyrobené v elektrické peci její další přetavení pomocí elektrického oblouku. Přetavování se provádí buď ve vakuu, nebo pod struskou, která má i rafinační účinky. Princip obou technologií spočívá v tom, že z oceli vyrobené v elektrické obloukové nebo indukční peci se zhotoví elektroda, která se v agregátu pro přetavování pomocí oblouku vytvořeného stejnosměrným elektrickým proudem odtavuje a ocel znovu rychle tuhne v měděném krystalizátoru. V peci pro elektrostruskové přetavování prochází odtavovaná ocel vrstvou tekuté strusky. [16]



Obrázek 3 Schéma vakuové obloukové pece [22]

Během přetavování se v krystalizátoru tvoří nejprve mělká vrstva taveniny, která rychle tuhne, poněvadž krystalizátor je chlazen vodou. Potlačuje se tak vznik vycezenin a vad běžných, zejména u ingotů klasicky odlitých do kokil. Přetvářením proto dochází k zrovnoměnění chemického složení a struktury, což pak má příznivý vliv na celkovou isotropii vlastností projevující se např. podstatným zmenšením rozdílu mechanických hodnot tvárnosti materiálu v závislosti na směru tvárnosti, zvýšením hustoty kovu, zlepšením některých technologických vlastností, jako je kupříkladu tvárnost apod. Při vakuovém přetavování navíc dochází ke snížení plynů a ke snížení obsahu nečistot, které se mohou za podmínek vakuového přetavování odpařovat. Vlivem poklesu obsahu kyslíku se po vakuovém přetavování sníží i obsah oxidických vměstků. [16]

Elektrostruskové přetavování snižuje obsah síry a tím také obsah sulfidických vměstků. Oběma přetavnými procesy se docílí též rovnoměrnější rozložení a příznivější morfologie v oceli zbylých nekovových vměstků. Výsledkem je pak celkové zlepšení makro a mikročistoty oceli. U nadeutektoidních a ledeburitických ocelí se přetavováním sníží výskyt shluků karbidů a docílí se jejich rovnoměrnějšího uspořádání. Kvalita přetavené oceli je tak vysoká, že v některých případech bylo možno vyrábět nástroje i z netvářené přetavené oceli, tj. z oceli v litém stavu. [16]

2.4 Rozdělení nástrojových ocelí

Nástrojové oceli se většinou rozdělují podle těchto hledisek:

- podle chemického složení a typického legování
- podle druhu ochlazovacího prostředí při kalení
- podle účelu použití [16]

Rozdělení nástrojových ocelí dle chemického složení	
a)	uhlíkové nástrojové oceli
b)	legované nástrojové oceli pro práci za studena
c)	legované nástrojové oceli pro práci za tepla
d)	rychlořezné oceli

Tabulka 1 Rozdělení nástrojových ocelí dle chemického složení [16]

Uhlíkové nástrojové oceli		
	název	obsah uhlíku
a)	oceli nízkouhlíkové	do 0,25 %
b)	oceli středněuhlíkové	nad 0,25 do 0,6 %
c)	oceli vysokouhlíkové	nad 0,6 %

Tabulka 2 Uhlíkové nástrojové oceli [16]

Legované nástrojové oceli		
	název	součet všech legujících prvků
a)	oceli nízkolegované	do 5 %
b)	oceli střednělegované	nad 5 do 10 %
c)	oceli vysokolegované	nad 10 %

Tabulka 3 Legované nástrojové oceli [16]

Rozdělení podle druhu ochlazovacího prostředí při kalení nástrojové oceli	
a)	oceli kalitelné do vody
b)	oceli kalitelné do oleje
c)	oceli kalitelné na vzduchu

Tabulka 4 Rozdělení podle druhu ochlazovacího prostředí při kalení nástrojové oceli [16]

Rozdělní nástrojových ocelí podle použití	
a)	pro obrábění kovů
b)	pro obrábění nekovů
c)	pro stříhání, řezání, krájení a sekání za studena
d)	pro tváření za studena, drcení a mletí
e)	formy pro tváření polymerů a jiných hmot
f)	pro stříhání a tváření za tepla
g)	na formy pro tlakové liti kovů
h)	na ruční nástroje, nářadí, upínací nářadí a měřidla

Tabulka 5 Rozdělení nástrojových ocelí podle použití [16]

3 CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ OCELÍ

Důležitá technologie sloužící k zvýšení mechanických vlastností povrchů. Zároveň se změní chemické složení povrchu materiálu do určité hloubky, jejímž účelem je chemicky chránit povrch daného materiálu. Mezi základní chemicko-tepelné úpravy materiálu patří: cementování, nitridování, boridování, karbonitridování, nitrocementování apod. s následným zpracováním. [7, 8]

3.1 Cementování

Cementování je sycení povrchu uhlíkem v kapalném, plynném nebo sypkém prostředí při dané teplotě (A_{c3}). Obohacují se povrchové vrstvy nízkouhlíkové oceli, uhlíkem podeutektoidní nebo nadeutektoidní koncentrace. Nová povrchová vrstva se vyznačuje vysokou tvrdostí a odolností proti otěru. Zvyšuje se však únavová pevnost. Správně nauhličený povrch má obsah uhlíku 0,85% a hloubka cementované vrstvy se nejčastěji pohybuje do 0,8-1 mm (ve výjimečných případech < 2 mm). Obsah a rozložení uhlíku v cementační vrstvě závisí na použitém cementačním prostředí, teplotě, výdrži na cementační teplotě a chemickém složení materiálu (obsah uhlíku a karbidotvorných prvků). [4, 7, 8]

K dosažení požadovaného povrchu je třeba cementovaný předmět ohřát nad teplotu A_{c3} , kdy je struktura nízkouhlíkové oceli tvořena austenitem. V této fázi se uhlík rozpouští mnohem rychleji. [4, 7, 8]

V některých případech je zapotřebí, aby určité části povrchu cementovaného výrobku zůstaly po zakalení měkké a dobře obrobitelné. V těchto případech se chrání například otvory, drážky, závity apod. proti nauhličení. Tento problém se řeší přidavkem na opracování, po nauhličení se přídavek odebere pomocí obrábění. Obrábění se provádí před kalením. [7, 8]

3.1.1 Cementační prostředí

K cementaci lze využít sypké, plynné nebo kapalné prostředí. [4, 7, 8]

Cementování v sypkém prostředí (prášku): Nejstarší technika, cementované předměty musí být suché a čisté. Tuhé prostředí („zásyp“) je složen z dřevěného uhlí a aktivátoru (7 - 20% $BaCO_3$ nebo Na_2CO_3). [4, 7, 8]

Výrobky se vloží do krabic ze žáruvzdorného materiálu spolu s cementačním práškem tak, aby jím byly rovnoměrně obklopeny, krabice se zavře a utěsní jílem. Potom se cementuje při teplotě v rozmezí 880 až 920 °C. [4, 7, 8]

Způsob této cementace je na ústupu. Za největší nevýhody můžeme považovat zdlouhavý proces, nízkou produktivitu, vysokou energetickou náročnost a nevhodnost pro automatizaci. Jedinou výhodou je adaptabilitnost procesu, tedy možnost zpracovávat výrobky v běžných komorových pecích, čehož se využívá při kusové výrobě. [4, 7, 8]

Cementování v kapalném prostředí: Kapalně prostředí je vhodné pro drobné a střední výrobky, které nevyžadují silné cementační vrstvy. Pro kapalně prostředí se využívají lázně roztavených chloridových solí (NaCl, KCl) a jako nositel aktivního uhlíku kyanidy (NaCN, KCN). Cementační teplota je stejná jako v sytkém prostředí (880 až 920 °C). Při této teplotě se povrch obohacuje uhlíkem. Rychlost nauhličování je výrazně ovlivňována koncentrací kyanidů v cementační lázni, která se pohybuje od 10 do 70 % (rychlost cementace v soli je přibližně o 30 % vyšší než při cementaci v prášku). [4, 7, 8]

Výrobky pro cementování v kapalně prostředí musí být čisté a suché, protože se jedná o jedovaté látky (kyanidy), je nutné přísné dodržování bezpečnostních předpisů. [4, 7, 8]

Cementování v plynněm prostředí: Je nejmodernějším a technologicky výhodným způsobem, především pro jeho produktivitu. Plynně prostředí je multikomponentní směsí plynů (CO, CO₂, H₂). Teploty cementování se pohybují v rozmezí 850 až 1050 °C, ve výjimečných případech až 1150 °C. Teploty závisejí především na druhu oceli a rozměrech výrobku. Nižší teploty se používají například u CrNi ocelí a menších výrobků a pro cementování uhlíkových ocelí (např.: C45, C55) se nejčastěji používají teploty 900 - 950 °C. [4, 7, 8]

3.1.2 Tepelné zpracování po cementování

Po procesu nauhličení je nutno materiál tepelně zušlechtit pomocí kalení. Kalí se obvykle do oleje. Teplota oleje dosahuje 50 - 60 °C. V progresivních technologiích se využívá přetlak v dusíkových atmosférách. Po kalení v oleji se musí vše odmastit a přibližně do 15 minut popustit. Bezprostřední popouštění je nutné kvůli eliminaci vzniklého pnutí po kalení, které by mohlo způsobit vznik trhlin. Popouštíme při teplotě 180 – 200 °C po časový úsek 1 hodiny. [4, 7, 8]

3.1.3 Získané vlastnosti po cementování

Charakteristické mechanické vlastnosti po cementování, kalení a popouštění je povrchová tvrdost, pevnost, houževnatost jádra, zbytková pnutí a únavové vlastnosti. [7, 8]

Po cementaci uhlíkových ocelí v plynu dosahujeme tvrdosti cca 800 HV (63 HRC), nejvyšší tvrdost cca 900 HV (66 HRC) má kalená cementační vrstva po nauhličování v plazmatu. [7, 8]

Houževnatost a pevnost jádra cementované oceli závisí na chemickém složení, jejím tepelném zpracováním, prokalitelnosti, tvaru a velikosti. [7, 8]

3.2 Nitrocementování

Při nitrocementování se difuzně obohacuje povrch současně dusíkem a uhlíkem. Proces v porovnání s cementováním probíhá při nižších teplotách cca 840 - 860 °C. Po nitrocementování musí následovat kalení a popouštění. Struktura povrchové vrstvy se liší od cementování výskytem fáze $Fe_3(C, N)$. Difúzi dusíku urychluje difúzi uhlíku v oceli. Dusík rozšiřuje teplotní oblast existence austenitu a zvyšuje rozpustnost uhlíku v povrchové vrstvě a tím zvyšuje rychlost růstu nitrocementované vrstvy. Nitrocementovaná vrstva vykazuje vyšší podíly zbytkového austenitu, to vede k nižší povrchové tvrdosti, vyšším plastickým vlastnostem a zvýšení rázové houževnatosti. [7, 8]

3.3 Nitridování

Nitridování je sycení povrchu výrobku dusíkem v plynném nebo kapalném prostředí při teplotě pod A_{c1} (v rozsahu cca 470 - 580 °C). Ve srovnání s cementováním se požadovaných vlastností dosáhne již během nasycování dusíkem (bez následného tepelného zpracování). [7, 8]

Účelem nitridování je vytvoření povrchové vrstvy, která si zachová velkou tvrdost a odolnost proti otěru i za vyšších teplot. [7, 8]

Velkou tvrdost povrchové vrstvy bez dalšího zpracování způsobují tvrdé nitridy, které vznikají při sycení povrchu dusíkem. Povrchová tvrdost získaná nitridováním je stálá téměř až do teploty 600 °C. [7, 8]

Nejvhodnější oceli pro nitridaci jsou slitinové oceli obsahující chróm, molybden, hliník a vanad - zvláště přítomnost hliníku podporuje nitridování, protože hliník tvoří s dusíkem

velmi tvrdý nitrid. Před samotnou nitridací se výrobky většinou zušlechťují, vhodné je před nitridací obrobené součásti vyžíhat, aby bylo odstraněno vnitřní pnutí. [7, 8]

Nitridování lze provést v plynném prostředí nebo v solné lázni.

3.4 Karbonitridování

Je to proces, kdy se součástky z nízkouhlíkových ocelí obohacují uhlíkem a dusíkem. Nasycuje se v prostředí plynném nebo v roztavených solích kyanidů. Plynné prostředí je složeno z uhlovodíku a dusíku získaného štěpením amoniaku. Proces probíhá při nižších teplotách v porovnání s cementováním. Součástky není nutné kalit. Provádí se pouze popouštění, které probíhá při teplotě 180 °C po dobu 1 hodiny. Hloubka vrstvy se pohybuje v rozmezí 0,01 - 0,05 mm, která obsahuje více než 2% C a více než 8% N. Tvrdost dosahuje až 1000 HV. Karbonitridace je vhodná na součástky namáhané na otěr jako např. kalibry, klec ložisek, čepy atd. Méně vhodné je použití na součástky zatěžované velkými tlaky. [7, 8]

4 KAUČUKY

Kaučuky jsou takové polymery, které mohou být převedeny chemickým nebo fyzikálním zesíťováním v elastomery neboli pryže. Kaučuk dává charakteristické vlastnosti pryže. Ve světě existuje celá řada kaučuků s typickými vlastnostmi, dle nichž volíme vhodné kaučuky pro jednotlivé aplikace. Někdy se doplňují regenerátem, popř. jiným polymerem. Regenerát např. usnadňuje a zkracuje míchání, což představuje úsporu energie a zvýšení kapacity zařízení. Zlepšuje také zpracovatelnost (směs se dobře tváří a vyplňuje formu při lisování). Je-li regenerát jemný, směs se velmi dobře vytlačuje, méně sráží a narůstá, což pozitivně ovlivňuje vytlačený profil, který se při volné vulkanizaci nedeformuje. [6, 8]

4.1 Přírodní kaučuk

Kaučuk se vyskytuje v podobě latexu v řadě rostlin. Hospodářsky je však významný pouze strom *Hevea brasiliensis* z čeledi Euphorbuace, viz obrázek 4.



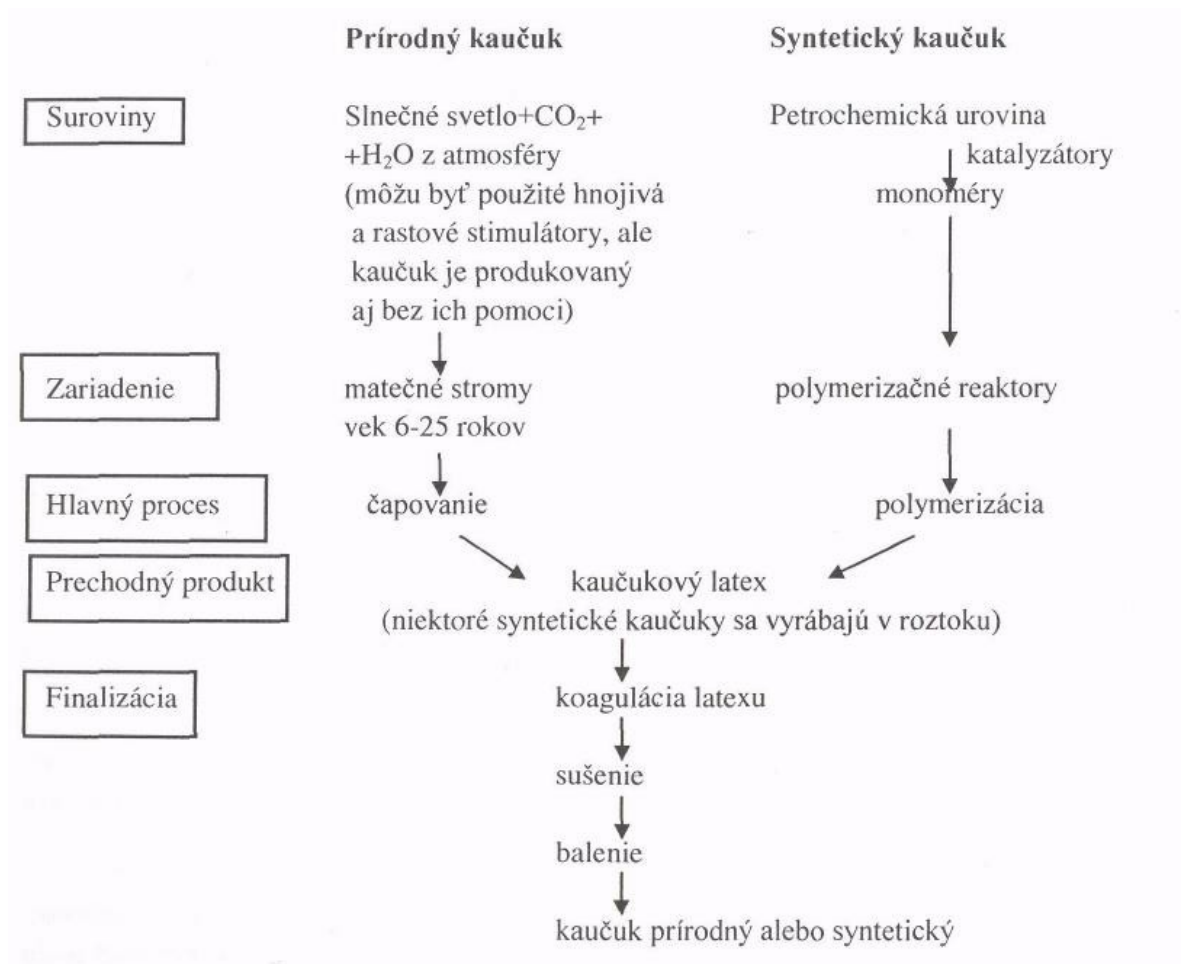
Obrázek 4 Strom *Hevea brasiliensis* [26]

Původně tento strom rostl v pralesích Jižní Ameriky v povodí řeky Amazonky. Z této oblasti pocházel dřívě veškerý kaučuk až do založení plantáží na Srí Lance a v Malajsii. Momentálně se nejvíce pěstuje v okolí rovníku ve třech hlavních lokalitách v Tropické Americe (Brazílie), tropické Africe (Nigérie, Libérie) a v tropické Asii (Indonésie, Malajsie, Srí

Lanka, Vietnam, Thajsko, Kambodža, Čína, Indie). Největší produkce pochází z tropické Asie. [6, 8]

4.2 Syntetický kaučuk

Největší rozdíl syntetického a přírodního kaučuku je v technologii výroby. U toho přírodního je výrobní proces pěstování prováděn přírodou a trvá minimálně 6 let, než začne produkovat latex. Naopak u syntetického kaučuku potřebujeme vyrobit monomery, nejčastěji z petrochemických surovin, poté následuje jejich polymerizace. Od tohoto bodu je výroba pro mnohé syntetické kaučuky podobná. Mají formu vodné suspenze kaučukových částic (latexu). Další zpracování latexu do tržní formy jsou téměř totožné. [6, 8]



Obrázek 5 Schéma procesu výroby syntetického a přírodního kaučuku [8]

4.3 Složky kaučukových směsí

Kaučuková směs se skládá z více, než desítek druhů přísad. Každá přísada má svůj specifický účel a v daném množství ovlivňuje výsledné vlastnosti pryže. [6]

4.3.1 Vulkanizační činidla

Jsou to látky, které svou schopností vytváří chemickou reakci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku. Nejběžnější vulkanizační činidla jsou např. síra, donory síry, selen, telur, kovové kysličníky, reaktivní pryskyřice a diaminy. Nejvíce využívaným vulkanizačním činidlem je síra. Síra se při vulkanizaci váže na kaučuk za tvorby síťové struktury. Dle množství síry rozdělujeme vulkanizáty na pryž měkkou, polotvrdou a tvrdou. Měkká má lepší schopnost vratných deformací, polotvrdá se vyznačuje špatnými mechanickými vlastnostmi a omezenou použitelností a tvrdá má velkou tvrdost, nepatrnou ohebnost a omezenou ohebnost. V podstatě můžeme říci, čím více síry, tím je tvrdší pryž. [6]

4.3.2 Urychlovače a aktivátory

Urychlovač zkracuje vulkanizační dobu z hodin na minuty, snižují vulkanizační teplotu a zpomalují stárnutí. Přísada v sobě obsahuje dusík a síru. Urychlovače ovlivňují průběh vulkanizace a do značné míry i mechanické vlastnosti vulkanizátu. Tento průběh a mechanické vlastnosti ovlivňují i vulkanizační činidla a aktivátory. Dále zvyšují síťovací činnost, čímž umožní omezit dávkování síry. [6]

Organické urychlovače podstatně zkracují vulkanizační dobu a zároveň umožní snížit vulkanizační teplotu. Tímto ušetříme energie a chrání jiné složky směsi, jako například barviva nebo kombinaci materiálu s kaučukem. [6]

Bez přidání aktivátoru by síra nebyla tak účinným vulkanizačním činidlem. K dosažení dostatečného počtu příčných vazeb bez aktivátoru by byla potřeba dávkovat mnohem více síry. Pro zvýšení síťovacích účinků vulkanizačního systému se používají aktivátory nejrůznějších oxidů kovů (ZnO, MgO, CaO atd.), ty podporují plné využití síry a urychlovačů vulkanizace. Téměř vždy se ve směsích objevuje kysličník zinečnatý. Vstupní suroviny aktivátorů se kontrolují na přítomnost těžkých kovů jako např. Cu, Mn, Fe, Cr, které působí jako tzv. kaučukové jedy. Tyto jedy by v kaučucích vytvářely sloučeniny napadající řetězce molekul. [6]

Urychlovače vulkanizace nespočívají jen ve zrychlení procesu, ale i ve zvýšení efektivity vázání síry. Tím se zlepší užitečné vlastnosti pryže jako např. teplovzdornost, odolnost proti stárnutí. Vulkanizační systém tvoří síra, aktivátory a urychlovače. Tyto látky upravují specifické vlastnosti vulkanizátu (pevnost, stárnutí, odolnost proti opotřebení). [6]

Urychlovače můžeme rozdělit například podle rychlosti vulkanizace na pomalé (aminy, guanidiny), rychlé (tiazoly, sulfonamidy), velmi rychlé (tiuramy, a kombinace urychlovačů) a ultraurychlovače (ditiokarbamaty, xantogenáty). Řídíme se všeobecným pravidlem, čím aktivnější urychlovač, tím menší množství je potřeba přidávat do směsi a tím menší množství síry spotřebujeme. Také potřebujeme nižší teploty k výrobě pryže s optimálními vlastnostmi. [6]

Výběr urychlovače závisí na použitém elastomeru, složení směsi, technologii vulkanizace a na požadavcích vyráběné pryže. Základní požadavky na dobrý urychlovač jsou shrnuty v tabulce 6. [6]

Základní požadavky na urychlovač	
1.	rychlý při vulkanizaci
2.	bezpečný při zpracování danou technologií
3.	nesmí být jedovatý nebo dráždivý
4.	příznivě upravovat vlastnosti kaučuku
5.	nezbarvovat vulkanizát
6.	ekonomický

Tabulka 6 Základní požadavky na urychlovač [6]

4.3.3 Retardéry

Retardéry jsou nezbytně nutné pro směs obsahující vysoce aktivní vulkanizační přísady nebo urychlovače vulkanizace, protože se takové směsi zpracovávají při vysokých teplotách. Použití retardérů vulkanizace chrání směs před předčasným navulkanizováním, při míchání a dalším zpracování. Retardéry se dělí na anorganické (MgO, PbO) a organické (octan sodný, kalafuna, kyselina sebaková). [6, 8]

4.3.4 Změkčovadla a plastikátory

Změkčovadla a plastikátory usnadňují mechanické zpracování, protože snižují plasticitu vulkanizátu. Nejčastěji se využívá nejrůznějších minerálních olejů. [6, 8]

Tento vulkanizát je možno dále deformovat za pomoci menší síly (méně tuhé, nižší teplota křehnutí). Nevýhodou je naopak zhoršení mechanických vlastností pryže. [6, 8]

Při vyšším dávkování plniv do směsi dochází již v nevulkanizovaném stavu, protože v takto ztuženém stavu by zpracovatelnost směsi byla špatná. Z těchto důvodů přidáváme

do směsi změkčovadla. Druh změkčovadla v tomto případě nemá rozhodující vliv, protože důležité je především množství přidávaného změkčovadla. [6, 8]

Další důvody pro použití změkčovadel:

- zlepšení disperze plniv a přísad
- úprava fyzikálních a mechanických vlastností pryže
- snížení teploty a spotřeby energie při míchání. [6, 8]

Obecné rozdělení změkčovadel	
<i>produkty:</i>	<i>např.:</i>
ropného původu	minerální oleje, parafín, asfalty a vosky
zpracování uhelného dehtu	oleje, pryskyřice a smoly
zpracování dřeva	smrkový dehet a kalafuna
syntetická změkčovadla	estery, kapalné polymery a pryskyřice
látky rostlinného a živočišného původu	oleje, tuky a vosky

Tabulka 7 Obecné rozdělení změkčovadel [6]

4.3.5 Plniva

Používání plniv má dva hlavní důvody. Prvním důvodem je úprava zpracovatelnosti směsi a fyzikálních vlastností. Druhý důvod je ryze ekonomický, použitím levných plniv podstatně snížíme výslednou cenu výrobku. Při volbě plniva musíme vycházet z uvedených záměrů a dalších technických požadavků. Všeobecně plniva rozdělujeme na tři skupiny: saze (aktivní, neaktivní), světlá plniva (aktivní, neaktivní) a ostatní plniva. Dále se plniva rozdělují podle fyzikálního významu:

- aktivní (ztužovadla) pro přechodné zlepšení pevnosti,
- pasivní, které pevnost naopak zhoršují. [6, 8]

Směsi a jejich základní vlastnosti upravujeme plněním, tj. přidavkem většího množství obvykle práškových přísad. Tím se mění prakticky všechny vlastnosti (hustota, elasticita, tvrdost, tažnost atd.). S plněním klesá plasticita, která je potřebná pro hnětení. [6, 8]

Plnivo se především používá k úpravě vlastností, jež by samotný polymer měl málo výrazné nebo je neměl vůbec. Další funkcí je už zmiňované snížení ceny výsledného produktu. V dnešní době polymerní materiály jsou komplexní směsi. Základem je monomer a příměsi, které se pohybují v desítkách procent. Plnivo má významný vliv na vlastnosti vulkani-

zátu, například modul elasticity je proti nenaplněným vulkanizátům desetinásobně vyšší. Zvětšuje se i odolnost proti otěru. Dnes se plniva rozdělují i moderněji a to podle velikost částic, velikost povrchu plniva, tvar částic nebo na velikost povrchové aktivity. [6, 8]

4.3.6 Antidegradanty, antioxidanty a antiozonanty

Zabraňují předčasnému stárnutí pryže vlivem působení kyslíku, ozónu, světla, dynamického namáhání. Nejpoužívanější jsou: 6PPD, 77PD, DTPD, TMQ a vosky. [6, 8]

4.3.7 Regenerát

Regenerát získáváme pomocí regenerace odpadní gumy, především použitých autoplášťů, duší a výrobků z technické pryže. Pro přípravu gumy je regenerát stále výhodnou surovinou, jeho vlastností lze využít pro zlevnění nebo v určitých případech pro zlepšení některých technologických vlastností směsí. [6, 8]

Regenerace je technologický postup, při kterém se vulkanizovaný pryžový odpad působením mechanické nebo tepelné energie převádí do plastického stavu. Tento materiál můžeme znova aktivovat, míchat, zpracovávat a vulkanizovat. Podstatou je degradovat vazby vulkanizátu. Předpokládáme, že dochází k trhání sítě a ke vzniku částic s menší molekulovou hmotností. Tyto změny lze jen těžko sledovat a popsat, protože nemáme vstupní surovinu chemicky definovanou. Původní struktura polymeru je ve vulkanismu zachována, během vulkanizace je modifikována a v průběhu použití dochází ke změnám oxidací, mechanickou a dynamickou únavu apod. Charakteristika regeneračních reakcí je ovlivňována použitým zařízením a jeho nastavením teploty, přítomností chemických přísad apod. [6, 8]

4.3.8 Zvláštní přísady

Jsou chemikálie, doplňující některé potřebné vlastnosti výsledného výrobku. Mezi tyto přísady řadíme například nadouvadla nebo pigmenty. [6, 8]

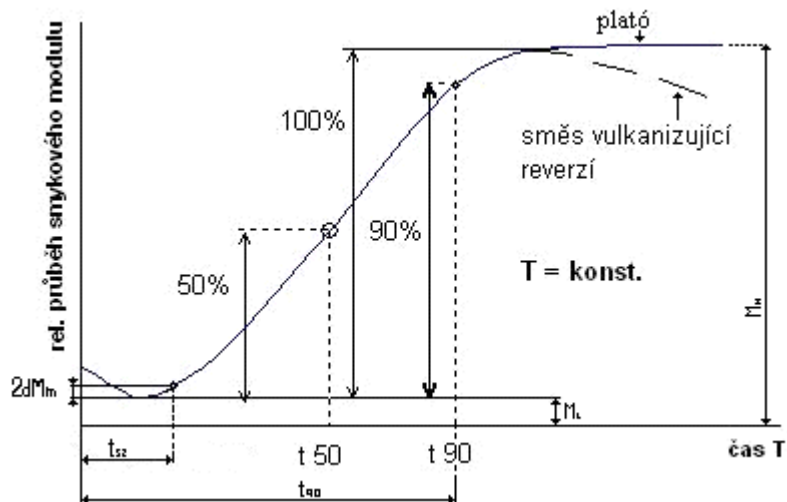
Pigmenty se používají k vybarvení směsí do nejrůznějších odstínů. Z prvopočátku jsme znali pouze minerální pigmenty, které umožňovaly jen omezený rozsah barevných odstínů. Později byly zavedeny organické pigmenty, které byly necitlivé k vulkanizační teplotě a síře. Tímto se množství vybarvení pryže velmi rozšířilo a zvýšila se účinnost vybarvování. Z tohoto důvodu jsou moderní organické pigmenty, které jsou dražší a postupně vytlačují anorganické pigmenty. U bílých nebo světlých se musí použít elastomerů a antioxidantů na světle nebarevných. Na základní pigment využíváme litopon, titanovou bělobu nebo řidčeji

zinkové běloby, která je dražší a obsahuje stopy olova, které způsobuje při vulkanizaci zšednutí. Na pigmenty klademe značné požadavky:

- musí se v kaučuku dobře dispergovat,
- nesmějí se rozpouštět,
- musí snášet vulkanizační teplotu v přítomnosti síry a běžných přísad kaučukových směsí,
- nesmějí měnit odstín účinkem přímé páry,
- nesmějí ovlivňovat průběh vulkanizace,
- nesmějí nepříznivě ovlivňovat fyzikální vlastnosti a stárnutí pryže,
- musí být stále na světle a odolávat povětrnostním vlivům. [6, 8]

5 VULKANIZACE

Proces, během kterého vzniknou v kaučukové směsi pevné chemické vazby za pomoci vulkanizačních činidel. Nejčastější vulkanizační činidlo je síra. Optimální hustota sítě je závislá na působení času a teploty na elastomerní směs. Působení těchto hodnot se vyjadřuje teplotním koeficientem. Tento koeficient udává vzrůst rychlosti vulkanizace při zvyšování teploty o 10 °C. Teplota je volena cca 140 - 200 °C při čemž platí: čím vyšší vulkanizační teplota, tím kratší vulkanizační čas. Pro kvalitu je velmi důležitý i tlak vulkanizace. [6]



Obrázek 6 Vulkanizační křivka [6]

Pro přesun tepla mezi zdrojem a elastomerní směsí se nejčastěji využívá kovových forem, které jsou nejúčinnější v nasycené páře pro tuto funkci. Horší formou je použití pomocí horkého vzduchu nebo ohřevem v objemu. Používáme dva způsoby vulkanizace. První způsob je využití kontinuální ve vulkanizačních tunelech jako např. solné lázně nebo horkovzdušné tunely. Druhý způsob je využití diskontinuální vulkanizace ve formách, za pomoci páry, horké vody, bubnových lisech nebo horkého vzduchu. [6]

5.1 Výroba pláštů v lisech

Výroba pneumatik se do požadovaného tvaru dostává pomocí lisování a vulkanizace za působení určité teploty, tlaku a času. Začátečním procesem je nástup lisovacího tlaku a prohřev surového pláště. Působením tlaku se vyplní prostor formy. Postupně se zvyšuje

teplota až na teplotu vulkanizace. Na tento tlak a teplotu se použije vulkanizační lis, viz obrázek 7. Vulkanizační lisy se dělí dle vyvozené síly na hydraulické a mechanické. K ohřevu pláště se využívá kovová forma, většinou z nástrojové oceli. Druhou variantou je ohřev nepřímo přes kovovou desku ohřívající formu. Za topná média se využívá nejčastěji pára nebo voda. Plášť je duté těleso a k formě je přitlačován pomocí elastické membrány, která současně zajišťuje vnitřní ohřev pláště. Proces je automatizován pro větší produkci výrobků. [6]



Obrázek 7 Vulkanizační lis na pláště pneumatik [25]

6 ZNEČIŠTĚNÍ FOREM Z NÁSTROJOVÝCH OCELÍ

U vulkanizace kaučukových směsí ve formách dochází k znečištění vnitřního povrchu (dutin), které má negativní účinky. Zvyšuje se riziko výroby nekvalitních výrobků, především negativně ovlivňuje vzhled a tvarovou přesnost výrobku, dále znepříjemňuje vyjímání vylisků z formy. Tento fakt nás stojí zdržení výroby v podobě čištění forem, tímto se zvyšují výrobní náklady a celková cena za daný výrobek. Čištění forem představuje riziko poškození formy, která je finančně velmi nákladná na výrobu. Proto znečištění forem hodnotíme jako velmi závažný problém ve výrobním procesu, který nelze podceňovat. Ekonomické ztráty způsobené poškozením formy by mohly mít fatální následky pro celou výrobu daného produktu. [21]

6.1 Podstata znečištění forem

Znečišťování forem způsobuje difundování složek kaučukové směsi, ke kterému dochází především zejména vlivem teploty. Difundované části kaučukové směsi ulpívají v dutině formy a postupně se v ní usazují. Znečištění také způsobuje účinek složek směsí, tak i degradace separačních činidel. Elastomery podléhají reverzi nebo oxidaci. Důsledkem reverze je tvorba lepivých zbytků a důsledek oxidace je v podobě tvorby houževnatého filmu, který se přichytává pevně k povrchu formy. [21]

Znečištění forem se rozlišuje podle intenzity znečištění:

- pouhé ztmavnutí vnitřního povrchu formy nebo usazování znečišťujícího materiálu (části směsi) na celém povrchu formy,
- šupinovité nánosy způsobující nejprve vzhledové a později i rozměrové vady vulkanizovaného výrobku.

Faktory ovlivňující znečištění forem:

- | | |
|---|--|
| a) kaučuková směs | - kaučuk, plniva, změkčovadla, vulkanizační činidla... |
| b) vulkanizační forma | - geometrie: především vtokových kanálek, materiál, tvrdost a drsnost vnitřního povrchu, stupeň oxidace kovového povrchu |
| c) separační činidla k vyjímání vylisku z formy | - typ, množství |

- d) vulkanizační podmínky - především vulkanizační teplota
- e) pracovní prostředí - vlhkost vzduchu a přítomnost kyslíku
- f) technologie výroby - tlakové lisování, vstřikování
- g) počet již provedených cyklů.

Další významnou roli hrají tepelné a reologické podmínky při plnění formy kaučukovou směsí a také podmínky na čele toku taveniny, které jsou určeny geometrií formy.

Usazeniny ve formě jsou vrstvou materiálu, která se usazuje na vnitřním povrchu formy. Skládá se ze zbytků lisované kaučukové směsi. Přesné složení usazenin závisí na elastomeru a na jednotlivých složkách směsi. Toto složení má velký vliv na adhezi pryže (kaučuku) k formě. Usazeniny obvykle obsahují nízkomolekulární kaučuky, anorganické přísady, organické přísady, rez, povrchově aktivní činidla, síťovací činidla, separační činidlo, jako např. slída. Identifikace jednotlivých vrstev se provádí pomocí infračervené spektrografie. [21]

6.1.1 Reakce styku kovu a organických látek

Rozhraní mezi kovem a organickým materiálem úzce souvisí s adhezí, mazáním, otěrem a separačními vlastnostmi. V případě kovové formy se téměř vždy vyskytují oleje (řezné nebo protikorozní). Vliv přítomných polárních skupin, zapříčiní absorbování polární sloučeniny na povrchu formy. Ze zkušenosti gumárenských podniků víme, že při peroxidické vulkanizaci za použití nových forem má výlisek velmi často lepkavý povrch. Tento jev přičítáme rozkladu peroxidu na povrchu pryže oxidem železa přítomným na povrchu formy. Povrch výlisku zůstane nezvulkanizován a stane se lepkavým. Vlivem lepkavosti ulpí část směsi na povrchu formy. V podstatě platí pravidlo, že pokud se objeví i malé usazeniny, další znečištění formy pokračuje velmi rychle. [21]

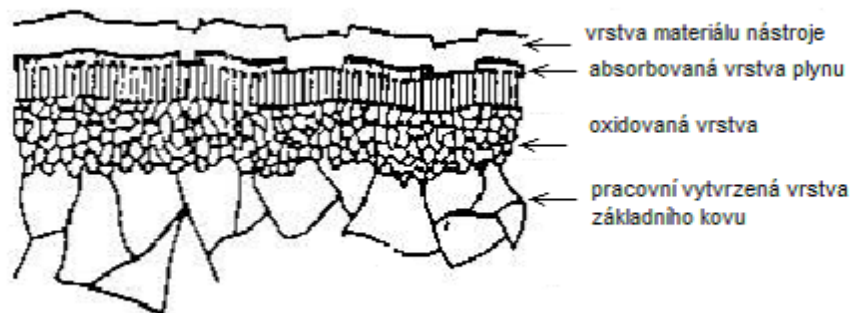
6.2 Vliv materiálu formy a jeho úpravy na znečištění forem

Znečištění (zanášení) formy urychlí složitý tvar formy, druh materiálu použitý na zhotovení formy, drsnost a celková úprava povrchu formy.

Povrch formy:

Povrch formy je zpravidla z důvodu opracování zakalený, tento materiál je dále pokryt tenkým filmem oxidu. Mezi vrstvou oxidu a znečišťující usazeninou se nachází obvykle

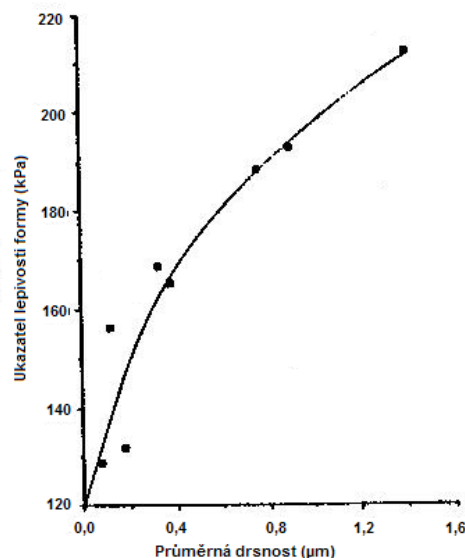
neurčitá vrstva absorbovaného plynu. Dále kovové formy je nutné opatřit vrstvou kovu, který lépe odolává chemickým vlivům, např. korozi. Neintegruje se s lisovaným materiálem, odolává mechanickému opotřebení a pomáhá dodat kvalitě povrchu (lesk, separační vlastnosti atd.)



Obrázek 8 Struktura povrchu kovové formy [21]

Drsnost a tvrdost formy:

Adheze (přilnavost) pryže (materiálu) k formě se zvyšuje v závislosti na drsnosti povrchu, viz obrázek 9. Dalším faktorem adheze pryže je tvrdost formy, čím více je forma tvrdší, tím se adheze snižuje, což znamená menší lepivost pryže k formě. [21]



Obrázek 9 Lepivost pryže v závislosti na drsnosti formy [21]

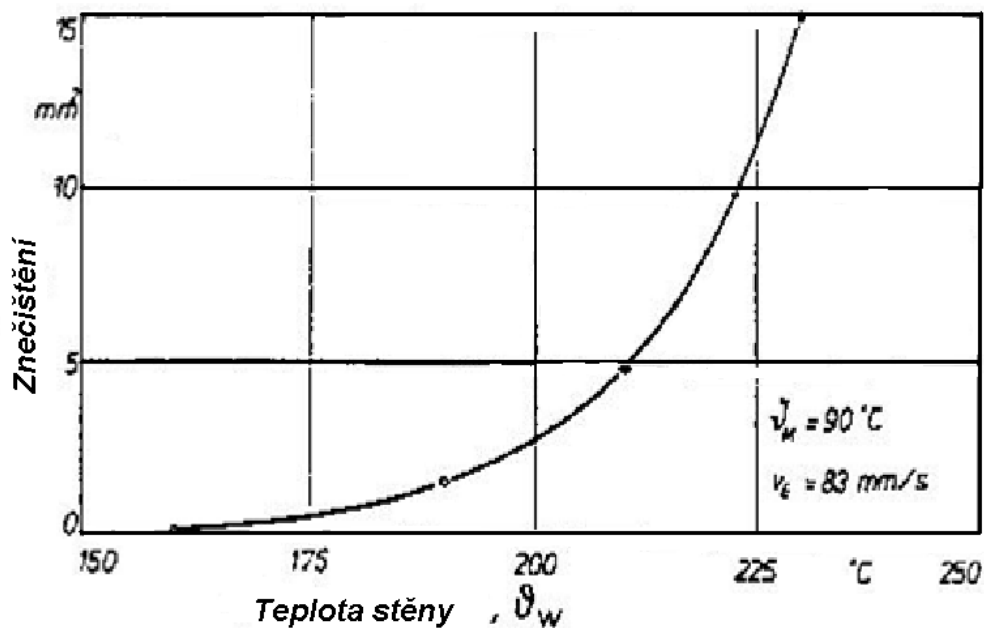
Po očištění forem pomocí otryskávání se nám forma zdrsní, a proto se zhorší i separační vlastnosti formy. Zhoršení je nežádoucí pro přilnavost pryže k povrchu a následného znečištění. Proto čím kvalitnější je povrchová úprava, tím snazší je vyjímání vylisku z formy a tím méně se forma znečistí a méně potřebuje očistit. [21]

Forma	Povrch formy		
	Nebroušený	Broušený	Zrcadlově lesklý
Nepokovená	špatné	dobré	velmi dobré
Pochromovaná	-	-	velmi dobré

Tabulka 8 Separační vlastnosti pryže v závislosti na povrchové úpravě formy [21]

6.3 Vliv technologie a teploty zpracování na znečištění forem

Rychlost a míra znečištění forem závisí ve velké míře i na vulkanizační teplotě. Obecně je známo, že čím vyšší je vulkanizační teplota, tím výraznější a rychlejší je znečištění forem. V dané literatuře se uvádí, že při teplotách kolem 170°C - 190°C se míra znečištění zvyšuje až na trojnásobek. Při konstantní teplotě se míra znečištění zvyšuje tehdy, jestliže poklesne stupeň vulkanizace. [21]



Obrázek 10 Závislost znečišťování na teplotě stěny formy [21]

Dalším problémem je počet vulkanizačních cyklů. S rostoucím počtem cyklů se zvětšuje množství znečišťujících usazenin, a to především v užších částech formy, a proto se vyjímání výlisků stává, mnohem obtížnějším. Snaha výrobců, především u vstřikování, je zkrátit vulkanizační dobu na minimum a zvýšit tak produktivitu výroby. Používají se vyšší teploty a menší vulkanizační doby. Vlivem těchto vysokých vstřikovacích teplot dochází k relativně velkému a rychlému znečišťování forem. [21]

6.4 Vliv kaučukové směsi na znečištění formy

6.4.1 Vliv polymeru

Výlisky ze syntetického kaučuku se separují od formy mnohem obtížněji, než přírodní kaučuk a způsobují značné znečištění formy. Kaučuky podléhají při vulkanizaci reverzi, která činí materiál lepivým a způsobuje zůstatek kaučukové směsi ve formě. Ke snížení ulpívání houževnatého filmu, který se tvoří oxidací, se doporučuje přidat do směsi (na bázi BR nebo SBR) přírodní kaučuk. U chloroprenového kaučuku se problém řeší přidavkem hořčíku. Formy jsou značně znečišťovány kaučuky na bázi halogenů (chloroprenový kaučuk, fluorkaučuk a další). [21]

Nejlepší separační vlastnosti má silikonový kaučuk vzhledem k vlastnostem silikonu. Separace těchto výrobků nečiní žádné potíže, a proto nevznikají žádné problémy v oblasti znečišťování forem. V posledních době se začal používat silikonový kaučuk pro tvarově náročné dílce a v důsledku tvarové složitosti forem se začaly formy také znečišťovat.

6.4.2 Vliv plniva

Vysoce znečišťující plniva jsou například saze. Minerální plniva (oxid křemičitý a uhlíkatý vápenatý) znečišťují také formy, ale ne v takové míře, jako saze. Plnivo snižuje účinnost vulkanizačního systému, což může vést k podvulkanizaci pryže. Takto nedostatečně zvulkanizovaná pryž se velmi špatně vyjímá z formy a zanechává nežádoucí nečistoty. Typické plniva zpomalující vulkanizaci jsou například světlá plniva a tvrdý kaolin. [21]

6.4.3 Vliv vulkanizačního činidla

Znečištění forem způsobuje také malé množství vulkanizačních činidel přítomné v kaučukové směsi. Síťová hustota je potom příliš nízká, pryžový výrobek je podvulkanizován a z vulkanizační formy se špatně vyjímá. Použití většího množství vulkanizačních činidel je výhodné z pohledu síťové hustoty a snížení adheze vulkanizátu k formě. Stupeň znečištění se sníží, ale také poklesne strukturní pevnost a tažnost, což znamená, že při vyjímání z formy se mohou části výlisku odtrhnout. [21]

6.5 Možnosti snížení znečištění forem

Tvorbu usazenin ve formě lze snížit hned několika způsoby:

- a) Snížení pomocí vhodné konstrukce formy

- b) Snížení pomocí úpravy technologických parametrů
- c) Snížení pomocí chemické úpravy
- d) Snížení pomocí separačních činidel (vnitřních, vnějších)
- e) Snížení pomocí aplikaci separačních činidel [21, 23]

a) Snížení pomocí vhodné konstrukce formy:

V případech znečišťování formy v místě soutoku kaučukové směsi nebo v místě rozšíření průřezu formy, lze snížit znečištění pomocí změny polohy ústí vtoku. Takzvaná „mrtvá“ místa v kritických částech dané formy, lze vyloučit již v konstrukční fázi formy. Velikost struktury vedoucí k narušování povrchu vylisku a ulpívání jeho částí ve formě, byla ve značné míře vyloučena působením smykových sil. V případech, kde soutoku taveniny bez působení smykových sil se nelze vyhnout, musíme konstruovat tak, aby k soutoku taveniny došlo v méně kritických místech vylisku. Toho dosáhneme změnou umístění vtokového ústí a menšími korekcemi geometrie formy. [21, 23]

b) Snížení pomocí úpravy technologických parametrů:

Je dán jasný vztah mezi vznikem (růstem) usazenin a parametry, jako teplota formy a rychlost vstřikování. Stupeň znečištění se redukuje nejčastěji snížením rychlosti vstřikování, protože teplotu nelze z ekonomických důvodů příliš snížit. Při snižování rychlosti musíme dát pozor na předčasnou vulkanizaci kaučukové taveniny. [21, 23]

c) Snížení pomocí chemické úpravy

Snížit znečištění forem můžeme pomocí pochromování povrchu formy, který je ve styku s kaučukovou směsí. Nečistoty zůstávající ve formě je nejlépe odstranit co nejdříve, abychom nepoškodily povrch formy. [21, 23]

d) Snížení pomocí separačních činidel:

Separční činidla pomáhají oddělit od sebe dvě různé fáze tvořené formou a vyliskem. Dělí se na vnitřní (přidané do kaučukových směsí - maziva) a vnější (aplikované na vnitřním povrchu formy). Hlavním principem je snížení adheze a tření mezi formou a kaučukovou směsí (vyliskem) před vulkanizací a po ní. Častěji se k snížení lepivosti a následného znečištění formy používají vnější separační činidla. [21, 23]

7 ČIŠTĚNÍ FOREM

Využitelných je celá řada metod čištění znečištěných forem. Rozdělujeme je podle podstaty způsobu čištění na metody mechanické, chemické a ostatní. K mechanickým metodám řadíme otryskávání, čištění ocelovým kartáčem nebo oškrabávání jiným vhodným nástrojem. Chemické metody spočívají v použití různých chemických činidel (čisticích prostředků). Chemická činidla jsou kyseliny nebo zásady. Mezi ostatní způsoby zařazujeme nejčastěji čištění pomocí působení tepla, ultrazvuku, elektrolýzy, páry a řadu čisticích směsí. Dnešním trendem je kombinace mechanických a chemických postupů. [21, 23]

Při rozhodování, kterou z metod čištění použít, musíme brát v potaz určité kritéria, jako například:

- materiál formy
- druh a stupeň znečištění
- stav povrchu formy
- parametry, za kterých se forma využívá
- časová náročnost (čištění)
- náklady na čisticí zařízení
- potřebný stupeň čistoty po čištění formy aj. [21, 23]

7.1 Mechanické čištění forem

Řadíme je mezi první metody čištění forem. Spočívaly v použití nejrůznějších nástrojů, jako například kartáčů, škrabek a různých brusných nástrojů, pomocí kterých se znečištění mechanicky odstraňovalo. Dalším mechanickým způsobem čištění forem je otryskávání usazenin. Tento způsob je méně pracnou metodou odstraňování usazenin. V praxi se používá i na odstraňování například rzi z hutního materiálu (plechů, L-profilů, euronosičů atd.). Tryskání rozdělujeme na „tlakovzdušné“ a tryskání pomocí „metání“. Tryskání „tlakovzdušné“ je tryskání abrazivního materiálu pod tlakem na daný povrch, který chceme očistit. Jiný princip je u tryskání pomocí „metání“, kdy je abrazivo vrháno lopatkami metalických kol v uzavřené kabině (v tryskacím stroji s metalickými koly). [21, 23]



Obrázek 11 Tryskací stroj s metacími koly [24]

7.2 Chemické čištění forem

Chemické metody se zakládají na použití chemických činidel. Nevýhodou u tohoto způsobu je nutnost demontovat formu, aby se chemický (čistící) prostředek dostal do všech znečištěných míst. Prakticky vždy je zapotřebí, aby nečistoty ve formě nasákly dostatečně chemické činidlo, které vyžaduje působení činidla na formu po určitou dobu (až několik hodin). Po této době změkklé usazeniny musíme mechanicky odstranit, například broušením. Při práci s těmito činidly musí být pracovníci řádně vyškoleni a v některých zemích je nutné získat pro práci s těmito látkami povolení, zejména je-li jejich použití spojeno s ekologickými problémy (nutnost ekologické likvidace). [21, 23]

Při použití chemického čištění znečištěných forem, musíme přihlížet k čtyřem základním faktorům:

- povrchové úpravě kovu, z něhož je forma vyrobena
- znečišťujícímu materiálu
- povaze chemického čistícího média
- požadavkům na čištění [21, 23]

U použití chemického způsobu čištění musí činidlo působit na styku povrchu formy a znečišťujícího materiálu a musí nečistotu s povrchu formy rozpustit nebo dispergovat. [21, 23]

Posuzování účinnosti chemického čisticího činidla	
a)	rozpouštěcí schopnost
b)	povrchová aktivita
c)	chemická reaktivita

Tabulka 9 Posuzování účinnosti chemického čisticího činidla [23]

7.3 Ostatní metody čištění forem

Mezi ostatní metody čištění znečištěných forem řadíme například tepelné způsoby čištění, čištění pomocí elektrolytu, čištění pomocí laseru aj. [23]

Tepelné metody slouží k odstraňování usazených nečistot a k přípravě čištění forem. Po tepelné přípravě můžeme aplikovat nejrůznější způsoby čištění. Cílem tepelné přípravy na čištění forem je uvést nános usazenin do takového stavu, ve kterém je pak vlastní čištění mnohem snazší. Mezi tyto přípravy řadíme: spalování usazenin ve formě, indukční ohřev, horká solná lázeň, horké fluidní lože aj. [23]

Mezi další způsoby čištění forem můžeme zařadit nedestruktivní metodu čištění, která je založená na elektrolyze a elektroforóze (kombinací chemických a fyzikálních procesů). Tento postup vyžaduje ponoření formy do alkalické lázně a vlivem řízeného elektrického procesu vzniknou mezi nánosem usazenin a povrchem formy malé bublinky plynu, které se zvětšují a nános odlupují. Vzhledem k elektrolytické povaze procesu je třeba zabránit například ztrátě chrómu z forem. [21, 23]

Další velmi moderní čištění forem je čištění povrchu laserem. Laser je vhodnou náhradou metod založených na použití rozpouštědel, mechanických metod, jako je například kartáčování, tryskání atd. Laser nepoškozuje povrch čištěné formy a nepůsobí nepříznivě na životní prostředí (není nutné používat další chemikálie). Tato metoda umožňuje provádět odstranění jen na vybraných místech formy. Již bylo prokázáno, že laserové čištění je velice účinnou metodou při odstraňování povrchu oxidů, polymerů, nátěrů či obecně cizorodých částic. [21, 23]

8 ZHODNOCENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V teoretické části jsme si přiblížily výrobu forem, nástrojové oceli a jejich následné chemicko-tepelné zpracování. Dále je zahrnuta gumárenská výroba, jako skladba kaučukových směsí a popis principu vulkanizace. Z pohledu kontaminace forem je rozebráno zanášení povrchu forem kaučukovými směsí. V poslední části je popsána metoda zkoumání znečištěných forem a jejich následné čištění.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 STANOVENÍ CÍLE PRÁCE

Stanovené cíle práce:

- Budou vyhodnoceny vstupní vlastnosti zkušebních těles a změřená jakost opracované plochy zkušebních těles.
- Budou vyhodnoceny vulkanizační charakteristiky vybrané směsi a procesní parametry lisování.
- Lisování bude monitorováno po 30 a 70 cyklech na zkušebních destičkách.
- Budou vyhodnoceny kaučukové směsi a vulkanizátu metodou FTIR.
- Každý lisovací cyklus bude vyhodnocen metodou FTIR a optickou mikroskopií na zkušebních tělesech.
- V závěru bude shrnuta ekonomická stránka vybraného problému zanášení forem.

10 VYBRANÉ NÁSTROJOVÉ OCELI

Pro vyhodnocení kontaminace nástrojové oceli po vulkanizačních cyklech byly vybrány dva druhy ocelí, které byly v broušeném a nebroušeném stavu. Pro porovnání byly vybrány tři slitiny hliníku a sklo.

První zvolená nástrojová ocel je 1.2714 (ČSN 19 663). Nikl-chrom-molybden-vanadová ocel vhodná pro kalení v oleji nebo v proudu vzduchu s velkou prokalitelností. Nástrojová ocel vykazuje vysokou tvrdost po kalení, dobrou odolnost proti popuštění, dobrou houževnatost a pevnost za tepla. Má dobrou odolnost proti prudkým tepelným změnám. Využívá se pro lisování plastických hmot, dále je vhodná pro tváření za tepla (zápustky, buchary, kovací lisy) a také pro nože u stříhání za studena. Materiálový atest 3.1 tohoto zkušebního materiálu je uveden v přílohách.

Druhá zvolená nástrojová ocel 1.2080 (ČSN 19 436), je vysoce legovaná chromová ocel s velkou prokalitelností ke kalení v oleji. Má vysokou odolnost proti opotřebení, jak kovovými, tak minerálními látkami. Materiál se obtížně brousí, tváří za tepla a je špatně obrobitelný v žíhaném stavu. Uplatňuje se při výrobě malých forem s velkou životností pro tváření plastických a práškových hmot. Dále se využívá jako nástroje pro stříhání za studena, kde se kladou vysoké nároky na životnost a pro jednoduché nástroje.

Chemické složení vybraných nástrojových ocelí											
Značka oceli	Číslo materiálu		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V
X210Cr12 (ČSN 19 436)	1.2080	[%]	1,94	0,23	0,22	0,024	0,007	11,23	-	-	-
55NiCrMoV7 (ČSN 19 663)	1.2714		0,54	0,73	0,21	0,009	0,003	1	1,62	0,42	0,11

Tabulka 10 Chemické složení vybraných nástrojových ocelí dle atestů

Pro porovnání byly vybrány určité druhy hliníkových slitin a čiré sklo. Mezi vybrané slitiny hliníku patří Peraluman 30 (AlMg3), Peraluman 36 (AlMg3Si) a G. Al C210 (AlMg4,5Mn). V tabulce 11 je uvedeno chemické složení slitin hliníku.

Chemické složení slitin hliníku								
Obchodní název	Chemické značení	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Ostatní
Peraluman 30	AlMg3	0,45	0,15	0,02	0,01 - 0,4	0,1	0,01 - 0,15	Be
Peraluman 36	AlMg3Si	0,9 - 1,3	0,15	0,02	0,01 - 0,4	0,1	0,01 - 0,15	Be
G. Al C210	AlMg4,5Mn	0,4	0,4	0,1	0,5 - 1	0,1	0,15	Be

Tabulka 11 Chemické složení vybraných slitin hliníku [13]

10.1 Jakost ploch zkušebních těles

Na zkušebních tělesech byla změřena drsnost povrchu opracovaných ploch. Některé plochy byly broušeny. Měření se provádělo měřicím dotykovým přístrojem Mitutoyo SJ-301 (Obrázek 12). Zařízení poskytla fakulta technologická na UTB ve Zlíně. Splňuje standarty ISO, DIN, ANSI a JIS. Měřilo se pomocí dotykového snímacího hrotu a následně zpracovávalo strukturu měřeného povrchu dle normy ČSN EN ISO 4287.

V Tabulce 12 jsou uvedeny jakosti povrchu zkušebních těles. Udána je jakost obrobené plochy Ra. Tedy průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu, která se také nazývá jako „střední aritmetická úchylka“. V normě má definici: aritmetický průměr absolutních hodnot souřadnic Y (x) v rozsahu základní délky. [13]



Obrázek 12 Mitutoyo SJ-301 [8]

Jakost povrchu na měřených tělesech							
Materiál	Poznámka	Označení	Jakost obrobené plochy Ra [μm]			x	s
1.2714 (ČSN 19 663)	broušeno	1	0,19	0,16	0,34	0,23	0,10
1.2714 (ČSN 19 663)	nebroušeno	1*	0,77	0,6	1,11	0,83	0,26
1.2080 (ČSN 19 436)	nebroušeno	2	0,81	1,47	1,43	1,24	0,37
1.2080 (ČSN 19 436)	broušeno	2*	0,27	0,27	0,23	0,26	0,02
PERALUMAN 30	bez úprav	B1-PE30	1,23	1,42	1,14	1,26	0,14
PERALUMAN 30	bez úprav	B1*	1,42	1,36	1,09	1,29	0,18
PERALUMAN 36	bez úprav	C1	1,63	1,8	1,4	1,61	0,20
G.AIC210	bez úprav	D1	1,21	1,3	1,1	1,20	0,10
Sklo	bez úprav	-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00

Tabulka 12 Jakost povrchu na měřených tělesech

11 LISOVACÍ A VULKANIZAČNÍ PARAMETRY

Lisovaná směs EPDM, byla dodána firmou Hexpol Compounding, s.r.o. a používá se pro výrobu dílů pro automobil. Z důvodů firemního „know how“ uvedu jen příklad složení této směsi v Tabulce 13.

Kaučuk		EPDM terpolymer 100 dsk
Vulkanizační systém	Síra	1,2
	MBT	1,5
	DPTT	2
	ZnO	3
	Stearin	1,5
Ochranný systém	Flectol H	2
Modifikační systém	Saze	až 130
	nebo silika, kaolín, JM vápenec	až 150
Změkčovadla	Parafinický olej	až 100

Tabulka 13 Příklad receptury od firmy firmou Hexpol Compounding, s.r.o.

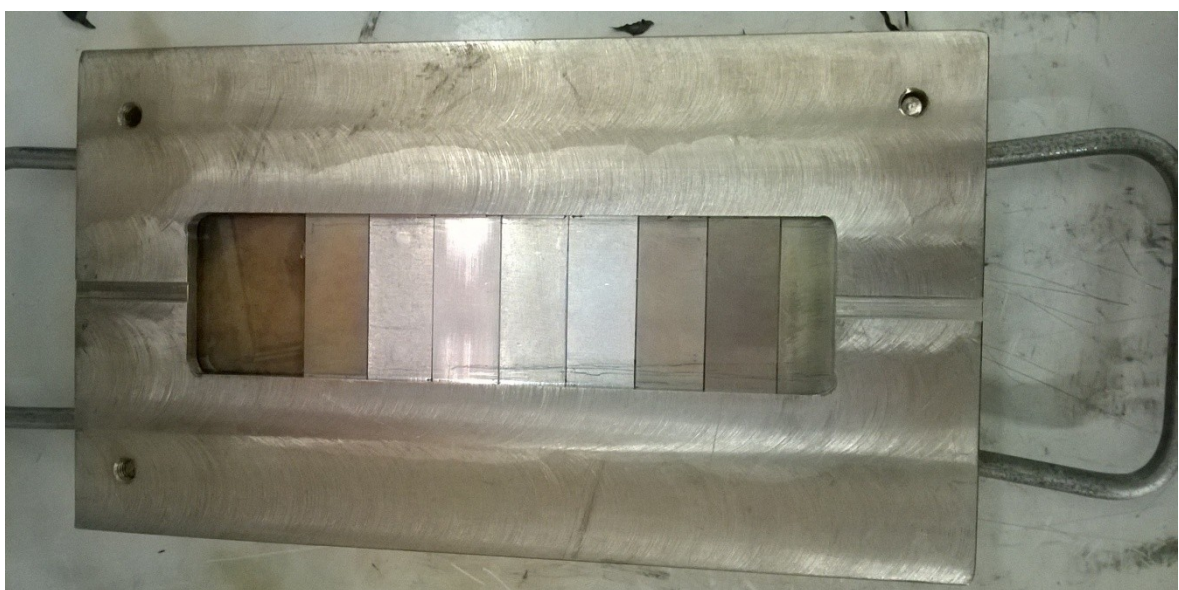
Experimentální část probíhala v prostorách UTB ve Zlíně. V prvním kroku byla nařezána kaučuková směs na odpovídající formát, která se později vložila do lisovací formy. Lisovací forma i se zkušebními tělesy se následně zahřála na odpovídající teplotu (200 °C). Jakmile má forma odpovídající teplotu, vloží se kaučuková směs a lisuje se pod tlakem 100 kN v určitém čase. Prvních 30 lisovacích cyklů probíhalo po 3 minutách při teplotě 200 °C, zbývajících 40 cyklů probíhalo po 4 minutách, taktéž při teplotě 200 °C. Lisování bylo provedeno na laboratorním deskovém lisu LabEcon (obrázek 13).

Procesní parametry vulkanizace		
Čas vulkanizace - 1 - 30 cyklus lisování	3	min
Čas vulkanizace - 31 - 70 cyklus lisování	4	min
Teplota vulkanizace	200	°C
Lisovací tlak	1000	N

Tabulka 14 Procesní parametry vulkanizace



Obrázek 13 Laboratorní deskový lis LabEcon



Obrázek 14 Forma se zkušebními tělesy



Obrázek 15 Forma s kaučukovou směsí připravena k lisování



Obrázek 16 Forma s kaučukovou směsí, po lisovacím cyklu

12 ANALÝZA KONTAMINACE NÁSTROJOVÝCH OCELÍ

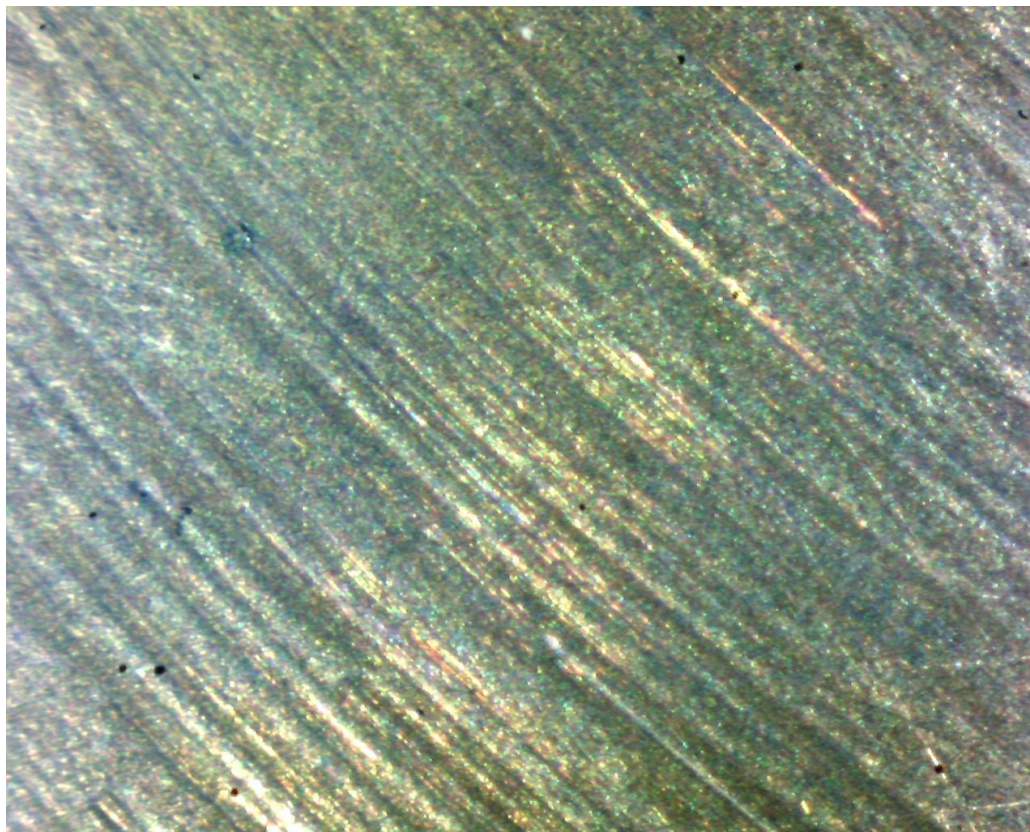
Pro analýzu vybraných druhů zkušebních těles byly metodou FTIR zjištěny spektra zamíchané kaučukové směsi a jejího vulkanizátu. Dále byla provedena po 30 a 70 cyklech optická mikroskopie.

Metodou FTIR byla následně podrobena analýza plochy zkušebních těles z nástrojových ocelí, hliníkových slitin a skla.

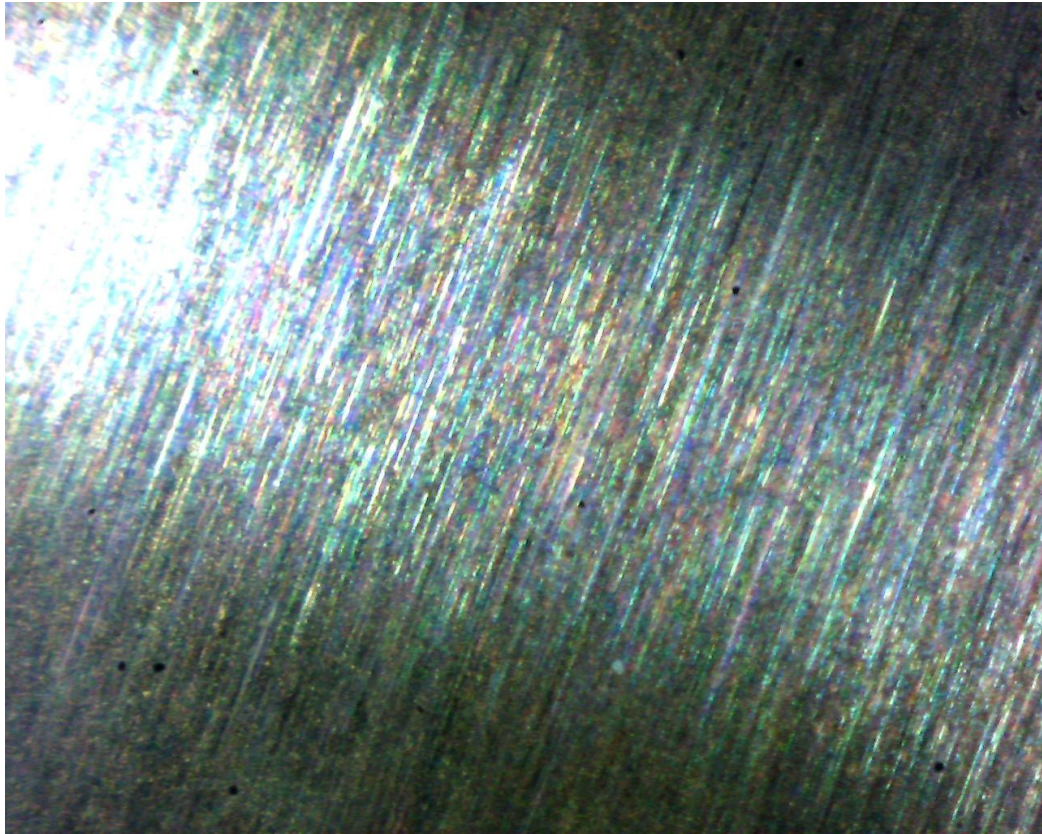
12.1 Optická mikroskopie

Zkušební tělesa z vybraných materiálů byly po 30 a 70 cyklech foceny pod mikroskopem při zvětšení 100x. Všechny fotografie jsou uloženy v příloženém DVD. Vyobrazeny byly materiály z nástrojové oceli 1.2080 (ČSN 19 436) a 1.2714 (ČSN 19 663). Cílem vyhodnocení pomocí optické mikroskopie bylo srovnat míru kontaminace nástrojové oceli v závislosti na počtu cyklů. Ukazuje se, že po 30 cyklech ulpívají velmi malé částičky kaučukové směsi, které se následně po 70 cyklech zvětšují.

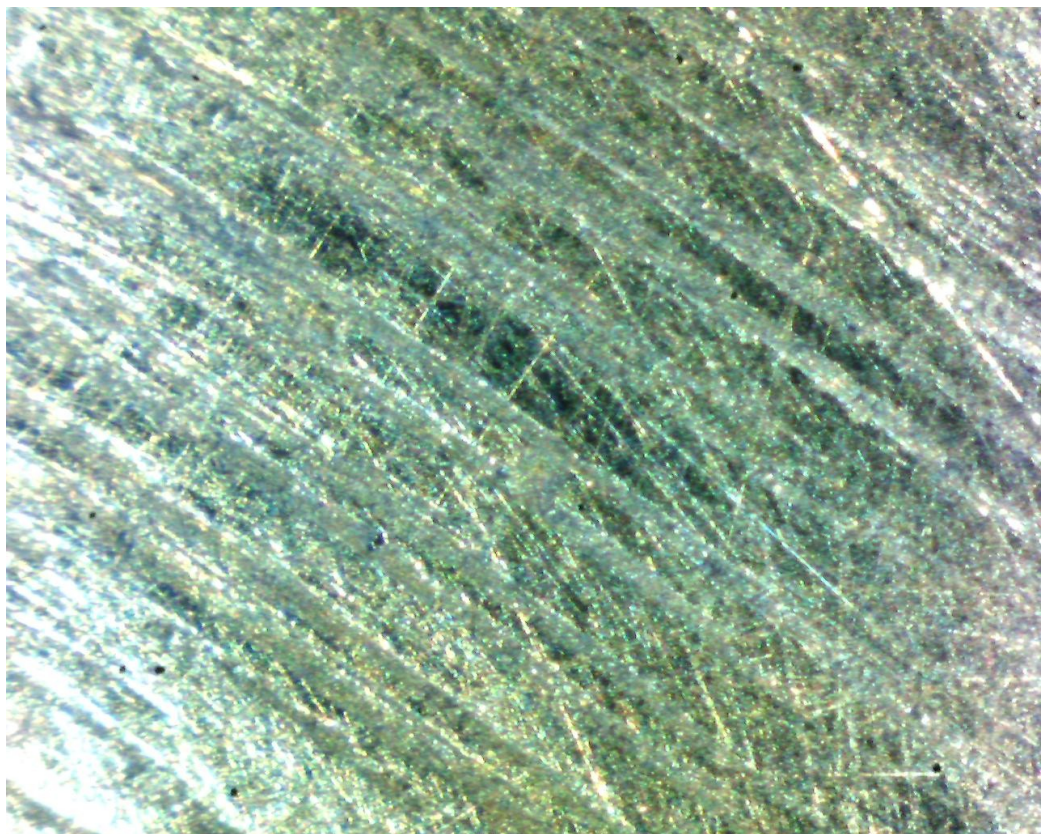
12.1.1 Po 30 cyklech



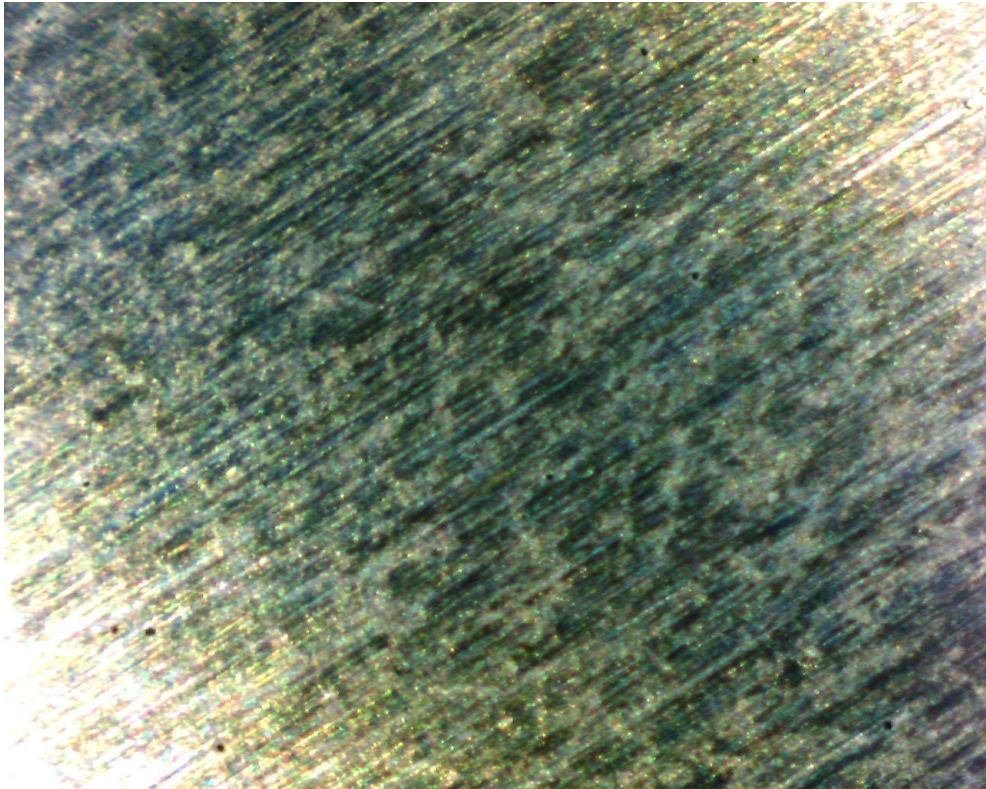
Obrázek 17 Nástrojová ocel 1.2080, ZOOM 100x, po 30 cyklech



Obrázek 18 Nástrojová ocel 1.2080, broušeno, ZOOM 100x, po 30 cyklech

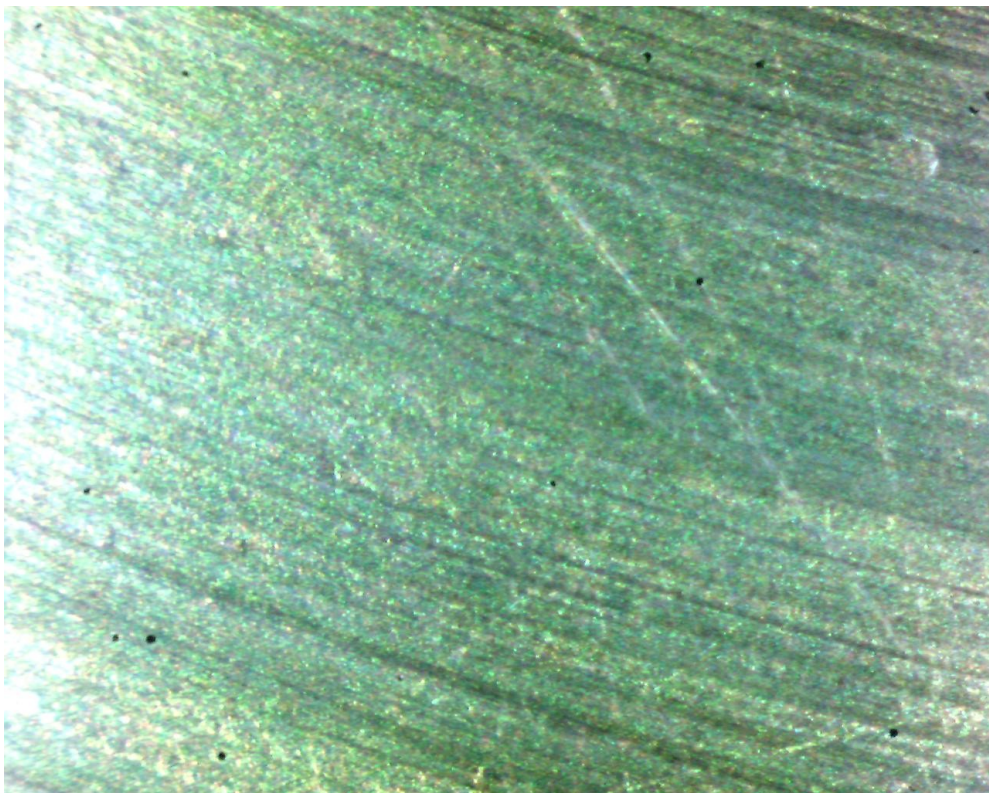


Obrázek 19 Nástrojová ocel 1.2714, ZOOM 100x, po 30 cyklech

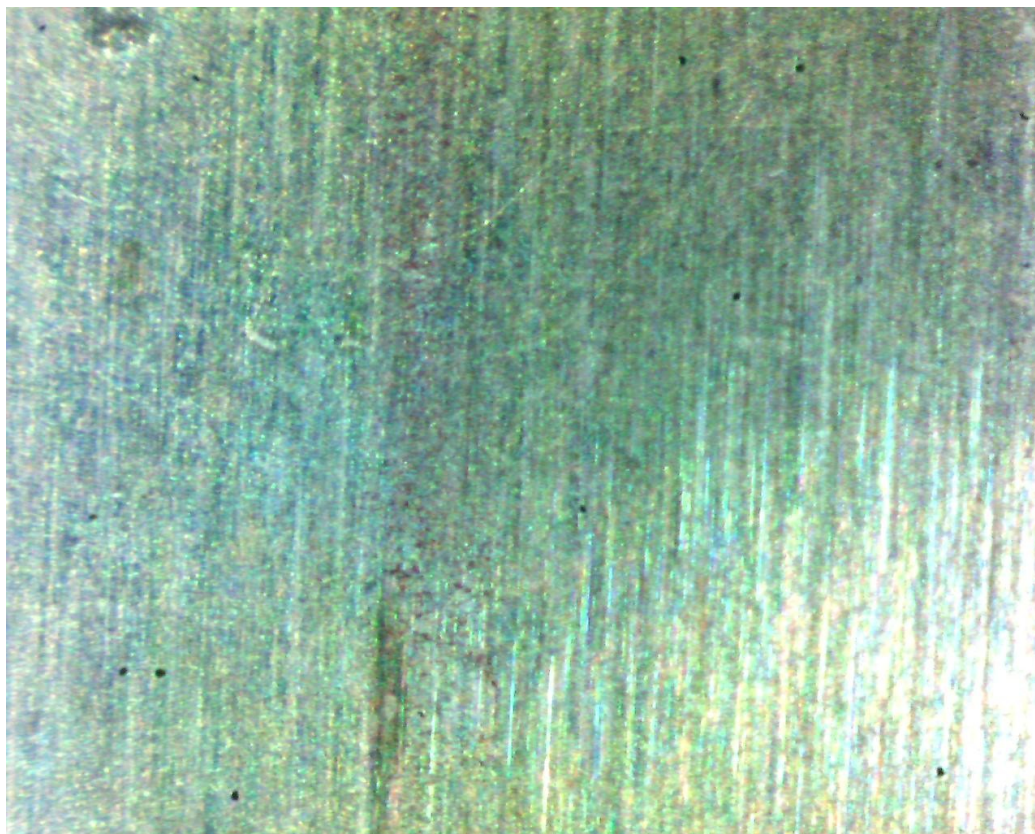


Obrázek 20 Nástrojová ocel 1.2714, broušeno, ZOOM 100x, po 30 cyklech

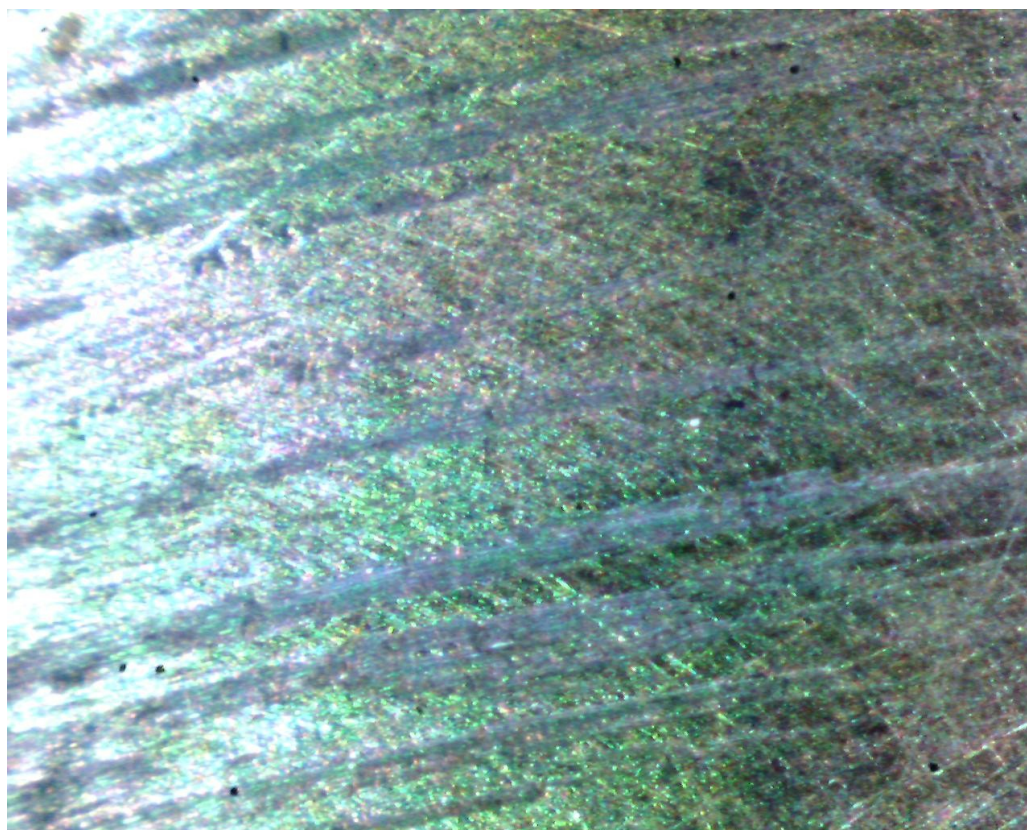
12.1.2 Po 70 cyklech



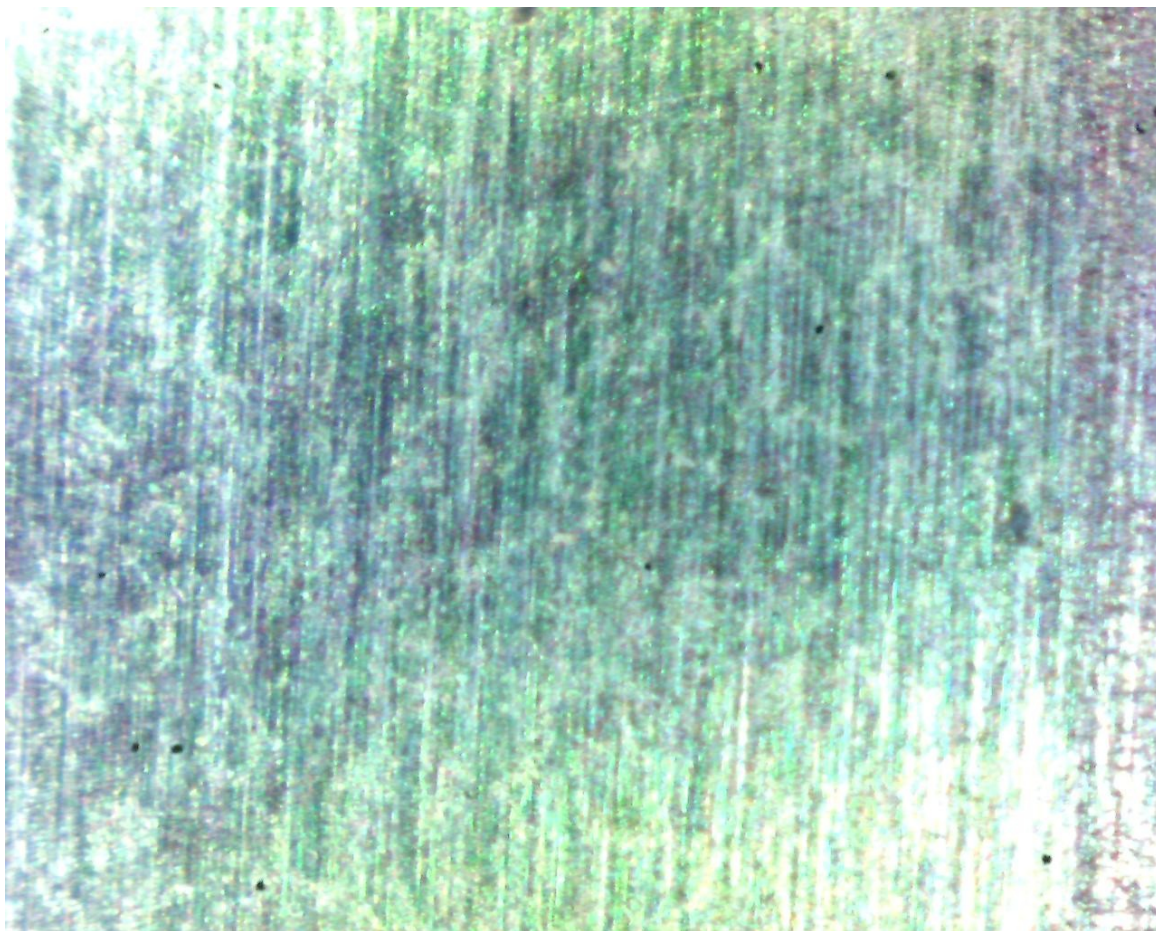
Obrázek 21 Nástrojová ocel 1.2080, ZOOM 100x, po 70 cyklech



Obrázek 22 Nástrojová ocel 1.2080, broušeno, ZOOM 100x, po 70 cyklech



Obrázek 23 Nástrojová ocel 1.2714, ZOOM 100x, po 70 cyklech



Obrázek 24 Nástrojová ocel 1.2714, broušeno, ZOOM 100x, po 70 cyklech

12.2 Použitá metoda zkoumání FTIR

Pro složitost vyhodnocení kontaminovaného povrchu je nutné zvolit optimální metodu pro celkové vyhodnocení. Mezi nejvhodnější varianty vyhodnocení můžeme zařadit například metodu rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) nebo infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR). Metody řadíme do nedestruktivních analytických metod. Pro mou práci byla po konzultaci s vedoucím práce vybrána metoda FTIR.

Metoda se zakládá na absorpci infračerveného záření, které dopadá a prochází zkoumaným vzorkem. Při průchodu dojde ke změně energetického stavu molekuly. To závisí na změně dipólového momentu molekuly. FTIR je vhodnou metodou pro identifikaci a strukturní charakteristiku organických sloučenin nebo anorganických látek. Měříme pohlcení infračerveného záření zkoumaným materiálem o různých vlnových délkách 800 nm – 0,5 mm. V infračervené spektroskopii se více uplatňuje jednotka vlnočet (vlnočet u infračerveného záření $12\,500$ až 20 cm^{-1}). [28, 29]

Dle konvencí se infračervená spektroskopie dělí vlnovými délkami:

- FIR (10 – 200 cm^{-1})
- MIR (200 – 4000 cm^{-1})
- NIR (4 000 - 13 000 cm^{-1})

Infračervená spektrometrie byla rozšířena v 80. letech 20. století, využívají Fourierovu transformaci. Princip práce těchto spektrometrů je na interferenci spektra. Fourierova transformace je matematická metoda, po které dostaneme klasický spektrální záznam. [28, 29]

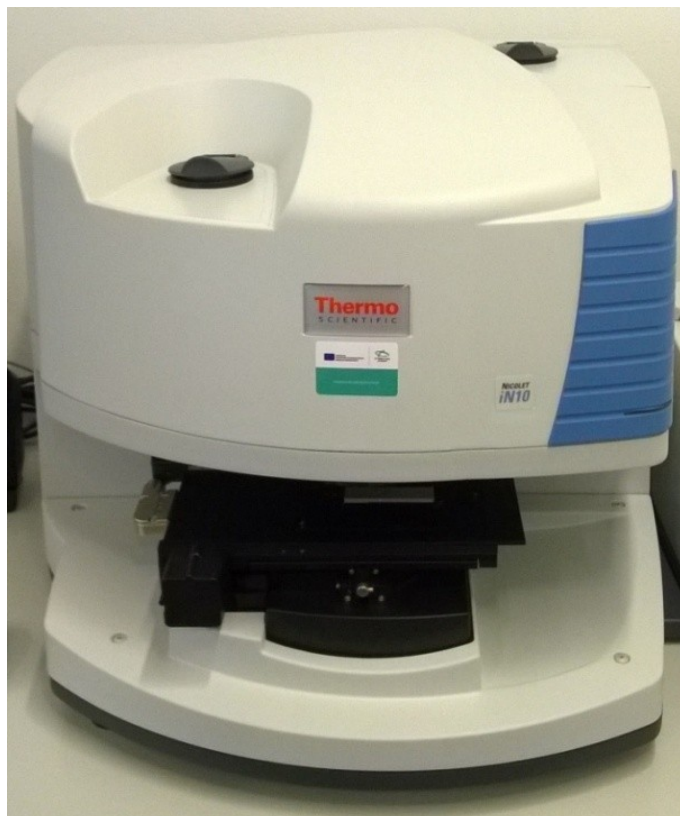
Analýza FTIR byla provedena paní Ing. Barborou Hanulíkovou na infračerveném mikroskopu Nicolet iN10 v laboratořích centra polymerních systémů UTB ve Zlíně. Analýza spektra byla vyhodnocena řídicím programem Omnic Picta. Parametry měření jsou uvedeny v Tabulce 16.

Parametry infračerveného mikroskopu Nicolet iN10	
Spektrální rozsah:	7800 - 720 cm^{-1}
Rychlost měření:	150 spekter za vteřinu
Mapování:	1,2 x 1,2 mm = 20 vteřin
Chlazení MCT-A detektoru dusíkem:	16-ti hodinová výdrž

Tabulka 15 Parametry infračerveného mikroskopu Nicolet iN10 [31]

Parametry měření	
Rozsah spekter	4000 - 600 cm^{-1}
Rozlišení	8 cm^{-1}
Počet skenů	256 skenů
Typ detektoru (kov)	MCT - chlazený dusík
Typ detektoru (sklo)	Germániový krystal
Měřena	Reflexe

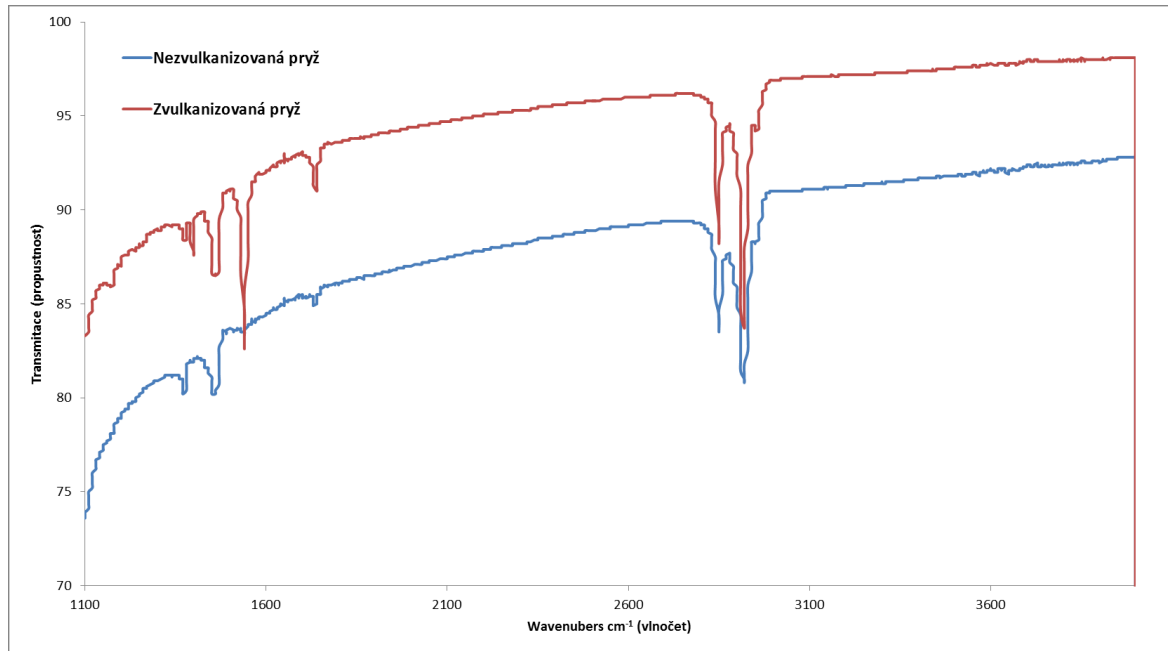
Tabulka 16 Parametry samotného měření



Obrázek 25 Infračervený mikroskop Nicolet iN10 [31]

12.2.1 Výsledky analýzy kaučukové směsi

Zkoumaná byla kaučuková směs EPDM. Kaučuková směs byla analyzovaná před vulkanizací, ale i po vulkanizaci. Zbytky z vulkanizované směsi nemají povahu spáleniny, ale velmi pružné hmoty. Podle FTIR spekter, která jsou uvedena v Grafu 1, je zřejmé, že změny nastaly zhruba v oblasti 1300 cm^{-1} a především v oblasti 1600 cm^{-1} . Dále pásy, které jsou společné pro vulkanizovanou i nevulkanizovanou směs, odpovídající vlnočtu $2800 - 2950\text{ cm}^{-1}$ valenčním vibracím alifatickým C-H skupin. Na vlnočtu cca 1700 cm^{-1} , po vulkanizaci pozorujeme C-O valenční vibrace, které řadíme do karbonylové skupiny. Z vulkanizovaná směs EPDM má větší propustnost, než nevulkanizovaná směs, z čehož vyplývá, že z vulkanizovaná směs má menší reflexivitu. Transmittance je u z vulkanizované směsi zhruba o 10 bodů vyšší, než u nevulkanizované směsi.

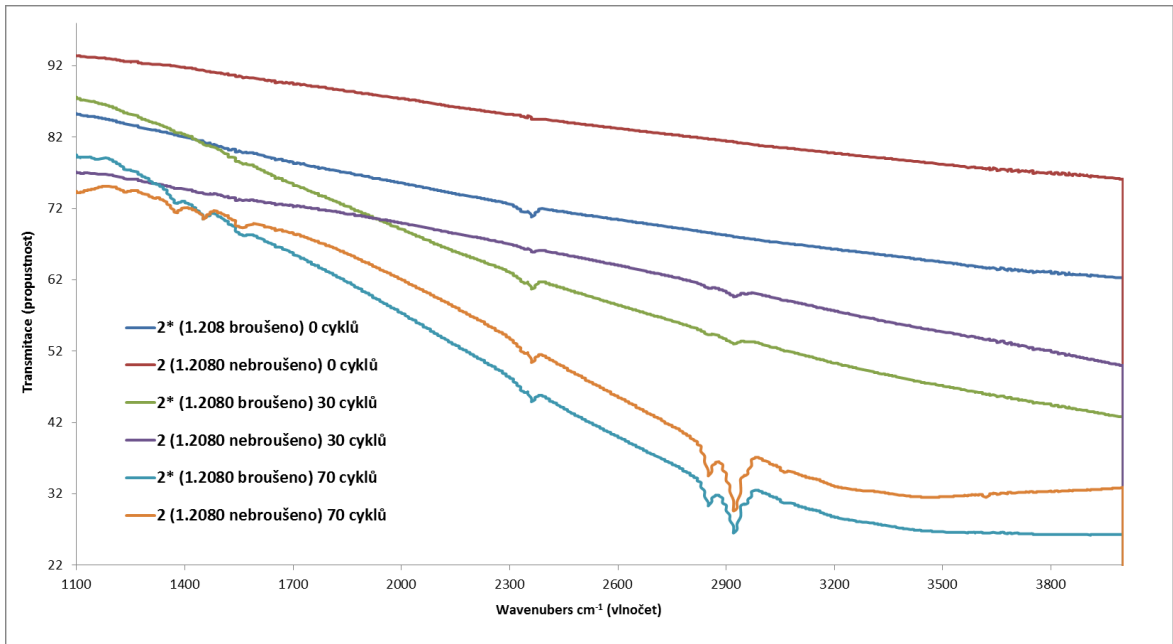


Graf 1 Spektrum nezvulkanizované a zvulkanizované pryže EPDM

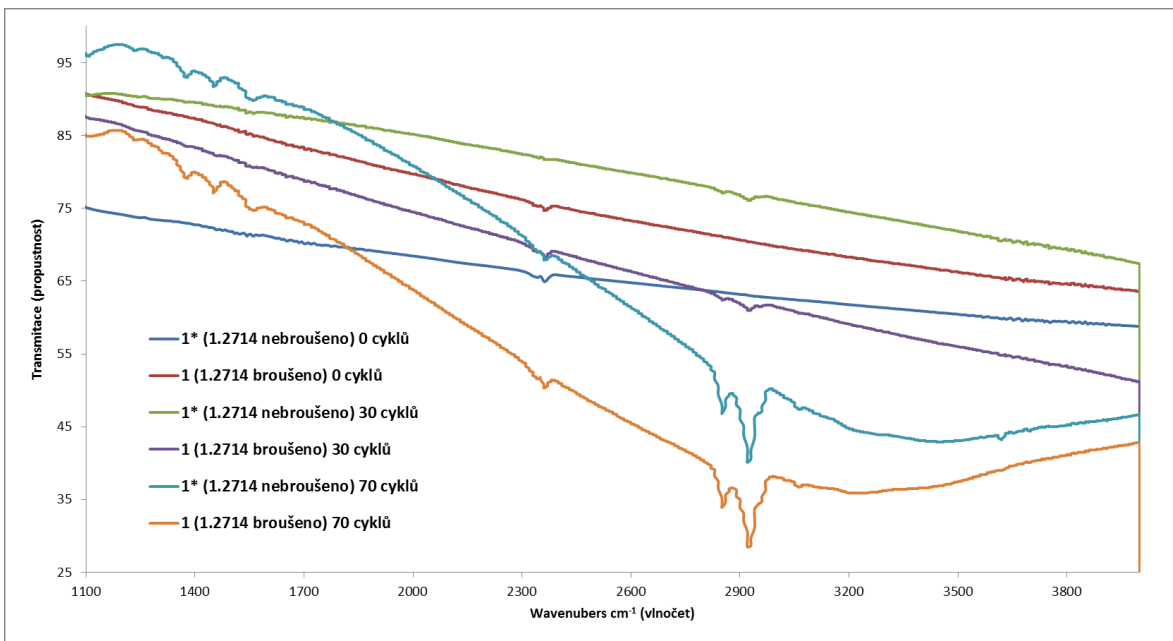
12.2.2 Výsledky analýzy u jednotlivých zkušebních těles

Při spektrální analýze zkušebních materiálů se objevují téměř totožná spektra, která nevykazují závislost na daném materiálu, proto byly vybrány pouze určitá spektra. Analýzy ostatních ocelí jsou uvedeny v příloženém DVD.

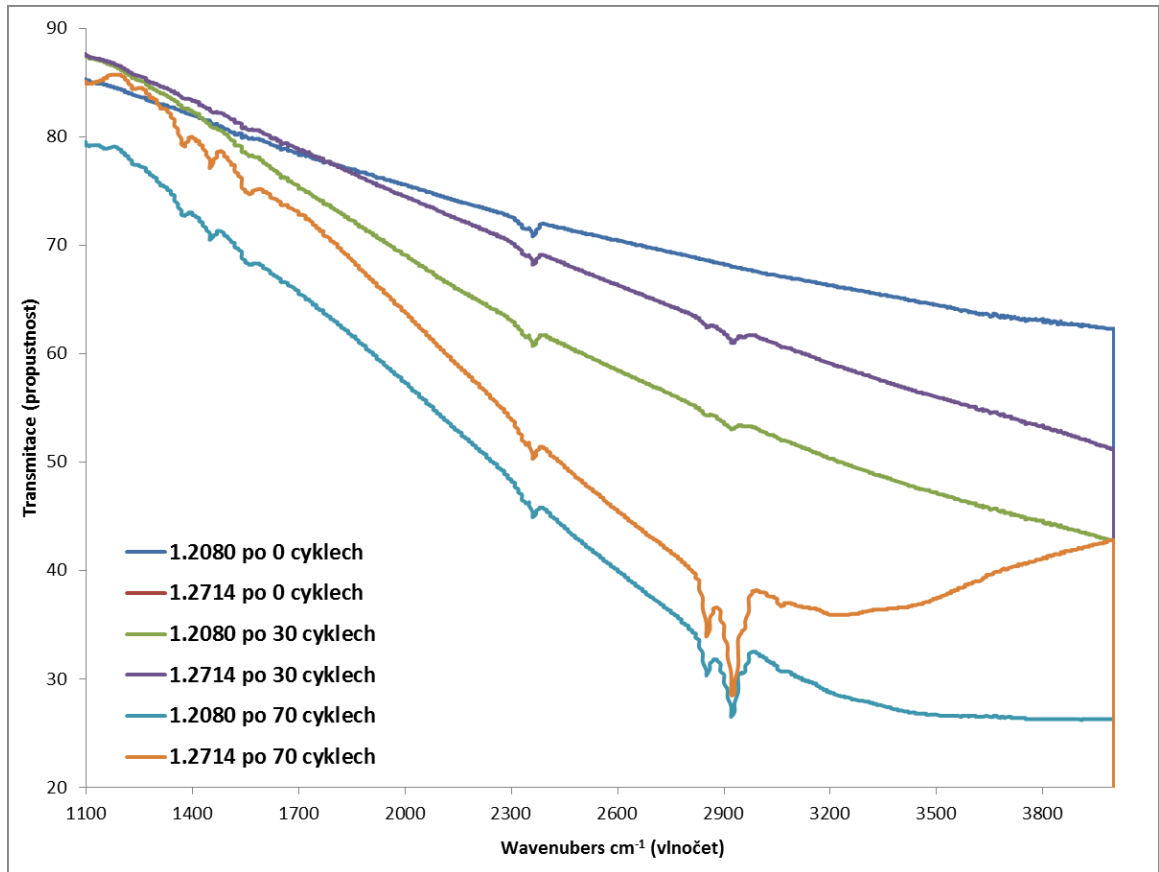
Spektrální analýzou u vzorků z nástrojové oceli 1.2080 (Graf 2) byly zjištěny tyto pásy: $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ deformační skupiny CH_2 , CH_3 , 2300 cm^{-1} CO_2 z laboratorní atmosféry, 2950 cm^{-1} CH_2 a CH_3 v alifatických sloučeninách. Ve srovnání se spektrální analýzou u vzorků z nástrojové oceli 1.2714, kterou můžeme pozorovat na Grafu 3, se liší pásy prakticky jen velikostí odrazu od materiálu a zpět do spektrometru.



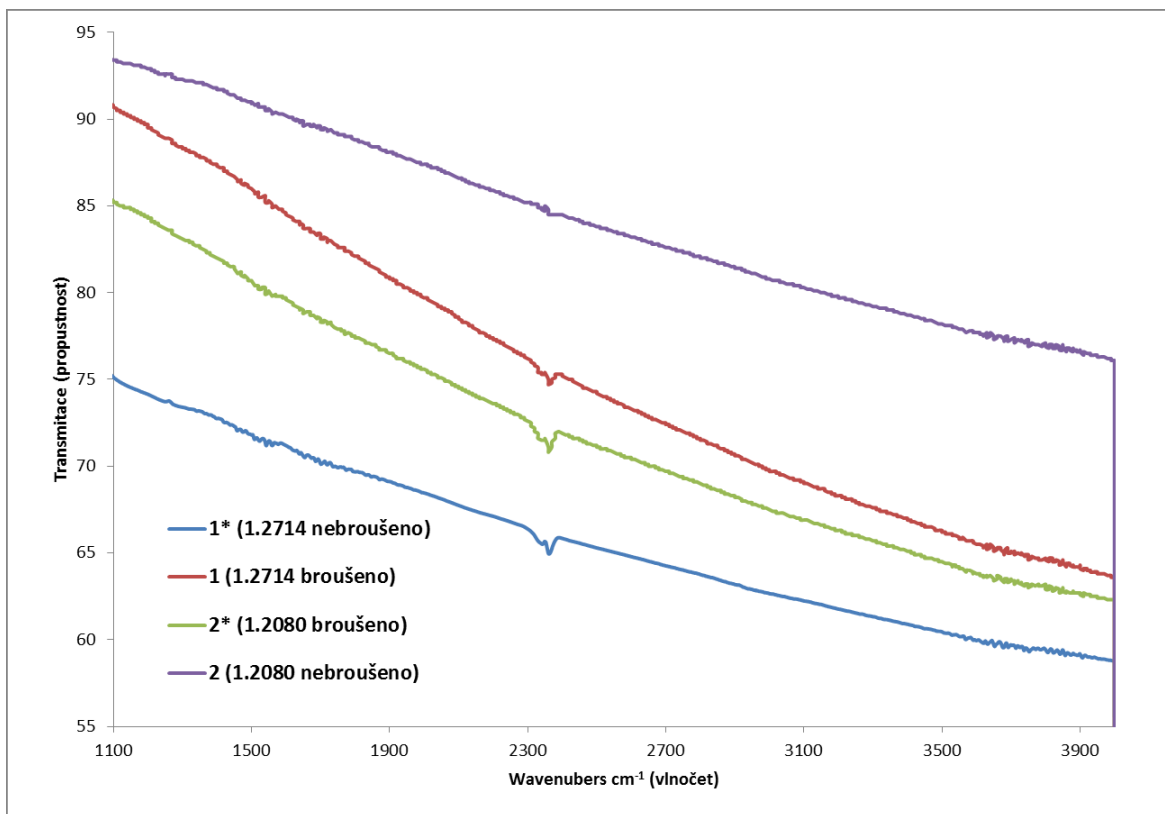
Graf 2 FTIR analýza nástrojové oceli 1.2080



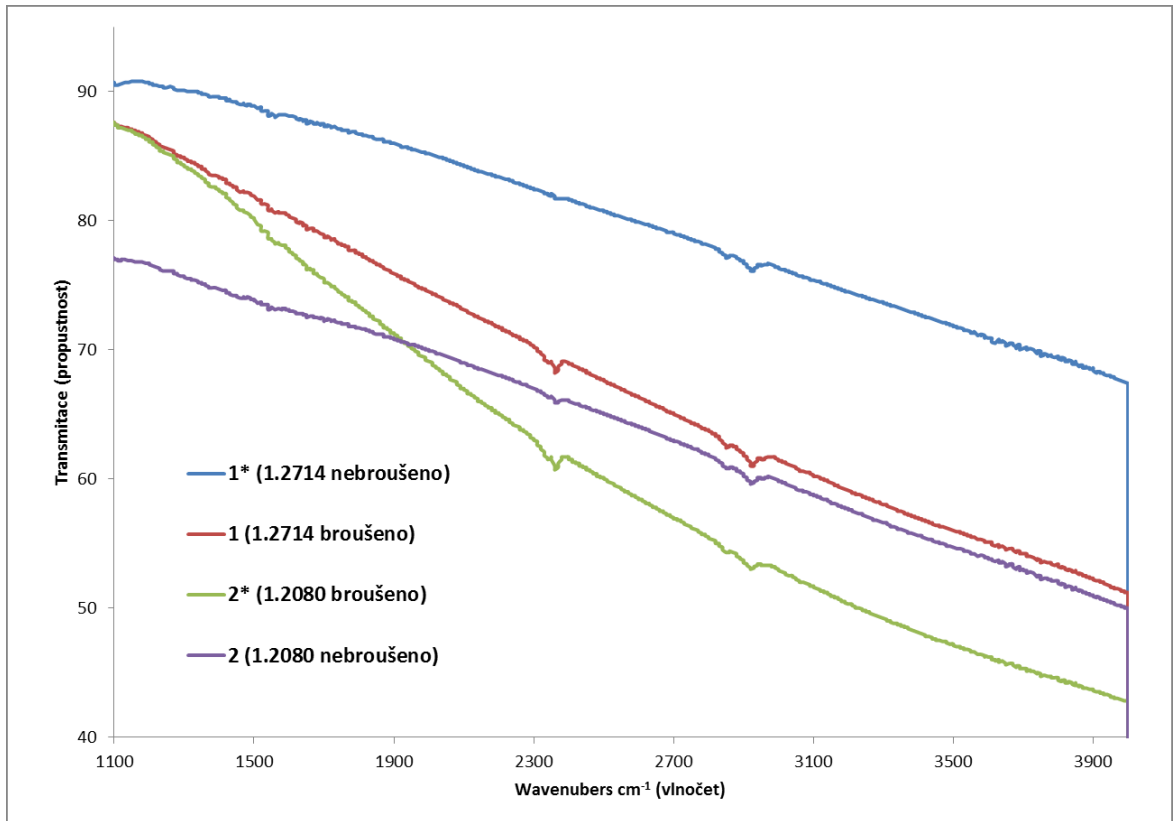
Graf 3 FTIR analýza nástrojové oceli 1.2714



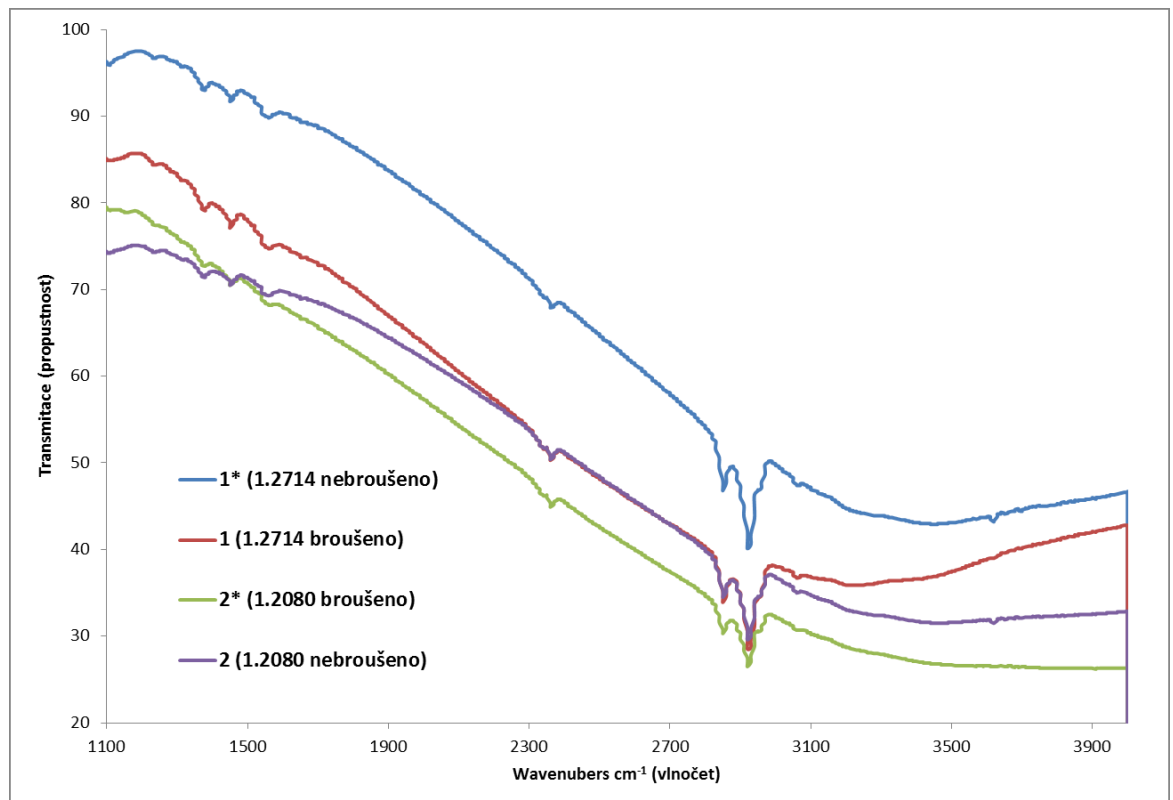
Graf 4 Porovnání FTIR analýz nástrojových ocelí (broušené tělesa)



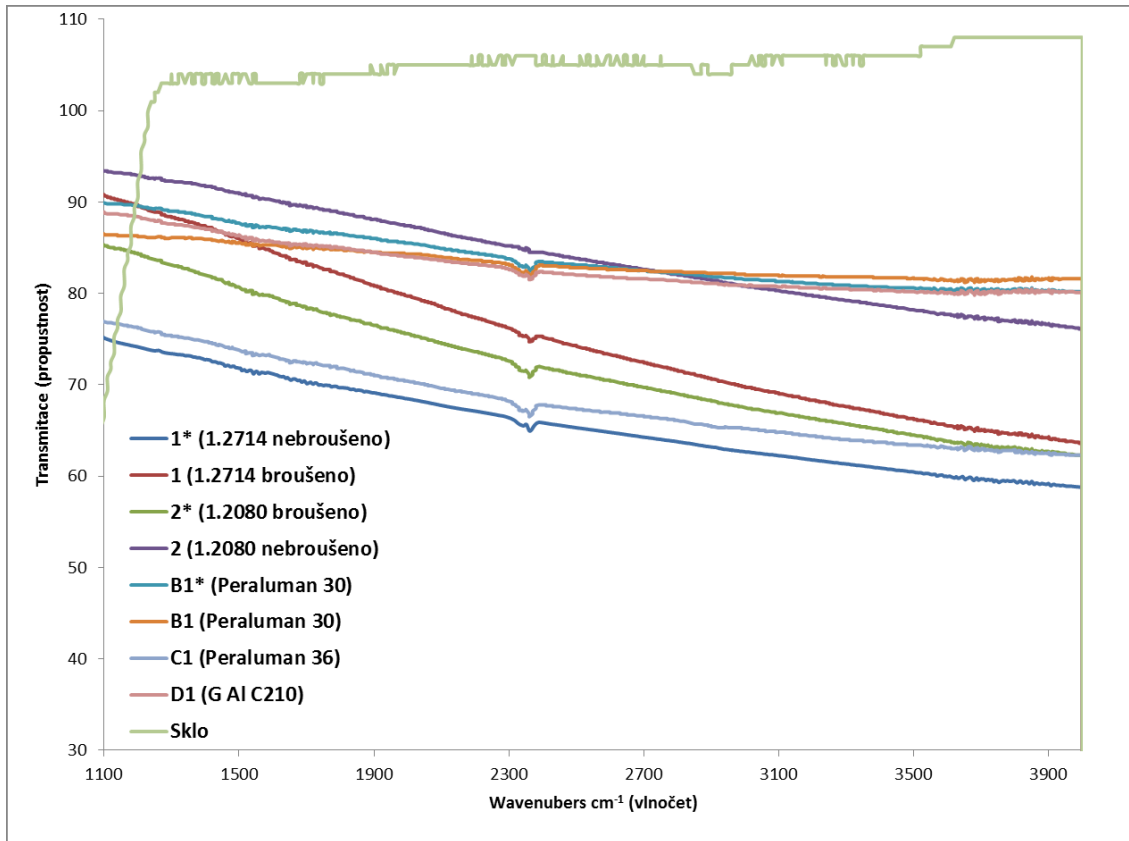
Graf 5 FTIR analýza všech nástrojových ocelí po 0 cyklech



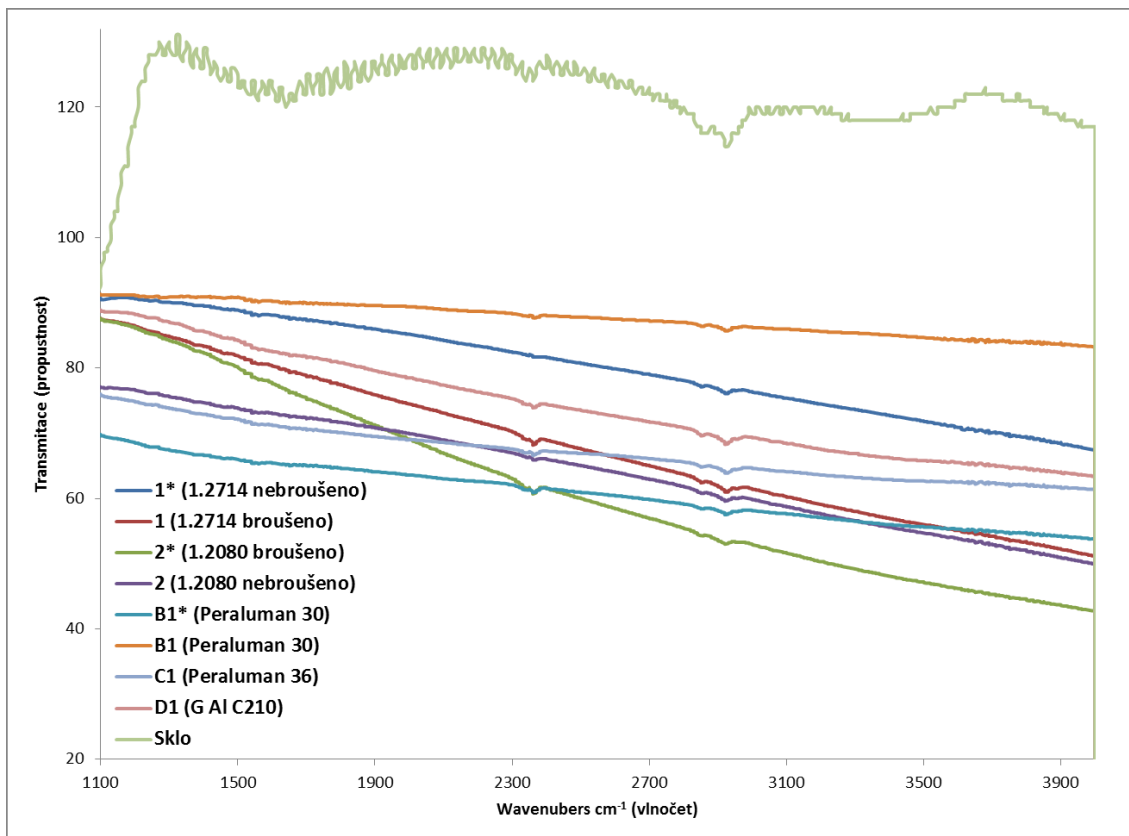
Graf 6 FTIR analýza všech nástrojových ocelí po 30 cyklech



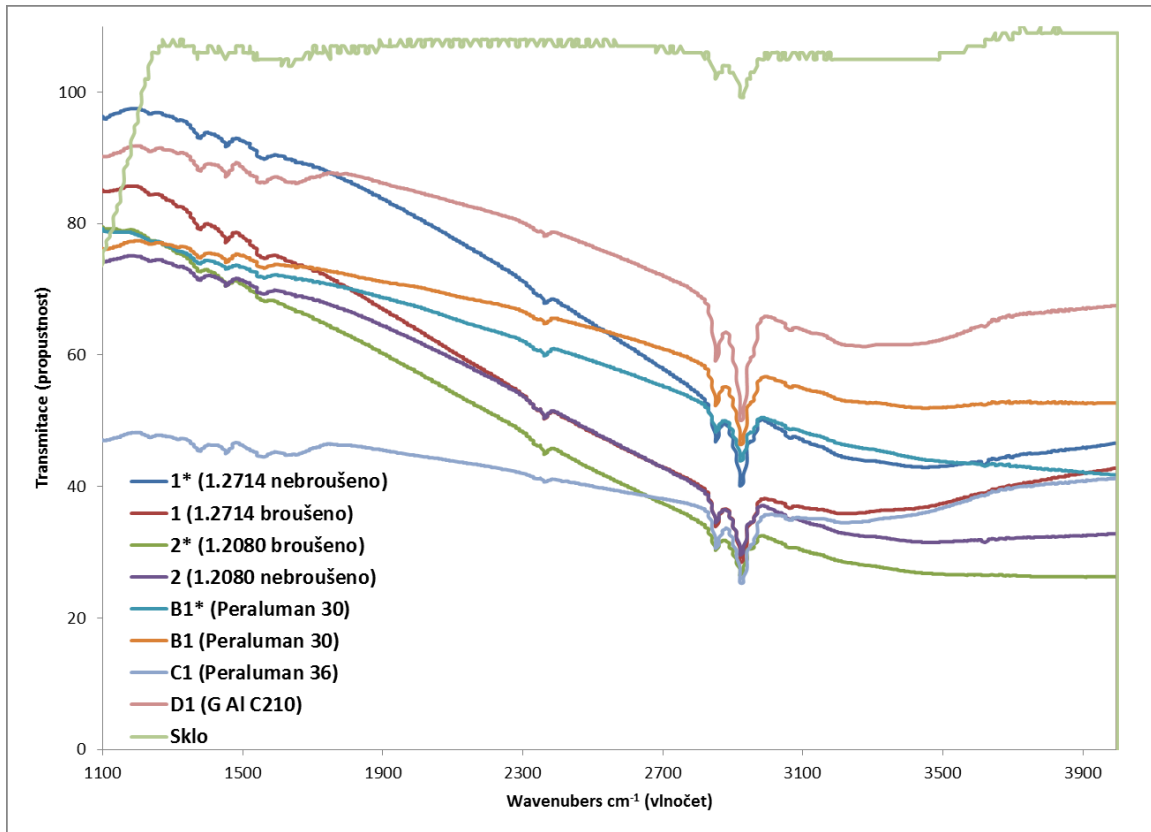
Graf 7 FTIR analýza všech nástrojových ocelí po 70 cyklech



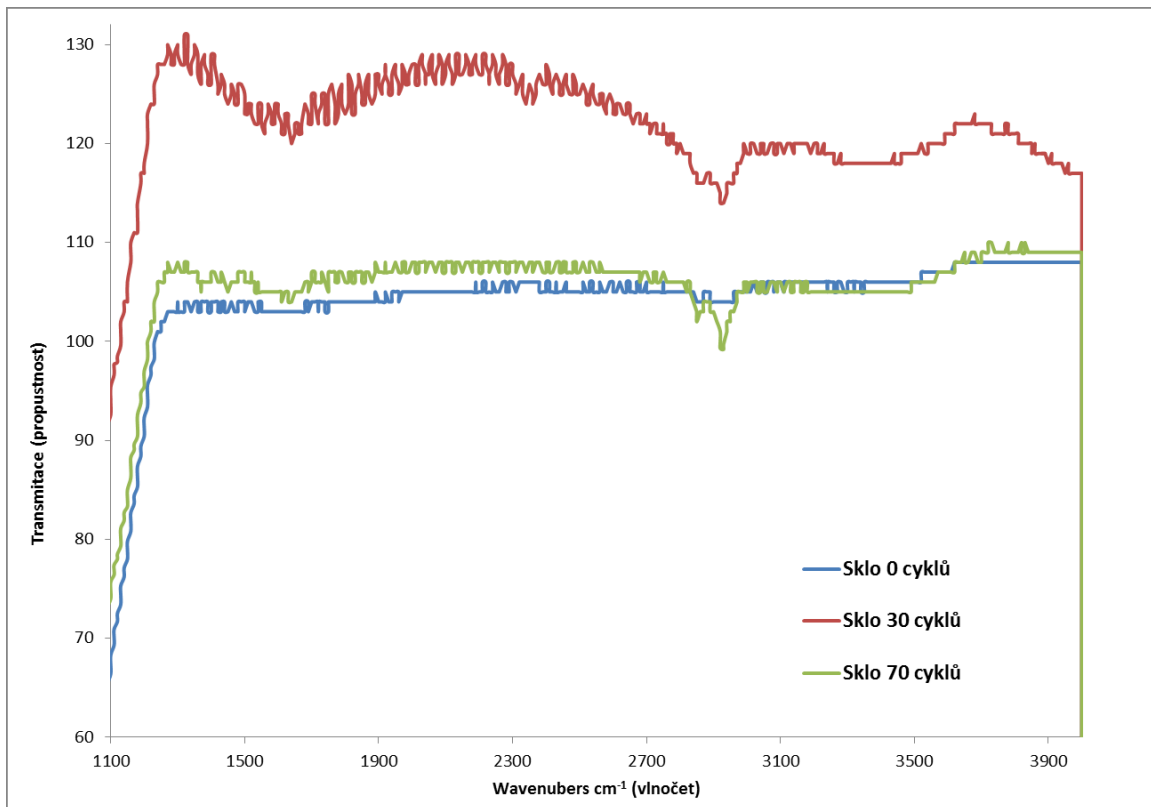
Graf 8 FTIR analýza všech zkušebních materiálů po 0 cyklech



Graf 9 FTIR analýza všech zkušebních materiálů po 30 cyklech



Graf 10 FTIR analýza všech zkušebních materiálů po 70 cyklech



Graf 11 FTIR analýza skla

Na Grafu 11 můžeme pozorovat zanášení skla po jednotlivých cyklech. Podle naměřených výsledků došlo při kontaminaci skla k zajímavému jevu, který je v praxi pozorován, že u některých kaučukových směsí dochází k efektu tzv. samočistění, kdy při určité tloušťce vrstvy dochází k místnímu nebo plošnému oddělení ulpěného materiálu na dutině formy a jeho přilnutí na výrobek.

13 DISKUSE K NAMĚŘENÝM VÝSLEDKŮM

K experimentální části byly vybrány materiály nástrojových oceli, konkrétně materiál jakosti 1.2080 a 1.2714. Oceli byly vyfrézovány na požadované rozměry, určité kusy byly i broušeny, abychom mohli porovnat rozdíl mezi broušeným a nebroušeným kusem. Následně byl materiál lisován ve vyrobené lisovací formě.

Zkušební tělesa se následně hodnotila optickou mikroskopií a spektrální analýzou FTIR. V případě této analýzy musíme brát v potaz to, že každá ocel má jiný odraz, tedy jiné spektrum. Každý materiál má svou vlastní křivku, která je rozdílná v porovnání s jinými materiály, protože se analýza projevuje pouze velikostí odrazu. Dále není metoda určená pro měření kovů, ale pro chemické prvky, proto se v těchto spektrech nikdy neporovnávají hodnoty transmitancí nebo absorbancí absolutně, ale vždy jen relativně (např. jako poměr transmitancí dvou vybraných pásů).

V grafu 2 jsem porovnával zkušební tělesa z materiálu jakosti 1.2080. V grafu můžeme vidět každý zkušební vzorek po daném cyklu lisování (0, 30 a 70 cyklů). Z grafu vyplývá, že broušené zkušební vzorky se zanášejí méně, než vzorky, které byly pouze frézované. Poměrem v grafu jsem zjistil, že broušená tělesa se ve srovnání s nebroušenými zanášejí po 30 cyklech zhruba o 40 % méně než zkušební tělesa, které se nebrousí. V případě 70 cyklů se rozpětí snižuje a zanášení u broušeného tělesa je menší pouze o 20%. Z těchto hodnot plyne, že broušená zkušební tělesa v této jakosti se zanášejí pomaleji než tělesa nebroušená.

Dále graf 3, kde jsem porovnával zkušební tělesa z materiálu jakosti 1.2714. Graf obsahuje každý zkušební vzorek po daném cyklu lisování (0, 30 a 70 cyklů). V tomto grafu můžeme sledovat posunutí, které je chybné, a proto nemůžeme tuto hodnotu k určení poměru použít. Poměr jsem určil pouze z hodnot po 30 a 70 cyklech. Z tohoto poměru jsem zjistil, že broušené těleso se méně zanáší nečistotami z kaučukové směsi, zhruba o 9 %.

Byly porovnány také nástrojové oceli mezi sebou. Porovnání je vyobrazeno na grafu 4, kde jsou znázorněna broušená zkušební tělesa z nástrojových ocelí. Srovnání naměřených poměrů nástrojových ocelí po 70 cyklech lisování vyšlo identicky. Poměr u nástrojové oceli jakosti 1.2080 byl identický jako u nástrojové oceli jakosti 1.2714. Rozdíl byl naměřen pouze po 30 cyklech lisování, zde byla míra zanášení zhruba o 25 % nižší u materiálu jakosti 1.2714, než u jakosti 1.2080.;

Zajímavé pozorování dosažených výsledků je u vzorků skla. Původně bylo zvoleno jako referenční materiál, což výsledky měření potvrdily. U minulých prací [8,13] bylo v závěrech konstatováno, že se na spektrometrii negativně podílelo pozadí, tj. kovy. Použitím skla se tento negativní jev potlačil a neočekávaně se projevila jiná část procesu, a to samočistění kontaminovaných ploch. Tento fenomén doporučuji dále studovat.

ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce bylo vybrat materiály a metodu analyzování gumárenských zbytků na povrchu forem.

Z práce lze učinit následující závěry:

- vhodnou metodou k analýze kontaminovaných nástrojových ocelí se jeví metoda FTIR
- metoda FTIR je velmi citlivá na kontaminaci vzorků z okolí
- na počátcích lisování mohou degradovat jednotlivé složky gumárenské směsi, a proto musíme zvýšit frekvenci měření
- podle provedených analýz se neprojevil vliv nástrojových ocelí na míru kontaminace kaučukovou směsí
- projevil se vliv broušeného povrchu daných zkušebních těles z nástrojových ocelí
- byl pozorován samočistící jev kontaminovaných ploch

Metodou FTIR byly na zkušebních tělesech nástrojových ocelí analyzovány pásy. Ty se vyskytovaly na všech vzorcích, které byly lisovány. Byly to pásy typické pro EPDM, které obsahovaly karbonylové skupiny C-O a deformační skupiny CH₂ a CH₃ (karboxyly, karbonyly) v alifatických sloučeninách.

V podstatě na všech zkušebních tělesech se zjistila téměř stejná spektra. Ta se lišila pouze intenzitou, která se u každého materiálu liší. Z tohoto důvodu můžeme usuzovat, že jakost materiálu nemá na kontaminaci povrchu vliv, protože kontaminace povrchu je závislá na jakosti povrchu a případné povrchové úpravě. Povrch, který má méně kavit, bude zanášen méně než povrch, který má více kavit. V kavitách ulpívá více zbytků zpracovatelských surovin, olejů aj. Tyto zbytky následně degradují pomocí chemických reakcí a ztěžují analýzy vzorků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LEINVEBER, Jan a Pavel VÁVRA. *Strojnické tabulky: pomocná učebnice pro školy technického zaměření*. 1. vyd. Úvaly: Albra, 2003, xv, 865 s. ISBN 80-86490-74-2.
- [2] MECHL, Viktor a Martin MUŠINSKÝ. *Gumárenská technologie v Barum Continental, spol. s.r.o.: učebnice pro žáky zpracovatelského oboru SPŠ polytechnické - COP Zlín*. 1. vyd. Zlín: Střední průmyslová škola polytechnická - COP Zlín, 2011, 94 s. ISBN 978-80-905002-2-8.
- [3] LUKOVICS, Imrich. *Konstrukční materiály a technologie*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1992, 273 s.
- [4] DVOŘÁK, Zdeněk a Romana LAMBOROVÁ. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ: Tepelné zpracování ocelí a koroze. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ [online]. 2007, č. 1 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/40837>
- [5] DVOŘÁK, Zdeněk. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ: Konstrukce gumárenských výrobků a forem pro jejich výrobu. ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ [online]. 2007, č. 2 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/40833>
- [6] DVOŘÁK, Zdeněk. ZPRACOVATELSKÉ PROCESY GUMÁRENSKÉ: pro konstrukční směry. ZPRACOVATELSKÉ PROCESY GUMÁRENSKÉ [online]. 2013, č. 3 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/41195>
- [7] HAZLINGER, Marián a Roman MORAVČÍK. CHEMICKO-TEPELNÉ SPRACOVANIE MATERIÁLOV. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2013. ISBN 978-80-227-3924-5.
- [8] HÁBA, Bc. Jan. *Kontaminace nástrojových ocelí při vulkanizaci*. Zlín, 2015. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Baťi ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.
- [9] DRAŠNAR, P. *Otěruvzdorné PVD a CVD povlaky*. Dostupné na WorldWide Web: http://povrchari.cz/kestazeni/200802_povrchari.pdf
- [10] HOLUBÁŘ, Pavel, Michal ŠÍMA a Ondřej ZINDULKA. Technologie úprav nástrojů před a po povlakování. *MM Průmyslové spektrum* [online]. Praha: SEND Předplatné s.r.o, 2005, č. 9 [cit. 2015-11-02]. ISSN 1212-2572. Dostupné z:

- <http://www.mmspektrum.com/clanek/technologie-uprav-nastroju-pred-a-povlakovani.html>
- [11] VŠCHT. Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru [online]. [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_XRF_2010.pdf
- [12] VSCHT. METODY ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/~koplikr/6_FA_atomov%C3%A1_%20spektrometrie.pdf
- [13] ČERVENKA, Bc. Martin. *Kontaminace a ochrana povrchu forem vyrobených ze slitin Al*. Zlín, 2015. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Baři ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. Ing. Zdenkem Dvořákem, CSc.
- [14] Přírodovědecká fakulta UK v Praze, [online]. [cit. 2016-01-10]. Dostupný z: <http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [15] BÁRTEK, Vratislav. *Efekt velikosti vstupních částic na vlastnosti ochranných povlaků: autoreferát disertační práce*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2012, 48 s. ISBN 978-80-248-2748-3.
- [16] *Nástrojové oceli POLDI a jejich použití*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986, 413 s.
- [17] *Nástrojové oceli POLDI a jejich použití*. 2. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986, 224 s.
- [18] EDITED BY PETER M. MARTIN. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009. ISBN 9780815520313.
- [19] DOLEŽAL, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 45 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Anton Humár, CSc.
- [20] HUDEČEK, P. *Testování řezivosti nástrojů ze slinutých karbidů povlakovaných PVD nanokrystalickými kompozity*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 71s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Miroslav Píška, CSc.
- [21] *Problematika špinění forem: Studie o příčinách vzniku a možnostech jejího snížení*. Zlín: Institut gumárenské technologie a testování zlín, 1996.

- [22] LOSERTOVÁ, doc. Dr. Ing. Monika. *Technologie speciálních slitin*. 1. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3379-8.
- [23] HAVLÍČKOVÁ BC., Klára. *Způsoby čištění forem od vulkanizačních zbytků*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Eva Hnátková.
- [24] Průběžné traťové tryskače s horizontálním válečkovým dopravníkem. *Spolmont* [online]. Interier-studio, 2011 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: http://www.spolmont.cz/sortiment/nove-tryskaci-stroje-s-metacimikoly/prubezne-tratove-tryskace_cz.html
- [25] Vulkanizační lisy. *TS Plzeň* [online]. Plzeň: TS Plzeň, 2016 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: <http://www.tsplzen.cz/galerie/galerie-vulkanizacni-lisy/>
- [26] Latex being collected from the rubber tree. *Pinterest* [online]. 2016 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: <https://s-media-cache-ak0.pinimg.com/736x/e3/be/34/e3be34848c6bebcf77b3c780a5bb0f27.jpg>
- [27] O firmě Miami Zlín. *Mujweb* [online]. Zlín [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: <http://www.mujweb.cz/miamizlin/ofirme.htm>
- [28] VŠCHT. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [29] ATR – Theory and Applications. PIKE Technologies. 2011.
- [30] VŠCHT. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [31] Mikroskop Nicolet iN10. Nicoletcz [online]. 2016 [cit. 2016-03-30]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/in10/>
- [32] PACKHAM, D. E. *Mould sticking, fouling and cleaning*. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2002. Rapra review reports, v. 13, no. 6. ISBN mould sticking, fouling and cleaning.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	Přírodní kaučuk.
SK	Syntetický kaučuk.
ČSN	Československá státní norma.
C	Uhlík.
Mn	Ma
Si	Křemík.
P	Fosfor.
S	Síra.
Cr	Chróom.
Ni	Nikl.
Mo	Molybden.
V	Vanad.
N	Dusík.
MgO	Oxid hořečnatý.
PbO	Oxid olovnatý.
ZnO	Oxid zinečnatý.
CaO	Oxid vápenatý.
SiO ₂	Oxid křemičitý.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Části kontejneru pro lisování pneumatik [2].....	12
Obrázek 2 Hliníková forma [27]	13
Obrázek 3 Schéma vakuové obloukové pece [22]	21
Obrázek 4 Strom <i>Hevea brasiliensis</i> [26].....	28
Obrázek 5 Schéma procesu výroby syntetického a přírodního kaučuku [8]	29
Obrázek 6 Vulkanizační křivka [6]	35
Obrázek 7 Vulkanizační lis na pláště pneumatik [25].....	36
Obrázek 8 Struktura povrchu kovové formy [21]	39
Obrázek 9 Lepivost pryže v závislosti na drsnosti formy [21].....	39
Obrázek 10 Závislost znečišťování na teplotě stěny formy [21].....	40
Obrázek 11 Tryskací stroj s metacími koly [24]	44
Obrázek 12 Mitutoyo SJ-301 [8].....	50
Obrázek 13 Laboratorní deskový lis LabEcon	52
Obrázek 14 Forma se zkušebními tělesy	52
Obrázek 15 Forma s kaučukovou směsí připravena k lisování	53
Obrázek 16 Forma s kaučukovou směsí, po lisovacím cyklu	53
Obrázek 17 Nástrojová ocel 1.2080, ZOOM 100x, po 30 cyklech	54
Obrázek 18 Nástrojová ocel 1.2080, broušeno, ZOOM 100x, po 30 cyklech	55
Obrázek 19 Nástrojová ocel 1.2714, ZOOM 100x, po 30 cyklech	55
Obrázek 20 Nástrojová ocel 1.2714, broušeno, ZOOM 100x, po 30 cyklech	56
Obrázek 21 Nástrojová ocel 1.2080, ZOOM 100x, po 70 cyklech	56
Obrázek 22 Nástrojová ocel 1.2080, broušeno, ZOOM 100x, po 70 cyklech	57
Obrázek 23 Nástrojová ocel 1.2714, ZOOM 100x, po 70 cyklech	57
Obrázek 24 Nástrojová ocel 1.2714, broušeno, ZOOM 100x, po 70 cyklech	58
Obrázek 25 Infračervený mikroskop Nicolet iN10 [31].....	60

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Rozdělení nástrojových ocelí dle chemického složení [16]	22
Tabulka 2 Uhlíkové nástrojové oceli [16]	22
Tabulka 3 Legované nástrojové oceli [16]	22
Tabulka 4 Rozdělení podle druhu ochlazovacího prostředí při kalení nástrojové oceli [16]	22
Tabulka 5 Rozdělení nástrojových ocelí podle použití [16]	23
Tabulka 6 Základní požadavky na urychlovač [6]	31
Tabulka 7 Obecné rozdělení změkčovadel [6]	32
Tabulka 8 Separční vlastnosti pryže v závislosti na povrchové úpravě formy [21]	40
Tabulka 9 Posuzování účinnosti chemického čistícího činidla [23]	45
Tabulka 10 Chemické složení vybraných nástrojových ocelí dle atestů	49
Tabulka 11 Chemické složení vybraných slitin hliníku [13]	49
Tabulka 12 Jakost povrchu na měřených tělesech	50
Tabulka 13 Příklad receptury od firmy firmou Hexpol Compounding, s.r.o.	51
Tabulka 14 Procesní parametry vulkanizace	51
Tabulka 15 Parametry infračerveného mikroskopu Nicolet iN10 [31]	59
Tabulka 16 Parametry samotného měření	59

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Spektrum nezvulkanizované a zvulkanizované pryže EPDM	61
Graf 2 FTIR analýza nástrojové oceli 1.2080	62
Graf 3 FTIR analýza nástrojové oceli 1.2714	62
Graf 4 Porovnání FTIR analýz nástrojových ocelí (broušené tělesa)	63
Graf 5 FTIR analýza všech nástrojových ocelí po 0 cyklech	63
Graf 6 FTIR analýza všech nástrojových ocelí po 30 cyklech	64
Graf 7 FTIR analýza všech nástrojových ocelí po 70 cyklech	64
Graf 8 FTIR analýza všech zkušebních materiálů po 0 cyklech	65
Graf 9 FTIR analýza všech zkušebních materiálů po 30 cyklech	65
Graf 10 FTIR analýza všech zkušebních materiálů po 70 cyklech	66
Graf 11 FTIR analýza skla	66

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha PI: spektra zkušebních těles - DVD

Příloha PI: výkresová dokumentace formy - DVD

Příloha PI: fouling cure, scorch, viscosity – DVD

Příloha PI: Incpekční certifikáty EN 10204 3.1 – DVD

Příloha PI: složení olejové směsi - DVD