

Kontaminace nástrojových ocelí při vulkanizaci

Bc. et Bc. Jan Hába

Diplomová práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Hába**
Osobní číslo: **T13520**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Kontaminace nástrojových ocelí při vulkanizaci**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma
2. Zpracujte návrh experimentální části
3. Provedte experimentální část
4. Vyhodnocení experimentální části
5. Závěr



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 MATERIÁLŮV. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2013. ISBN 978-80-227-3924-5.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

30. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2015

Ve Zlíně dne 30. ledna 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: HÁBA JAN.....

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 obhajoby ¹⁾;
- 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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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 30.4.2015.....


.....

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 závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní 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 rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení 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, užije-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).

³⁾ 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). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít 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 jím 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se věnuje problematice kontaminace ocelových materiálů forem při vulkanizaci. Teoretická část se zabývá rozbořem kaučukové směsi a popisem jednotlivých surovin, vulkanizací, dále materiály forem, jejich chemicko-tepelným zpracováním a povrchovými úpravami. V praktické části je lisována kaučuková směs na jednotlivých ocelích a je provedena analýza kontaminovaného povrchu po odformování metodami XRF a FTIR. Následně jsou stanoveny závěry o vhodnosti jednotlivých metod a doporučení pro rozšíření experimentu.

Klíčová slova: kaučuková směs, vulkanizace, analýza, XRF, FTIR

ABSTRACT

This thesis deals with the topic of contamination of steel materials of moulds during vulcanization. The theoretical part contains an analysis and description of rubber compound and its individual ingredients, description of vulcanization, materials of moulds and chemi-thermal processing and surface finishes of moulds. In the practical part, rubber compound is moulded at individual steel prisms and the contaminated surface after removal from the mould is analyzed using XRF and FTIR methods. Afterwards, conclusions about the suitability of the particular methods and recommendations for extension of the experiment are defined.

Keywords: rubber compound, vulcanization, analysis, XRF, FTIR

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce, panu Ing. Sedlačikovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, připomínky a pozornost, kterou mi věnoval při řešení diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Dvořákovi za zprostředkování materiálů a informací k diplomové práci.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VÝROBA FOREM BARUM - VFB	12
2 SKLADBA KAUKUKOVÉ SMĚSI.....	13
2.1 KAUKUKY	13
2.1.1 Přírodní kaučuky	13
2.1.2 Syntetické kaučuky.....	15
2.2 KOMPONENTY KAUKUKOVÝCH SMĚSÍ.....	18
2.2.1 Změkčovadla	18
2.2.2 Vulkanizační činidla	19
2.2.3 Retardéry vulkanizace.....	19
2.2.4 Urychlovače vulkanizace	19
2.2.5 Aktivátory vulkanizace	19
2.2.6 Antidegradanty	19
2.2.7 Plniva	20
2.2.8 Saze.....	20
2.2.9 Světlá plniva.....	21
2.2.10 Pigmenty	21
3 VULKANIZACE.....	22
3.1 LISOVÁNÍ A VULKANIZACE PLÁŠŤŮ V LISECH.....	22
4 VULKANIZAČNÍ LISOVACÍ FORMY PRO PLÁŠTĚ PNEUMATIK.....	25
4.1 PŮLENÉ VULKANIZAČNÍ LISOVACÍ FORMY	25
4.2 SEGMENTOVÉ VULKANIZAČNÍ LISOVACÍ FORMY	26
4.2.1 Dezenové segmenty	27
4.2.2 Bočnice	28
4.2.3 Patkové kroužky	28
5 MATERIÁLY FOREM	29
5.1 KONSTRUKČNÍ OCELI.....	29
5.2 NÁSTROJOVÉ OCELI	30
5.3 SLITINY HLINÍKU	34
5.3.1 Slitiny pro slévání.....	35
6 CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLŮ	36
6.1 CEMENTOVÁNÍ.....	36
6.2 KARBONITRIDACE	37
6.3 NITRIDACE.....	38
6.4 NITROCEMENTACE	38
6.5 KALENÍ PO CEMENTOVÁNÍ.....	38
7 POVRCHOVÉ ÚPRAVY	40
7.1 SPECIÁLNÍ POVRCHOVÉ VRSTVY	40
7.1.1 Fyzikální způsoby tvorby povlaků (PVD)	40
7.1.2 Chemické způsoby tvorby povlaků (CVD).....	42
8 ZANÁŠENÍ POVRCHU FOREM.....	43

9	METODY ZKOUMÁNÍ POVRCHU	44
9.1	FTIR	44
9.2	XRF	45
10	ZHODNOCENÍ STUDIJNÍ ČÁSTI	46
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
11	STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE	48
12	VYBRANÉ OCELOVÉ MATERIÁLY	49
12.1	JAKOST OPRACOVÁNÍ PLOCH ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	49
13	VULKANIZAČNÍ A PROCESNÍ PARAMETRY LISOVÁNÍ	50
14	ANALÝZA KONTAMINACE OCELÍ	53
14.1	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	53
14.1.1	Cyklus 10	54
14.1.2	Cyklus 25	56
14.1.3	Cyklus 50	58
14.1.4	Cyklus 75	60
14.1.5	Cyklus 100	62
14.2	ANALÝZA FTIR	64
14.2.1	Výsledek analýzy FTIR gumárenských surovin	65
14.2.2	Výsledky analýzy FTIR u jednotlivých ocelí.....	71
14.2.3	Výsledky analýzy FTIR gumárenských zbytků	73
14.3	ANALÝZA XRF	75
ZÁVĚR	82	
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	84	
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	86	
SEZNAM OBRÁZKŮ	87	
SEZNAM TABULEK	89	
SEZNAM PŘÍLOH	90	

ÚVOD

Diplomová práce se zabývá kontaminací ocelí používaných na výrobu lisovacích forem v gumárenském průmyslu. Hodnocena bude kontaminace forem gumárenskými zbytky.

V teoretické části je popsána skladba kaučukových směsí, princip vulkanizace, rozbor lisovacích forem, dále se zabývá oceli a hliníkovými slitinami a jejich povrchovými úpravami a metodami zkoumání povrchu již používaných forem.

Při lisovacím cyklu jsou lisovací formy kontaminovány lisovaným materiálem, u nás patkovou směsí pláště pneumatik. Pro určení, které komponenty kaučukové směsi ulpívají na lisovacích formách, je nutné znát skladbu, proto je tato skladba včetně principu vulkanizace rozebrána v teoretické části. Zmíněny jsou i druhy lisovacích forem. V dalších kapitolách jsou popsány slitiny hliníku s oceli a jejich úpravami. U ocelí jsou popsány vlastnosti podle množství obsaženého uhlíku a doprovodných prvků, jejich možné tepelné a chemické zpracování. V poslední kapitole teoretické části je popsáno, jakými způsoby je zhodnocen povrch použitých vzorků.

Pro praktickou část diplomové práce byly vyrobeny lisovací tělesa z materiálů. Na destičkách je zhodnocen povrch metodou FTIR, XRF. Z těchto naměřených hodnot byly stanoveny závěry o vhodnosti použití.

Cílem diplomové práce je zhodnocení výše uvedených metod při analýze kontaminovaných povrchů

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝROBA FOREM BARUM - VFB

Základy výroby forem sahají do roku 1931, kdy Baťovy závody začali vyrábět první velopláště. Od roku 1932 se začaly v Baťových strojárnách vyrábět první formy určené k lisování pláštěů. V rámci výroby forem barum (VFB) se vyrábí formy pro traktorové, nákladní a osobní pláště. VFB je divize společnosti Continental Barum s.r.o. se sídlem v Otrokovicích.

Dnes je VFB špičkovým strojírenským závodem vyrábějící segmentové formy. Výrobky putují zákazníkům po celém světě.

Výroba je připravována týmem konstruktérů, technologů, plánovačů, programátorů a obchodníků. Celý proces je zpracováván výkonnou softwarovou podporou systémů UNIGRAPHIC a DESINGCAD a dalšími softwarovými produkty.

Významným oddělením VFB je slévárna odlitků z hliníkových slitin. Segmenty jsou odlévány v ochranné atmosféře a obráběny na NC pětiosých frézkách. Odlitky vynikají přesností. Další části forem jsou obráběny na NC frézkách, soustruzích a gravírovacích strojích.

Jakost jednotlivých částí forem je zajištěna v průběhu celého výrobního procesu téměř sto-procentní kontrolou.

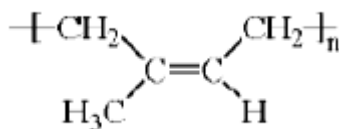
2 SKLADBA KAUČUKOVÉ SMĚSI

Aby pryž byla vhodná pro dané technické využití, je nutné znát informace například o teplotách, prostředí, způsobu namáhání a požadované životnosti, ve kterých daná pryž bude použita. Podle těchto podmínek je nutné vhodně zvolit suroviny zastoupené v kaučukové směsi. Nutné je znát fyzikální, mechanické nebo procesní vlastnosti daného kaučuku a technologické zpracování dalších surovin, [1,2]

2.1 Kaučuky

Pojem kaučuk označuje takové polymery, které jsou schopny síťovat (chemickou nebo fyzikální vazbou) na pryž. Kaučuky volíme podle daného použití, každý kaučuk má své typické vlastnosti.

2.1.1 Přírodní kaučuky



Obrázek 1 Vzorec přírodního kaučuku

Přírodní kaučuky (**Obr. 1**) získáváme z latexu, který obsahuje cca 2000 rostlin, avšak hospodářsky využitelných je pouze několik z nich. Průmyslové získávání přírodního kaučuku je závislé na stromě *Heavea braziliensis*. Z tohoto stromu je čepován latex. Latex je disperzní soustava obsahující kaučukové částice vodu a další látky. Z latexu je nutno kaučuk nechat koagulovat. Koagulace se děje za působení kyselin, solí, alkoholu nebo jinými látkami. [3]

Druhy přírodních kaučuků jsou:

- Plantážový uzenny kaučuk (RSS)



Obrázek 2 Světlá krepa

Využíván je pro výrobu duší, masek, pryžových nití atd. Je dodáván v mnoha jakostech (**Obr. 2**), které jsou závislé na množství nečistot v objemu a barvou.

- Světlá krepa

Na rozdíl od RSS se používá tam, kde je třeba čistě bílé barvy nebo transparentnosti. Bílá krepa je oproti RSS dražší.

Další jsou již speciální druhy kaučuků, a to:

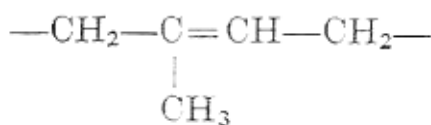
- technicky klasifikované kaučuky (TCR),
- snadno zpracovatelné kaučuky (SP Rubber),
- předplastikované kaučuky,
- olejem nastavované kaučuky,
- práškové kaučuky atd.

2.1.2 Syntetické kaučuky

Syntetické kaučuky se od přírodních kaučuků liší v technologii výroby. Pro výrobu syntetického kaučuku je nutno nejprve připravit dané monomery a až poté probíhá polymerace. Monomery získáváme nejčastěji z petrochemických surovin. [4]

Používané syntetické kaučuky jsou:

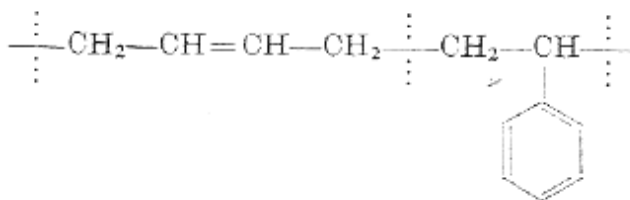
- Izoprenový kaučuk (IR)



Obrázek 3 Izoprenový kaučuk

Lepivostí, pevností, odrazovou pružností, hysterzi a strukturní pevností je velmi podobný přírodnímu kaučuku. IR (**Obr. 3**) se používá v běhounových směsích a kostře pláště pneumatik nákladových, osobních i leteckých. Používá se v obuvnictví a je možno ho aplikovat v potravinářském průmyslu. IR je vhodné přimíchávat s jinými kaučuky, zlepšuje zpracovatelské vlastnosti výsledné směsi. [3]

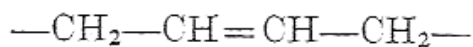
- Butadienstyrenový kaučuk (SBR)



Obrázek 4 Butadienstyrenový kaučuk

Jde o univerzální typ kaučuku (**Obr. 4**), **využitelný** v běhounových směsích a jako tzv. technická pryž. Je hůře zpracovatelný než kaučuk přírodní, proto do něj přidáváme změkčovadla. Kvůli zhoršené konfekční lepivosti se míchá s kaučukem přírodním. [3]

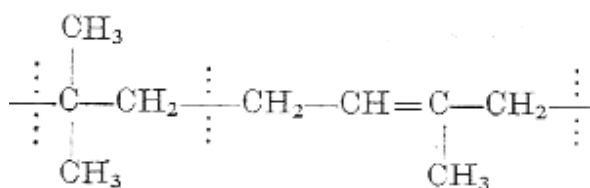
- Butadienový kaučuk (BR)



Obrázek 5 Butadienový kaučuk

Velmi využívaný kaučuk téměř ve všech gumárenských směsích. Kvůli nesnadné zpracovatelnosti se také míchá s ostatními kaučuky. Přidáním BR (**Obr. 5**) zlepšíme odolnosti proti praskání a opotřebení. Další vlastností je snížený koeficient tření, tím je zhoršena záběrová vlastnost pláště, tuto vlastnost zlepšujeme přidáním sazí. Při vulkanizaci BR není zapotřebí tolika síry jako u jiných kaučuků, tím je pozitivně ovlivněna odolnost vůči stárnutí. [3]

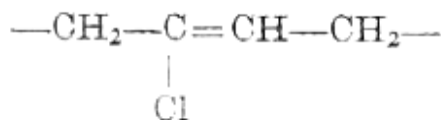
- Butylkaučuk (IIR)



Obrázek 6 Butylkaučuk

Je významný typ kaučuku (**Obr. 6**) pro svou paropropustnost. Dobře odolává působení, jak kyslíku a ozonu, tak i proti chemickému působení. Vyrábí se z něj duše, membrány, tlumičí prvky a v plášti pneumatik je využit jako vnitřní guma. Zavedením proudu halogenu do roztoku IIR je možno připravovat modifikovaný kaučuk s lepšími vlastnostmi. [3]

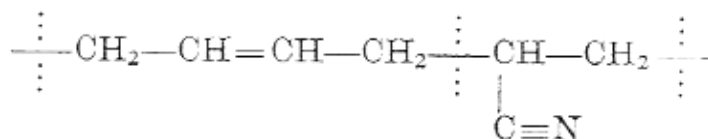
- Chlorprenový kaučuk (CR)



Obrázek 7 Chlorprenový kaučuk

Vyrábí se z něj (**Obr. 7**) **dopravní** pásy, těsnění, membrány, řemeny apod. Vyniká vysokou elasticitou, malou hořlavostí a je odolný vůči povětrnostním vlivům. Vulkanizace může být za pomoci oxidu kovů MgO, ZnO, není třeba síry. [3]

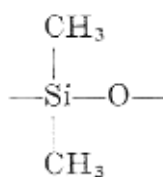
- Butadienakrylonitrový kaučuk (NBR)



Obrázek 8 Butadienakrylonitrový kaučuk

Tento druh kaučuku (**Obr. 8**) se v přítomnosti minerálního oleje nenadouvá, je odolný vůči nepolárním rozpouštědlům a je také odolný vůči teplu, proto je často využíván jako těsnění a rozvod palivových soustav. [3]

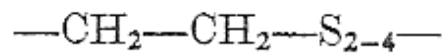
- Silikonové kaučuky (MQ, VMQ)



Obrázek 9 Silikonový kaučuk

Jako základní silikonový kaučuk (**Obr. 9**) je považován polydimethylsiloxan (MQ), který se používá v nátěrových a licích hmotách a tmelech, jako elastomer se nevyužívá. Jako elastomeru využíváme vinilmethylpolysiloxan (VMQ). Tyto kaučuky jsou využívány v lékařství pro svou dobrou snášenlivost s lidským tělem. [5]

- Polysulfidové kaučuky (OT)



Obrázek 10 Polysulfidový kaučuk

Vyniká odolností vůči ozonu, povětrnostním vlivům a botnání, vzorce dle **obrázku 10**.

Shrnutí: nelze jasně říci, který kaučuk je lepší, jestli přírodní nebo syntetický. Každý druh kaučuku má své typické vlastnosti.

2.2 Komponenty kaučukových směsí

2.2.1 Změkčovadla

Jde o látky, které nám zlepšují zpracovatelské vlastnosti kaučukové směsi. Musí být mísitelné s kaučukem. Tyto látky vnikají mezi makromolekuly a snižují vnitřní tření, snižují míru propletenosti řetězců makromolekul. Jde například o minerální oleje, pryskyřice (kafuna, kamaronová pryskyřice), stearin (součást aktivačního systému) a různá emulzní změkčovadla. [2]

Základní požadavky kladené na změkčovadla v gumárenském průmyslu jsou:

- dobrá mísitelnost s kaučukem
- nízká viskozita a malá závislost viskozity na teplotě
- chemická a tepelná stabilita při zpracování směsí
- nízká těkavost

2.2.2 Vulkanizační činidla

Nejčastěji využívaným vulkanizačním činidlem je síra, dalšími látkami jsou selén, telur, donory síry, nebo reaktivní pryskyřice. Přidáním síry do kaučukové směsi se při vulkanizaci vytváří chemické příčné vazby, materiál síťuje a vzniká pryž. Pryž má lepší mechanické a fyzikální vlastnosti. Roste modul, tvrdost, pevnost, odrazová pružnost, ale snižuje se tažnost. [2]

2.2.3 Retardéry vulkanizace

Při zpracování kaučukové směsi, se může stát, že materiál předčasně z vulkanizuje. Tomuto problému, můžeme zabránit přidáním určitých látek, které vulkanizaci oddálí. Nejčastěji se přidávají do směsí, které obsahují vysoce aktivní vulkanizační přísady. Retardéry dělíme na organické (octan sodný, kalafuna) a anorganické (MgO, PbO). [2]

2.2.4 Urychlovače vulkanizace

Jsou to látky, které zkracují čas vulkanizace z hodin na minuty a snižují potřebnou teplotu vulkanizace. Zároveň zlepšují odolnost vůči zvýšeným teplotám. [2]

Máme 4 základní skupiny:

- pomalé (aminy, guanidiny)
- rychlé (tiazoly, sulfonamidy)
- velmi rychlé (tiuramy)
- ultraurychlovače (ditiokarbamáty, xantogenáty)

2.2.5 Aktivátory vulkanizace

Reprezentují látky, které výrazně zvýší účinek vulkanizačních činidel, zvýší se síťovací účinnost vulkanizačního systému. [2]

Často se jedná o oxidy kovů: ZnO, PbO, MgO, CaO.

2.2.6 Antidegradanty

Vulkanizací vzniklé dvojně příčné vazby jsou napadány kyslíkem a ozonem a vznikají nestabilní peroxidy a ozonidy, ty se následně radikálově štěpí a dochází k procesu zvanému stárnutí pryže. Stárnutí pryže je závislé i na dalších podmínkách, a to především na provozních vlastnostech kde a jak je pryž používána (teplota okolí, ochrana před UV zářením,

způsobu namáhání atd.) Stárnutí pryže je možno zpomalit přidavkem surovin, které řadíme mezi tzv. antidegradanty. [2]

Antidegradanty jsou následující suroviny:

- akceptory rozkladných produktů,
- činidla chránící před účinkům světla, tedy hlavně UV záření,
- ochranné vosky, které mají funkci ve formě potlačení hydrolyzu funkčních skupin a
- antioxidanty a antiozonanty

2.2.7 Plniva

Přidáním plniv do kaučukové směsi se mění téměř všechny mechanické a fyzikální vlastnosti.

V praxi můžeme dělit plniva podle dopadu jejich působení na vulkanizát na [2]:

- Ztužující plniva, které zvyšují modul, pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti otěru (jemné saze, srážená silika, velikost částic 0,01 - 0,1 μm).
- Poloztužující plniva zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost, ale nezlepšují odolnosti proti otěru (hrubé saze, kaolin, srážený CaCO_3 , velikost částic 0,1 - 1 μm).
- Neztužující plniva, které nemají pozitivní vliv na změnu výsledných vlastností vulkanizátu (měkký kaolin, mastek, CaCO_3 , velikost částic 1 - 10 μm).

2.2.8 Saze

Saze jsou nejpoužívanějším gumárenským plnivem. Chrání výrobky proti degradaci plynoucí ze slunečního záření. Významně vulkanizát ztužují. Ztužení je ovlivněno velikostí částic, povrchovými silami působících mezi plnivem a matricí, tvarem a smáčivostí částic. Čím menší jsou částice, tím vyšší je ztužení. [2]

Saze jsou děleny dle způsobu přípravy na:

- retortové olejové,
- retortové plynové,
- termické,
- lampové,
- forsunkové a
- kanálové

2.2.9 Světlá plniva

Označují se též jako minerální plniva a používají se tam, kde je za potřeby jiné než černé barvy. Zprvu šlo o plniva s neztužujícím účinkem (neaktivní), až později se přišlo na ztužující účinky (aktivní). [2]

Tak jako saze působí v kaučukové směsi, tak zejména srážená silika SiO_2 za určitých podmínek působí velmi podobně. Tudíž se o silice může hovořit jako o aktivním minerálním plnivu. [2]

Neaktivními světlými plnivy jsou chemické sloučeniny na bázi Si, Ca, Al atd. tyto plniva jsou přidávána především z ekonomického hlediska. Mechanické a fyzikální vlastnosti světlé plniva mohou ovlivnit v závislosti na velikosti frakce. [2]

2.2.10 Pigmenty

Slouží především pro uspokojení poptávky trhu, po barevných výrobcích. Pigmenty mohou být původu organického nebo anorganického původu.

Organické pigmenty jsou odolné síře i vyšším teplotám. [2]

3 VULKANIZACE

Vulkanizace je chemická reakce, při které za přítomnosti vulkanizačního systému vznikají nové příčné vazby mezi molekulami kaučuku. Vulkanizace probíhá optimálně za teplot 140 – 200 °C a za zvýšeného tlaku. Vzájemný vztah doby vulkanizace a teploty označujeme jako teplotní koeficient vulkanizace, ten udává vzrůst rychlosti vulkanizace při zvýšení teploty o 10°C (jeho hodnoty jsou 1,8-2,5 v závislosti na skladbě elastomerní směsi). Přestup tepla mezi zdrojem a elastomerní směsí je neúčinnější u kovových forem a v nasycené páře. Nejhorší je u horkého vzduchu.

Vulkanizace probíhá podle typu provozu jako:

- Kontinuální: ve vulkanizačních tunelech (solné lázně, horkovzdušné tunely, MW tunely), bubnových lisech.
- Diskontinuální: vulkanizace ve formách, přímé páře, horké vodě, horkém vzduchu, bubnových lisech.

Kaučukovou směs je potřeba buď za tepla, nebo za studena vytvarovat, poté se takto vytvarovaný polotovár vloží do předem vyhřáté formy. Formu uzavřeme a vydržíme požadovanou dobu na vulkanizační teplotě. Hotový vulkanizát po dané době vytáhneme z formy, výrobek se ve formě nechladí. [1,6]

3.1 Lisování a vulkanizace pláště v lisech

Pláště pneumatik obdrží konečný tvar a požadované fyzikální a mechanické vlastnosti procesem lisování a vulkanizace. Tyto děje probíhají současně za působení teploty, tlaku a času. Prvotním procesem je nástup lisovacího tlaku a prohřev surového pláště. Za působení tlaku plášť vyplní prostor formy. Postupně se zvyšuje teplota až na teplotu vulkanizace.

Pro tyto procesy je nutno použít zařízení vyvozuující vysoký tlak a teplotu. Tímto zařízením je vulkanizační lis (Obr. 11). Dělení vulkanizačních lisů je podle druhu vyvozené síly na hydraulické a mechanické. Topným médiem vulkanizačního lisu je pára nebo voda. Ohřev pláštěů se děje přímo přes kovovou formu (komorové vytápění) nebo nepřímě, přes desku ohřívající formu. Plášť představuje duté těleso, vnitřní část pláště je k formě přitlačována pomocí elastické membrány, která současně zajišťuje vnitřní ohřev pláště. Celý proces lisování a vulkanizace je automatizován. [7]



Obrázek 11 Vulkanizační lis na pláště pneumatik

- Lisování osobních radiálních pláštěů

Osobní pláště se lisují ve dvoumístných mechanických lisech nebo na lisech AUTOFORM s membránou dle **obrázku 12**. Formy jsou ocelové pūlené nebo segmentové s vnitřní hliníkovou vložkou. Forma je vytápěna parou. Přesnější regulace je zajištěna sekčním ohřevem (rozdílná teplota na části bočnicové a běhounové) [7]

- Lisování osobních radiálních pláštů High-Tech

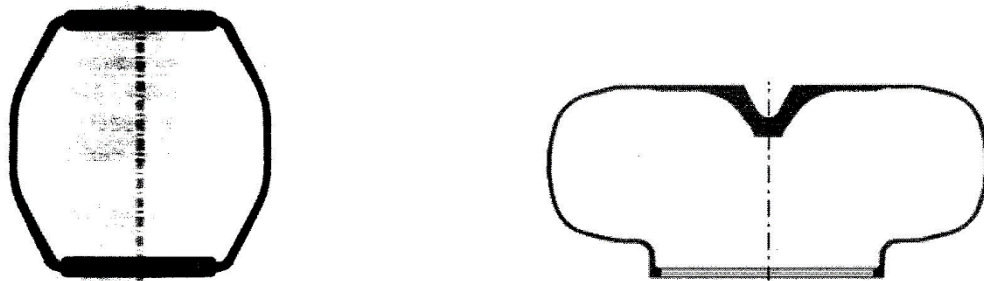
High-Tech osobní radiální pláště (prémiové pláště) se lisují ve dvoumístných lisech KRUPP C+K ve formách tvořenými ocelovými segmenty s vnitřní hliníkovou vložkou vyhříváných parou přes topnou desku na 175°C. Lisovací tlak v membráně je regulován na 1,65 MPa a na teplotu 204 – 207°C. [7]

- Lisování nákladních radiálních pláštů – ŠPROC

Nákladní pláště se lisují na lisech typu Bag-o-Matic s membránou dle **obrázku 12**, ŠKODA a ROTAS ve dvou variantách. První typ dvoukomorový a je vyhříván deskově i komorově, druhý jednokomorový je pouze s komorovým ohřevem. Formy jsou púlené ocelové nebo segmentové ocelové s vnitřní hliníkovou vložkou. [7]

- Lisování AGRO pláštů

Lisovní AGRO pláštů probíhá na největších hydraulických (ROTAS ROTAVA, KRUPP, ŽĎAS) nebo mechanických (CHODOS, Mc-NEIL) lisech o výtlačku 400 – 600 tun. Používají se púlené i segmentové formy oboje z oceli. Forma je vyhřívána na 206°C jak deskově, tak komorově. U deskového ohřevu je doplněno ohřívání i prstencem ohříváným parou s dusíkem. [7]



Obrázek 12 Vlevo membrána typu BOM, vpravo membrána typu Autoform

4 VULKANIZAČNÍ LISOVACÍ FORMY PRO PLÁŠTĚ PNEUMATIK

Vulkanizační lisovací forma je nástroj, ve kterém se působením teploty a tlaku získává pryžový výrobek o požadovaných fyzikálních a mechanických vlastnostech dané hmotnosti a daných rozměrů.

Vulkanizace a lisování je jedním z posledních procesů výroby pláště pneumatik, membrán, a jiných výrobků z technické pryže.

4.1 Půlené vulkanizační lisovací formy

Tento druh forem (**Obr. 13**) se vyznačuje jednou dělicí rovinou. Tyto poloviny jsou osazeny dezénovou vložkou a kroužkováním. Jedná se o primitivní nástroj využívaný při výrobě diagonálních pláště nebo výrobků z technické pryže. Pro výrobu radiálních pláště je tento druh nevhodný. Nevhodnost je dána vertikálním otevíráním a následnou deformací pláště v oblasti dezénu a vyžadování dopnutí pláště po obvodu, to je pro pláště s ocelovým nárazníkem nežádoucí.

Výhody půlených forem plynou z jednoduchosti na údržbu a nízké ceny na výrobu. [8]

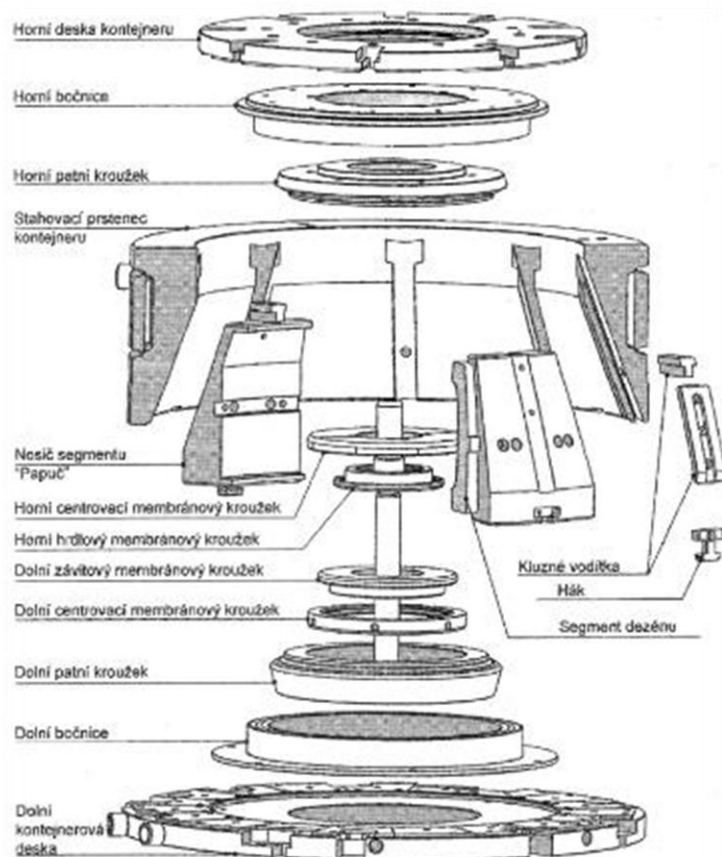


Obrázek 13 Půlená vulkanizační forma

4.2 Segmentové vulkanizační lisovací formy

Segmentová vulkanizační lisovací forma (**Obr. 14**) je pokroková technologie pro výrobu plášťů pneumatik. Složena je z horní desky kontejneru, horní bočnice, horního patního kroužku, stahovacího prsteneč kontejneru, nosiče segmentu, horního centrovacího membránového kroužku, horního hrdlového membránového kroužku, dolního závitového membránového kroužku, dolního centrovací membránový kroužek, dolního patního kroužku, dolní bočnice, dolní kontejnerové desky, kluzného vodítka, háku a segmentu dezénu.

Radiální pohyb segmentů je zajištěn mechanismem v kontejneru. Výhody segmentových forem plynou z radiálního pohybu segmentů při otevírání a zavírání formy. Nedochozí tak k velkým deformacím dezénových figur v koruně pláště. Hlavní nevýhoda segmentových forem je ve vysoké ceně a náročné údržbě. [7,8]

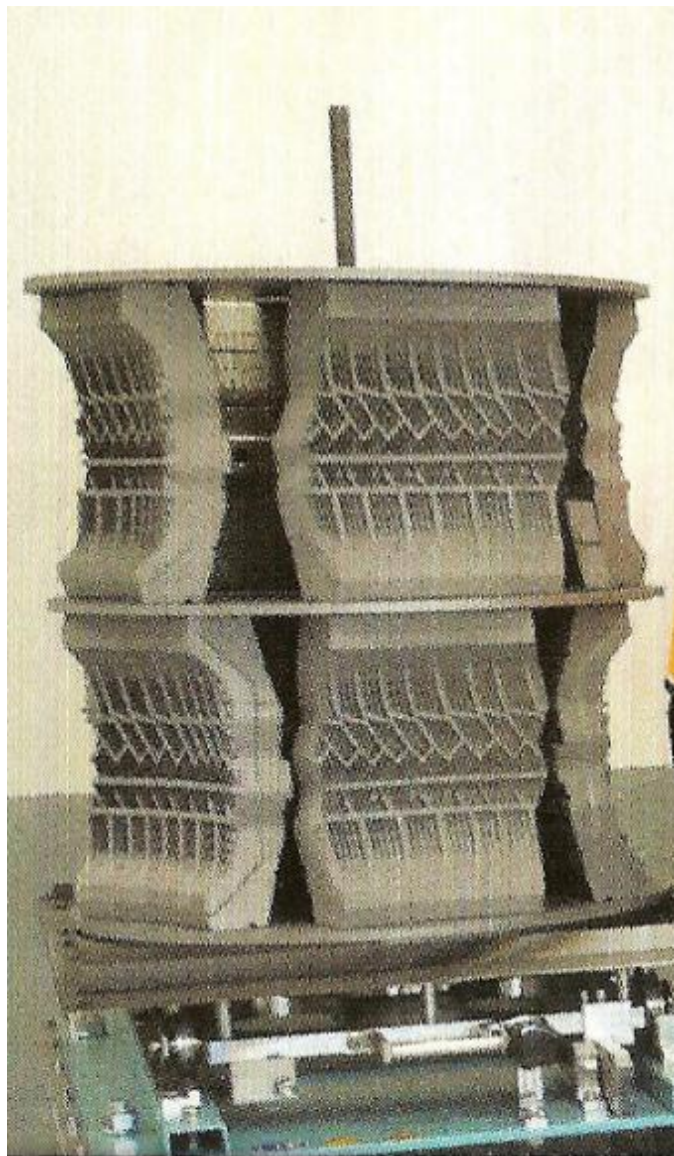


Obrázek 14 Řez segmentovou vulkanizační lisovací formou

4.2.1 Dezénové segmenty

Segmenty (**Obr. 15**) se vyrábí odlitím hliníkové slitiny do formy. V oddělení slévárny se nejprve vyrobí model na víceosých frézkách, který má téměř totožný vzhled budoucího dezénu pláště. Pomocí speciálních gumových otisků, které vykazují vysokou rozměrovou a tvarovou stabilitu a po vložení lamel se ze sádry zhotoví odlévací forma. Povrch formy se následně dokončuje ručně, začišťuje se povrch a srovnávají nerovnosti. Odlitím hliníkové slitiny do sádrové formy je ukončen základní výrobní proces ve slévárně.

Odlité segmenty se následně opracovávají (soustruží a frézují), aby vše rozměrově sedělo v lisovacím kontejneru. Pro správnou funkci formy je nutné odvzdušnění. V dezénovém kruhu se vrtá několik set děr pro speciální euro-ventily. [7]



Obrázek 15 Dezénové segmenty

4.2.2 Bočnice

Bočnice se vypalují z hutních ocelových polotovarů, které se následně soustruží a tepelně zpracovávají. Do takto zhotoveného základního tvaru bočnice se frézují drážky pro výměnné štítky. Po dopasování štítku v bočnici se frézuje popis, který se vylisuje na finální výrobek. Na bočnici je nutno zhotovit odvzdušnění. [7]

4.2.3 Patkové kroužky

Podobně jako bočnice se i patkové kroužky musí vypálit z ocelových polotovarů, tepelně zpracovávat a soustružit. Tak, jak bylo nutné zhotovit odvzdušnění dezénových segmentů a bočnic se zhotovuje odvzdušnění i na patkových kroužcích. [7]

5 MATERIÁLY FOREM

Forma je sestava skládající se z několika dílů, jak funkčních, tak pomocných. Na konstrukci forem jsou kladeny technické požadavky z hlediska požadované kvality výrobku, životnosti, a ekonomické úspornosti. Tyto vlastnosti jsou ovlivnitelné především z hlediska použitých materiálů použitých při výrobě forem.

Používané materiály při výrobě forem jsou:

- Oceli
- Slitiny neželezných kovů
- Ostatní materiály používané k izolaci apod.

Nejvýznamnějším materiálem je ocel kvůli své obtížné nahraditelnosti z hlediska mechanického a ekonomického. Nejvíce využívanou ocelí jsou oceli tříd 11 dle ČSN.

5.1 Konstrukční oceli

Konstrukční oceli jsou všeobecně používané oceli pro stavbu strojů, dopravních prostředků, předmětů denní spotřeby atd. Rozšířené jsou především pro své vhodné mechanické vlastnosti. Tyto oceli vynikají vysokým modulem pružnosti, mezí kluzu, tažností, vrubovou houževnatostí nebo odolností v různých teplotních podmínkách. Často se také požaduje odolnost proti opotřebení, který můžeme zlepšit vhodným tepelným nebo chemicko-tepelným zpracováním. Konstrukční oceli můžeme dělit jako uhlíkové obvyklých jakostí, uhlíkové ušlechtilé a na slitinové ušlechtilé. Chemické složení vybraných konstrukčních ocelí je uvedeno v **tabulce 1**. [9]

Využívané oceli pro výrobu forem jsou:

- Uhlíkové oceli obvyklých jakostí, ty zůstávají v normalizačně žíhaném stavu, v případě předchozího pálení kyslíkem se následně žíhají na měkko.
- Oceli uhlíkové ušlechtilé se používají pro součásti, kde je nutná vyšší pevnost.

Tabulka 1 Chemické složení vybraných konstrukčních ocelí

W.-Nr.	CHEMICKÉ SLOŽENÍ [%]									konstrukční oceli
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni _{max}	N	P _{max}	S _{max}	
1.0570	0,20	1,60	0,55					0,040	0,040	
1.1191	0,42-0,5	0,5-0,8	0,4	0,4	0,1	0,4	0,4	0,035	0,035	
1.7131	0,14-0,19	1,10-1,40	0,17-0,37	0,80-1,10				0,035	0,035	

- Oceli k cementování

Cementováním rozumíme způsob chemicko-tepelného zpracování, při kterém se nauhličuje povrchová vrstva součásti. K cementování vybíráme oceli s nižším obsahem uhlíku (0,1 - 0,25% C). Cementovaná vrstva nemá obvykle více jak 0,9 % C. Cementační oceli jsou převážně ušlechtilé uhlíkové (třídy 12) nebo slitinové (třídy 13-16). Ocel volíme podle požadované tvrdosti cementované vrstvy a houževnatosti jádra po tepelném zpracování. [9]

- Oceli k nitridování

Oceli vhodné k nitridaci, jsou zvláštní skupinou ocelí. Obsahem uhlíku a způsobem tepelného zpracování se před nitridací patří k ocelím k zušlechťování. Přísadové prvky volíme podle požadované tvrdosti nitridované vrstvy (800-100 HV) a odolnosti proti otěru. Základními prvky ocelí k nitridaci jsou Al, Cr, Mo, V. Al, Cr, V tvoří tvrdé a chemicky stále sloučeniny – nitridy (do 600 °C). [9]

Materiál použitý k výrobě zkušebního tělesa pro lisování v diplomové práci je konstrukční ocel W.Nr. 1.0570 s následujícími vlastnostmi:

- **1.0570**

Ocel 1.0570 je univerzální konstrukční ocel s jemnozrnnou strukturou a dobrými mechanickými vlastnostmi. Ocel je svařitelná a dělitelná plamenem. Má dobré hodnoty vrubové houževnatosti. Používá se v konstrukcích staticky i dynamicky namáhaných. Tuhost oceli je garantována do teploty 0 °C.[10]

garantovaná pevnost = 490 – 630 MPa

mez kluzu = min 355 MPa

5.2 Nástrojové oceli

Dělení nástrojových ocelí je možno pojmut z více hledisek. Jedno z dělní může být například:

- Nástrojové oceli nelegované
- Nástrojové oceli legované, pro práci za tepla
- Nástrojové oceli, vhodné pro práci za studena
- Rychlořezné oceli

Chemické složení uvádí **Tabulka 2**.

Tabulka 2 Chemické složení vybraných nástrojových ocelí

W.-Nr.	CHEMICKÉ SLOŽENÍ [%]									
	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Ni _{max}	P _{max}	S _{max}
1.1730	0,40-0,50	0,60-0,80	0,15-0,40					0,25	0,035	0,035
1.2080	1,90-2,20	0,15-0,45	0,10-0,40	11,00-12,00				0,50	0,030	0,030
1.2083	0,38-0,45	1,00	1,00	12,50-13,50					0,030	0,030
1.2085	0,28-0,38	1,00	1,00	15,00-17,00				1,00	0,030	0,030
1.2162	0,18-0,24	1,10-1,40	0,15-0,35	1,00-1,30					0,030	0,030
1.2311	0,35-0,45	1,30-1,60	0,20-0,40	1,80-2,10		0,15-0,25			0,035	0,035
1.2312	0,35-0,45	1,40-1,60	0,30-0,50	1,80-2,00		0,15-0,25			0,030	0,05-0,10
1.2343	0,40	0,40	1,00	5,30		1,30	0,40		0,030	0,030
1.2358	0,60	0,80	0,35	4,50		0,50	0,20			
1.2363	0,90-1,05	0,40-0,70	0,20-0,40	4,80-5,50			0,10-0,30		0,035	0,035
1.2379	1,50-1,60	0,15-0,45	0,10-0,40	11,0-12,0		0,60-0,80	0,90-1,10		0,030	0,030
1.2436	2,00-2,30	0,30-0,60	0,10-0,40	11,00-13,00	0,60-0,80				0,030	0,030
1.2631	0,55	0,50	0,90	8,50	1,10	1,10	0,20			
1.2714	0,50-0,60	0,50-0,90	0,30-0,60					1,50-1,90	0,030	0,030
1.2767	0,40-0,50	0,15-0,45	0,10-0,40	1,20-1,50	0,40-0,80	0,15-0,35		3,80-4,30	0,030	0,030
1.2842	0,85-0,95	1,90-2,10	0,10-0,40	0,20-0,50			0,05-0,15	0,30	0,030	0,030
1.3343	0,80-0,90	0,45	0,45	3,80-4,60	5,50-7,00	4,50-5,50	1,50-2,20		0,035	0,035

nástrojové oceli

Vybrané nástrojové oceli označené dle ČSN EN 10027-2 pro provedení experimentu jsou:

- **1.2085**

Je korozivzdorná, martenzitická ocel s obsahem chromu 15-17 %. Ocel je s vyšším obsahem síry, která zajišťuje její snadnější obrobiteľnosť. Zajištěna je rozměrová stálost a dobrá odolnost proti mechanickému poškození. Tato ocel se dodává v zušlechťeném stavu. Ocel se využívá k výrobě rámů forem pro zpracování agresivních polymerů nebo k výrobě forem pracujících ve vlhkém prostředí. [10]

pevnost v dodaném stavu = 930 – 1080 MPa

tvrdost v dodaném stavu = 290 – 320 HB

- **1.2162**

Je ocel legována manganem a chromem. Ocel je svařitelná, středně prokalitelná a vhodná pro chemicko-tepelnému zpracování (nitridování, cementování). Po cementování a následném tepelném zpracování je odolná proti mechanickému opotřebení. Takto chemicko-tepelně zpracovaná ocel má vysokou povrchovou tvrdost a poměrně houževnaté jádro. Ocel se využívá na výrobu forem pro gumárenský, plastikářský a sklářský průmysl. Dále pro cementované strojní součásti jako vodící čepy, tyče, lišty, pastorky atd. [10]

garantovaná pevnost = 700 – 750 MPa

tvrdost v žíhaném stavu na měkko = 210 HB

- **1.2311**

Je ocel, která je legována chromem, molybdenem a manganem. Vyniká houževnatostí, rozměrovou stálostí, pevností za tepla a dobrou obrobiteľnosť. Tato ocel je obvykle dodávána ve stavu zušlechťeném, a proto ji není nutné následně tepelně zpracovávat. Tato ocel nevykazuje problém s prokalitelností. Ocel je možno chemicko- tepelně zpracovávat nitridováním a cementováním. Ocel se využívá k výrobě rámů forem jak pro zpracování polymerů, tak pro tlakové lití kovů. Dále je ocel používána na výrobu pomocných tvářecích nástrojů používaných při tváření za tepla. Z oceli 1.2311 je možné vyrábět i strojní součásti s požadovanou pevností a zároveň houževnatostí. [10]

pevnost v dodaném stavu = 900 – 1100 MPa

tvrdost v dodaném stavu = 290 – 320 HB

- **1.2312**

Ocel je obdobná chemickým složením a použitím s ocelí 1.231. Ocel 1.2312 má vyšší zastoupení síry a to z důvodu lepší obrobiteľnosti. Nevýhodou přídavku síry je snížení lešitelnosti povrchu. [10]

pevnost v dodaném stavu = 900 – 1100 MPa

tvrdost v dodaném stavu = 280 – 320 HB

- **1.2363**

Ocel je legována chromem, molybdene a vanadem. Je rozměrově stálá při tepelném zpracování. Ocel je dobře prokalitelná a samokalitelná. Je možno ji nitridovat. Ocel 1.2363 je houževnatá a otěruvzdorná. Díky těmto vlastnostem je využívána na výrobu kalibrů měřidel a nástrojů pro stříhání, lisování, válcování závitů atd. [10]

garantovaná pevnost = 750 – 800 MPa

tvrdost v žíhaném stavu na měkko = 235 HB

- **1.2379**

Ocel je legována chromem, molybdenem a vanadem. Je kalitelná, dobře prokalitelná a kalitelná jak v oleji, tak i na vzduchu a je odolná vůči popouštění při práci za vyšších teplot. Je možno ji nitridovat. Ocel je houževnatá a odolná vůči opotřebení, obtížně se brousí. Využívá se na trvanlivé nástroje (nože lisů, nůžek), průvlaky, válce na výrobu závitů, pro-

tahovací trny. Dále se ocel 1.2379 využívá na výrobu forem pro tváření prášků, polymerů, keramiky a skla. [10]

garantovaná pevnost = 750 – 800 MPa

tvrdost v žíhaném stavu na měkko = 250 HB

- **1.2436**

Ocel je legována chromem (11-13 %) a vysokým obsahem uhlíku (2-2,3 %), struktura je ledeburitická. Složením je zaručena otěruvzdornost a rozměrová stálost. Ocel je dobře prokalitelná, kalí se i na vzduchu a je možno ji nitridovat. Využití oceli se najde při výrobě nástrojů pracujících za studena (razníky, střížné nástroje, nože, nástroje pro protlačování a hluboké tažení, měřidla, plastikářské formy) [10]

garantovaná pevnost = 800 – 850 MPa

tvrdost v žíhaném stavu na měkko = 250 HB

- **1.2767**

Ocel je legována chromem, niklem, molybdenem a vanadem. Ocel je samokalitelná a rozměrově stála při TZ. Díky vhodnému legování vyniká vysokou vrubovou houževnatostí KCV. Obtížněji se konvenčně obrábí, proto je vhodné ji leptat nebo elektroerozivně obrábět. Dobře se leští. Ocel 1.2767 je odolná vůči mechanickému opotřebení, z toho plyne i její použití při výrobě nástrojů. Využívá se pro výrobu tvárníků a tvárnic forem pro vstříkování polymerů, dále se využívá při výrobě řezných, ohýbacích a stříhacích nástrojů. [10]

garantovaná pevnost = 880 MPa

tvrdost v žíhaném stavu na měkko = 260 HB

- **1.2842**

Jedná se o, v průmyslu známou ocel jako, stabilku. Je to mangan – chrom – vanadová velmi univerzálně použitelná nástrojová ocel. Tato ocel je středně prokalitelná, kalitelná v oleji. Při tepelném zpracování je rozměrově stálá. Vyniká kombinací tvrdosti a houževnatosti po TZ. Po žíhání na měkko se dobře obrábí, leští. Nástroje vyrobené z této oceli jsou odolné vůči opotřebení. Využití najde ve tváření plastických a gumárenských nebo keramických hmot, dále pro nejrůznější řezné, ohýbací, lisovací nástroje, lišty, kluzné vedení, pravítka, desky jednoúčelových strojů atd. [10]

garantovaná pevnost = 740 MPa

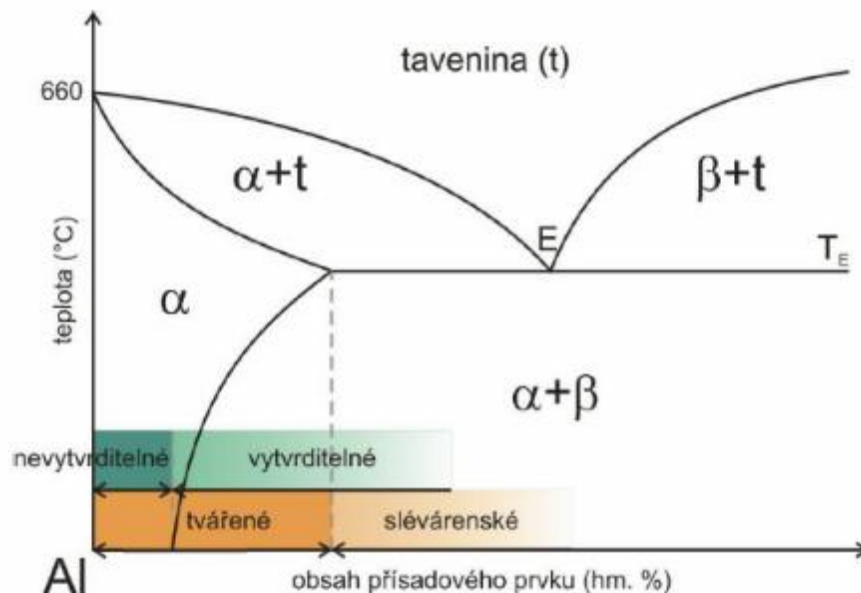
tvrdost v žíhaném stavu na měkko = 220 HB

5.3 Slitiny hliníku

Nejčastějšími slitinami hliníkových slitin je Al-Cu, Al-Si, Al-Mg nebo komplexně legované varianty Al-Cu-Mg-Si, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg-Cu apod. Při rovnovážných podmínkách jsou tvořeny tuhým roztokem Al a intermetalickými fázemi CuAl_2 , Al_2CuMg apod.

Slitiny hliníku jsou děleny (**Obr. 16**) následovně:

- Slitiny pro tváření
 - vytvrditelné
 - nevytvrditelné
- Slitiny pro slévání
- Slitiny vyrobené práškovou metalurgií



Obrázek 16 Rozdělení slitin hliníku

5.3.1 Slitiny pro slévání

Slitiny hliníku určené k slévárenským účelům musí mít dobré charakteristiky tekutosti, nízkou náchylnost k segregacím, vzniku trhlin a pórů a v neposlední řadě dobré mechanické vlastnosti a korozní odolnost. Pro zjemnění zrna legujeme Ti, Zr, B, V apod.

- Slitiny Al-Cu

Tato slitina má poměrně složitý diagram a praxi se používají slitiny s obsahem mědi do 12 %. Slévárenské vlastnosti jsou horší než u siluminů. Slitiny Al-Cu jsou náchylnější k segregacím a ke vzniku trhlin za tepla. Slévárenské vlastnosti se vylepší přidáním křemíku, zároveň však zhoršíme vlastnosti mechanické.

- Slitiny Al-Mg

U této slitiny není definováno eutektikum. Slévárenské vlastnosti jsou nižší než u siluminů. Přednosti slitiny jsou ve vysoké korozivzdornosti, dobrých mechanických (dobrá pevnost a rázová houževnatost) vlastnostech a dobré obrobiteľnosti. Legováním Ti nebo Zr se zvyšují mechanické vlastnosti. Odlitky z Al-Mg mohou pracovat při zvýšené vlhkosti.

- Slitiny Al-Si

Al-Si je nazýván také jako Silumin a obsahuje okolo 10-13 % Si. Jeho konstituce se blíží eutektickému složení. Vykazuje dobré mechanické a antikorozi vlastnosti. Eutektikum v binárních siluminech představuje směs tuhého roztoku α a krystalů téměř čistého křemíku (fáze β). Pro odlitky se používá velmi omezeně. [11]

6 CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLŮ

Je důležitou technologií sloužící k zvýšení mechanických vlastností povrchů a zároveň změna chemického složení plochy do definované hloubky, jejímž účelem je chemicky chránit povrch formy.

K základním chemicko-tepelným úpravám forem pro zpracování kaučukových směsí patří cementování, nitridováním, karbonitridováním apod. s následujícím tepelným zpracováním.

6.1 Cementování

Procesem nauhličení neboli cementování se v praxi dosahuje vysoké tvrdosti, odolnosti materiálu proti opotřebení a únavovému porušení v povrchové vrstvě. Vzniká rozdílná struktura v jádru součástky. Jádro je oproti povrchu houževnaté a odolává proti křehkému porušení. Povrch se difuzí obohacuje o uhlík. Pro cementaci jsou zejména vhodné nízkouhlíkové oceli (do 0,2% C), optimum koncentrace uhlíku v nauhličované vrstvě je 0,8 % C. Nauhličená vrstva se pohybuje v rozmezí tlouštěk 0,5 – 1,3 mm. Výsledná tvrdost je okolo 800 HV. [12]

- Nauhličování v tuhém prostředí

Součástky se cementují v uzavřeném prostředí, ve kterém se nachází BaCO_3 , uhlí a koks. Kontejner se zahřeje na teplotu 900 °C. Jedná se o nejjednodušší proces nauhličování. Nevýhodou je nereprodukovatelnosti procesu, nerovnoměrná hloubka nauhličené vrstvy a nehomogenní koncentrace uhlíku v povrchové vrstvě. [12]

- Nauhličování v plynném prostředí

Jedná se o nejvíce technicky používaný druh nauhličování. Nauhličuje se v endoatmosféře (vzniklá neúplným spálením zemního plynu) nebo v atmosféře složené z produktů štěpení metanolu přímo v peci a přídavkem N_2 , propanu nebo zemního plynů. Proces je kontrolovaný sondami a automatizovaný. [12]

- Nauhličování v roztavených solích

Dnes se jedná o historickou metodu, při které se součástky nauhličovaly v toxických solích NaCN [12]

- Nauhličování ve vakuu

Všeobecně lze vakuum označit jako nižší tlak plynu oproti atmosférickému tlaku (vakuum nízké, střední, vysoké a ultravysoké). Při nauhličování se používají uhlovodíky (metan, propan, acetylen) v rozsahu tlaků 100 – 300 Pa. Nauhličování ve vakuu je ekologický proces, dobře začlenitelný do výrobních linek, součástky netrpí povrchovou oxidací. Proces je dnes uzpůsoben, tak že je možno po nauhličení realizovat proces kalení. Kalení probíhá v přetlakové atmosféře N₂. [12]

- Kalení po procesu nauhličování

Po procesu nauhličení je nutno materiál tepelně zušlechtit. Probíhá kalení a následné popouštění. Kalí se obvykle do oleje o teplotě 50 – 60 °C. v progresivních technologiích se využívá přetlak v dusíkových atmosférách. Po kalení součástek v oleji se musí vše odmastit a cca do 15 min popustit. Toto bezprostřední popouštění je nutné kvůli eliminaci vzniklého pnutí po kalení a vzniku trhlin. Popouští se při 180 – 200 °C po dobu 1 hodiny. [12]

6.2 Karbonitridace

Karbonitridace je proces, při kterém se součástky z nízkouhlíkových ocelí obohacují uhlíkem a dusíkem. Nasycuje se v prostředí plynném nebo v roztavených solích kyanidů. Plynné atmosféry jsou složeny z uhlovodíků a dusíku získaného štěpením amoniaku. Proces probíhá při nižších teplotách (570 až 620 °C) než při cementování. Po karbonitridaci není nutno součástky kalit. Popouštění probíhá při 180°C po dobu 1 hodiny. Hloubka vrstvy je do 0,01 – 0,05, která obsahuje více než 8% N a více než 2% C mm a tvrdosti až 1000 HV. Karbonitridace se nepoužívá na součástky zatížené velkými tlaky. Vhodné jsou součástky namáhané na otěr (kalibry, klec ložiska, čepy atd.) [12,13]

6.3 Nitridace

Při nitridaci se ocel sytí atomárním dusíkem při teplotách 450 až 550 °C. Při těchto teplotách má dusík ve feritu největší rozpustnost. Výsledkem je tenká tvrdá povrchová vrstva obsahující velmi tvrdé nitridy. Nitridováním se zvyšuje tvrdost, odolnost proti opotřebení a únavě a odolnost proti korozi. Nitridace je na rozdíl od cementace zpravidla konečnou operací tepelného zpracování, nitridovaný předmět musí být opracovaný na konečné rozměry již před nitridací. Oceli vhodné pro nitridování obsahují vyšší obsah uhlíku ve srovnání s ocelmi pro cementaci. Výrazné zvýšení tvrdosti se dosahuje u ocelí obsahujících Cr, Ni a Al. Nitridováním se získá povrchová tvrdost okolo 1200 HV. Podstatou zpevnění a zvýšení tvrdosti povrchu je vznik stabilních, jemně disperzních nitridů v povrchových vrstvách. Rychlost vzniku nitridované vrstvy je 0,1 mm za 10 hodin. Výhodou nitridované vrstvy je zachování její tvrdosti až do teploty 500 °C. Dalšími příznivými vlastnostmi nitridovaných povrchů je odolnost proti kavitaci, korozi, ale také vyšší žárupevnost. [12]

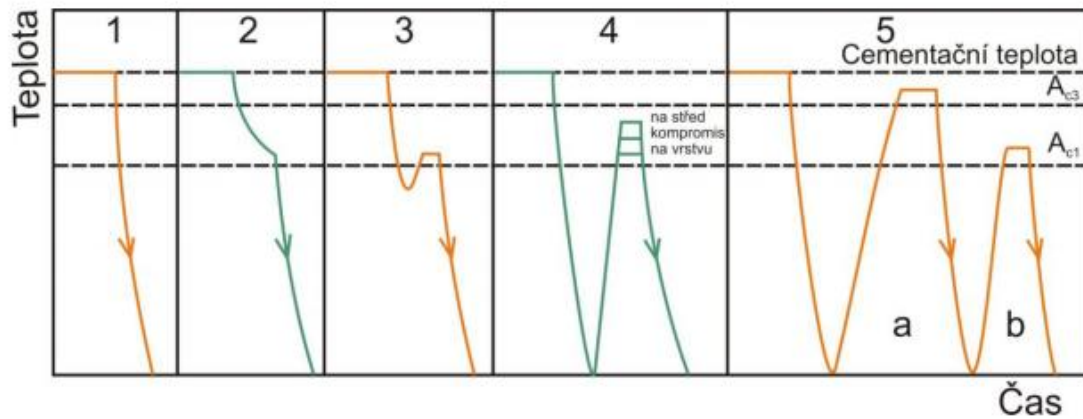
6.4 Nitrocementace

Při nitrocementování se difuzně obohacuje povrch současně dusíkem a uhlíkem. Proces probíhá při nižších teplotách (840 – 860 °C) než při cementování. Podobně jako po cementaci musí následovat kalení a popouštění. Struktura nitrocementované vrstvy se liší od cementační 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 podíl zbytkového austenitu, to vede k nižší povrchové tvrdosti, vyšším plastickým vlastnostem a zvýšené rázové houževnatosti. [12,13]

6.5 Kalení po cementování

Proces cementování nebo nitrocementování je zakončen kalením a nízkoteplotním popouštěním. Až po těchto procesech se dosahuje výsledných požadovaných vlastností. Povrchová vrstva je eutektoidní až nadeutektoidní až jádro vykazuje feriticko-perlitickou strukturu. Vyšší koncentrace uhlíku vytváří na povrchu cementační síťoví, které se může odlupovat. Po kalení a nízkoteplotním popouštění je struktura tvořena popuštěným martenzitem. Struktura jádra se po kalení cementačních uhlíkových ocelí ovlivní jen jako normalizačním žiháním, zjemní se původní feriticko-perlitická struktura. U legovaných ocelí je konečná struktura jádra tvořená nízkopopuštěným nízkouhlíkovým martenzitem. [12,13]

Možné postupy kalení jsou vyznačeny níže v **obrázku 17**.



Obrázek 17 Postupy kalení 1 – přímé z cementační teploty, 2 – s přichlazením, 3 – s podchlazením, 4 – po ochlazení z cementační teploty, 5 – dvojité kalení a) na jádro, b) na vrstvu

7 POVRCHOVÉ ÚPRAVY

Technická spolehlivost je pro výrobek definována jako souhrn jeho vlastností, které mu umožňují během požadované doby plnit stanovené funkce. Jako základní pojmy zde vystupují dílčí vlastnosti ovlivňující především provozní spolehlivost, z nichž za hlavní se považují bezporuchovost, životnost a udržovatelnost.

Je zřejmé, že povrchové úpravy mohou mít často zásadní vliv na uvedené vlastnosti. Specifikace jednotlivých vlastností, vyjadřujících způsobilost výrobku plnit funkce, pro které je určen, musí najít svůj odraz ve zhodnocení jeho souhrnné užitné hodnoty. Ta však není určována pouze provozní spolehlivostí, ale je u řady výrobků dána například estetickým vzhledem, podstatné mohou být ekonomické ukazatele výrobku, zabezpečení servisu a další aspekty.

Souhrnné zhodnocení užitné hodnoty představuje pojem jakost. Jde v podstatě o souhrn vlastností funkčních, vzhledových a provozně spolehlivostních, hodnocených s ohledem na stupeň technického vývoje, ekonomiky a ekologie výroby. Povrchové technologie mají se souhrnnou jakostí úzkou souvislost. Vhodnou povrchovou technologií může být pozitivně ovlivňována technická úroveň funkce, spolehlivost výrobku a jeho estetický vzhled. U vytvářených vrstev a povlaků je zaveden pojem technický život povlaku, který vyjadřuje dobu provozu nebo skladování výrobku do okamžiku mezního znehodnocení stanoveného technickou dokumentací. [14]

7.1 Speciální povrchové vrstvy

Většina degračních mechanismů se iniciuje a šíří z poruch vzniklých na povrchu součástek. Vytváření povrchových vrstev je významné pro zvýšení trvanlivosti. Povlak na součástce vytváří ostré rozhraní mezi povlakem a substrátem. Jde o jiný princip tvorby vrstvy oproti klasickému chemicko-tepelnému zpracování. Povrchové vrstvy mohou tvořit široké rozmezí tloušťek. Povlaky zvyšují ořezuvzdornost, korozní odolnost nebo vedou k vytvoření tepelné bariéry apod. [12,14]

7.1.1 Fyzikální způsoby tvorby povlaků (PVD)

Technologie založená na fyzikální depozici z par. Jde o fyzikální princip tvorby povlaku na součástce. Materiál pro povlakování je odpařován a kondenzuje ve směsi atomů a iontů na povlakované součástce. Teplota procesu je 200 – 500 °C a tlaku 10^{-3} – 10^{-4} Pa. Povlak je o

tloušťce 2 – 5 μm . Správně volený povlak dodá součástce až dvojnásobnou životnost s tvrdostí až 2500 HV. Zvýší se odolnosti proti abrazi a adhezi. Povrchu povlakovaných součástek musí být před procesem povlakování dokonale očištěn, bez oxidických vrstev a o nízké drsnosti. **Tabulka 3** uvádí vlastnosti povlaků. [12,14]

Proces PVD je uskutečněn využitím tří dějů:

- Změna skupenství materiálu povlaku na plynný stav
- Transport par řízenou atmosférou mezi zdrojem a substrátem
- Kondenzací par na povrchu substrátu

K procesům PVD můžeme zařadit následující aplikace:

- Vakuové napařování -
- Iontové napařování
- Vakuové naprašování
- Iontová implantace

Tabulka 3 Vlastnosti povlaků

Vrstva	Struktura	Barva	Tloušťka (μm)	Mikrotvrdost (0,05 HV)/1	Koeficient tření proti oceli	Teplota při depozici	Max. teplota použití
TiN	monovrstva	zlatá	1-5 μm	2300	0,4	<500	600
TiN	monovrstva	zlatá	1-2 μm	2000	0,4	150/250	600
TiCN	gradientní	šedá	1-4 μm	3000	0,4	<500	400
TiAlN	multivrstva	fialová	1-4 μm	3000	0,4	<500	800
AlTiN	monovrstva	černá	1-4 μm	3300	0,4	<500	900
CrN	monovrstva	kovová	1-4 μm	1750	0,4	<500	700
CrC	monovrstva	kovově šedá	1-4 μm	2300	0,4	<500	600
PLC	gradientní	šedá	<1 μm	1200-2000	0,15-0,2	<500	300
AlCrN	monovrstva	šedočerná	<1-5 μm	3300	0,4	<500	1100

7.1.2 Chemické způsoby tvorby povlaků (CVD)

V případě chemických metod vytváření povlaků jsou do pracovních prostorů přiváděny potřebné látky v podobě jejich plynných chemických sloučenin. Tyto metody jsou založené na chemických reakcích plynných směsí nebo směsí plynů a par výchozích látek za zvýšené teploty se substrátem. Výsledkem chemických reakcí je depozice povlaků požadovaných materiálů na povrchu vyhřívaného substrátu. Souhrnně jsou tyto procesy označovány jako CVD (Chemical Vapor Deposition). Podle podmínek (teplota, tlak), za kterých probíhají chemické reakce a růst povlaků, rozlišujeme následující metody CVD:

Členění podle teploty:

- vysokoteplotní HTCVD (High Temperature CVD)
- nízkoteplotní LTCVD (Low Temperature CVD)

Členění podle tlaku:

- při normálním tlaku APCVD (Atmospheric Pressure CVD),
- za sníženého tlaku SBCVD (Subatmospheric Pressure CVD),
- za nízkého tlaku LPCVD (Low Pressure CVD).

Iniciované a zesílené plazmatem:

- iniciované plazmatem PACVD (Plasma Activated/Assisted CVD), PICVD (Plasma Induced CVD)
- zesílené plazmatem PECVD (Plasma Enhanced CVD),
- mikrovlnně generované MPCVD (Microwave Plasma CVD),
- MOCVD (Metal Organic CVD),
- ostatní plazmochemické procesy.

Procesy probíhající za sníženého tlaku mohou být současně, buď vysokoteplotní, nebo nízkoteplotní a všechny procesy iniciované a zesílené plazmatem jsou zároveň vždy nízkotlaké. Hranice teploty pro rozlišení nízkoteplotních a vysokoteplotních procesů CVD je přibližně 1 000 °C. Pro klasické metody CVD využívající reakce v plynech jsou charakteristické vysoké tlaky reakčních plynů ($p \approx 100$ kPa) a nízké kinetické energie částic. [12,14]

8 ZANÁŠENÍ POVRCHU FOREM

Během vulkanizace kaučukové směsi se vulkanizační forma postupně zanáší zbytky. Toto znečištění vede ke snížení jakosti výsledného vulkanizátu. Ovlivněn je rozměr, tvar, ale i následné odformování výrobku. Znečištění forem je negativním jevem i z hlediska ekonomického. Čištění forem způsobuje prostoje ve výrobě. Každé čištění s sebou nese i riziko poškození formy. [15]

Vlastnosti na rozhraní kov – polymer jsou ovlivněny drsností povrchu formy, která určuje adhezi a tření. Jakmile se na povrchu začnou objevovat malé usazeniny, tak další znečišťování probíhá v rychlém sledu.

Faktory ovlivňující špinění forem jsou následující:

- Složení kaučukové směsi
- Materiál a geometrie vulkanizační formy
- Použitého separačního činidla
- Vulkanizační podmínky
- Okolní technologické
- Technologie výroby pryžových výrobků
- Počet cyklů

Vrstva materiálu, která je usazuje na povrchu formy, se skládá ze zbytků lisované kaučukové směsi. Složení kaučukové směsi má ovlivňuje chování na rozhraní kov – polymer.

Usazenin ve formách obvykle obsahují [15]:

- nízkomolekulární kaučuky
- anorganická plniva, např. kaolin, CaSiO_3 , SiO_2 , ZnO
- organické přísady
- oxidy železa z povrchu formy
- separační činidla
- povrchově aktivní činidla
- síťovací činidla

9 METODY ZKOUMÁNÍ POVRCHU

Díky složitosti vyhodnocování kontaminovaného povrchu bylo nutno zvolit optimální metodu pro vyhodnocení. Jako nejvhodnější pro analýzy kontaminovaných ploch ocelí se jeví použití entgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

Tyto metody se řadí do skupiny nedestruktivních analytických metod.

9.1 FTIR

Tato metoda je založena na absorpci infračerveného záření dopadajícího a procházejícího zkoumaným vzorkem. Při průchodu dochází ke změně rotačně-vibračního energetického stavu molekuly v závislosti na změně dipólového momentu molekuly. Tato metoda je vhodná především k identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin. Je možno však identifikovat i anorganické látky. Měří se pohlcení infračerveného záření o různých vlnových délkách zkoumaným materiálem. Infračervené záření je elektromagnetické záření o vlnových délkách 800 nm – 0,5 mm. V infračervené spektroskopii je spíše používána jednotka vlnčet. Vlnčet infračerveného záření je 12500 – 20 cm⁻¹.

Podle konvencí se infračervená spektroskopie dělí podle vlnových délek na:

- FIR (200 - 10 cm⁻¹)
- MIR (4000 - 200 cm⁻¹), tato oblast má pro určování struktur největší význam
- NIR (13000 - 4000 cm⁻¹)

K praktickému rozšíření infračervených spektrometrů dochází až v 80. letech 20. století, které využívají Fourierovu transformaci. Tyto spektrometry pracují na principu interference spektra. Fourierova transformace je matematická metoda, díky které se po interferenci světla dostane klasický spektrální záznam. [16, 17]

9.2 XRF

Rentgenová spektra jsou v porovnání s optickými jednodušší. Na vzniku rentgenových spekter se podílejí elektrony vnitřních slupek. Při nepružné srážce elektronu a atomu může dojít k vytržení elektronu z dané slupky a volné místo v kavitě je pak zaplněno elektronem ze slupky jiné. Tento jev je spojen s vyzářením energetického rozdílu ve formě fotonu nebo s vyražením tzv. Augerova elektronu. Tyto energetické rozdíly jsou charakteristické pro jednotlivé prvky. Tak vzniká celá skupina spektrálních čar. Princip je tedy založen na interakci atomů vzorku s proudem částic nebo záření o vysoké energii.

Rentgenová fluorescenční analýza je jedna z nejlepších analytických technik pro elementární analýzu všech druhů vzorků, ať už se jedná o kapaliny, pevné látky nebo o práškové vzorky. XRF kombinuje vysokou přesnost a správnost s jednoduchou a rychlou přípravou vzorku pro prvkovou analýzu od beryllia (Be) po uran (U) v koncentračním rozmezí od 100 % až po hodnoty nižší než ppm. Dle způsobu detekce se XRF přístroje dělí na vlnově disperzní a energiově disperzní. U energiově disperzních spektrometrů je výstupem spektrum, ve kterém je zobrazen počet pulsů za sekundu (cps) pro příslušné vlnové délky (nm), nebo příslušné energie (keV). Metoda analyzuje povrchovou vrstvu vzorku, proto je nutno vzít v potaz např. oxidaci. [18, 19]

10 ZHODNOCENÍ STUDIJNÍ ČÁSTI

V teoretické části je shrnuta gumárenská část, a to skladba kaučukových směsí a princip vulkanizace. V další části jsou popsány vulkanizační lisy a následně lisovací formy a materiály pro jejich výrobu, zejména oceli a hliníkové slitiny a jejich povrchové úpravy.

Z hlediska kontaminace forem je popsán princip zanášení povrchu forem a jsou popsány metody, kterými lze vyhodnocovat kontaminovaný povrch.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

11 STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE

Cíle práce jsou stanoveny v částech:

- V první části diplomové práce jsou vyhodnoceny vstupní vlastnosti zkušebních těles. Je změřena jakost opracované plochy zkušebních těles.
- Dále jsou pro experimentální část vyhodnoceny vulkanizační charakteristiky vybrané směsi a procesní parametry lisování.
- Lisování na zkušebních tělesech je monitorováno po 10, 25, 50, 75 a cyklech.
- Vyhodnocena bude kaučuková směs a vulkanizát metodou FTIR.
- Z každého lisovacího cyklu jsou metodami FTIR a XRF a optické mikroskopie vyhodnoceny zkušební tělesa.
- V závěru práce je shrnuta ekonomická stránka vybraného problému.

12 VYBRANÉ OCELOVÉ MATERIÁLY

Pro vyhodnocení kontaminace ocelí při vulkanizačním cyklu bylo pro experiment vybráno devět nástrojových ocelí různých vlastností. Zástupce konstrukční oceli je používán na výrobu patních kruhů a bočnic při výrobě pláštů pneumatik.

12.1 Jakost opracování ploch zkušebních těles

S ohledem na využití v gumárenském a plastikářské průmyslu byly vybrány dané jakosti ocelí. Vlastnosti ocelí a jejich chemické složení je popsáno ve studijní části v kapitole 5.2. Zkušební tělesa, na kterých se vulkanizuje patková směs, byla broušena. Po broušení byla změřena jakost opracovaných ploch, kdy tato je uvedena v **Tabulce 4**. Měření drsnosti bylo provedeno dotykovým měřicím přístrojem Mitutoyo SJ – 301 (**Obr. 18**). Toto zařízení je primárně určeno pro měření v dílenském prostředí. Splňuje standarty ISO, DIN, ANSI a JIS. Přístroj měří pomocí dotykového snímacího hrotu (SR2 – kovové materiály) a následně zpracovává strukturu měřeného povrchu podle norem. Měření probíhalo podle normy ČSN EN ISO 4287.



Obrázek 18 Mitutoyo SJ -301

Tabulka 4 Jakost obroběných ploch

W.Nr.	Jakost obroběné plochy Ra (μm)										\bar{x}	s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1.0570	0,23	0,24	0,22	0,20	0,25	0,24	0,23	0,23	0,21	0,21	0,23	0,02
1.2311	0,22	0,23	0,30	0,23	0,21	0,32	0,20	0,22	0,23	0,23	0,24	0,04
1.2085	0,26	0,31	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,30	0,29	0,28	0,02
1.2436	0,19	0,20	0,23	0,20	0,21	0,21	0,25	0,22	0,20	0,19	0,21	0,02
1.2767	0,27	0,29	0,29	0,27	0,32	0,26	0,29	0,33	0,29	0,27	0,29	0,02
1.2162	0,31	0,29	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	0,28	0,30	0,29	0,01
1.2363	0,30	0,32	0,28	0,27	0,29	0,26	0,28	0,31	0,31	0,26	0,29	0,02
1.2842	0,27	0,29	0,29	0,27	0,25	0,31	0,27	0,25	0,26	0,29	0,28	0,02
1.2312	0,27	0,27	0,37	0,27	0,28	0,29	0,27	0,29	0,33	0,24	0,29	0,04
1.2379	0,27	0,24	0,29	0,29	0,26	0,26	0,28	0,26	0,33	0,27	0,28	0,02

13 VULKANIZAČNÍ A PROCESNÍ PARAMETRY LISOVÁNÍ

Díky výraznému problému při zanášení gumárenských lisovacích forem pro pláště pneumatik byla vybrána směs, která se používá na patky pláštů. Toto zanášení forem je především problémové v oblasti patních kruhů. Zanesení patních kruhů je vidět na **Obrázku 19**.



Obrázek 19 Patní kruh a jeho znečištění

Surovinové složení patní směsi je uvedeno v **Tabulce 5**.

Experimentální část probíhala v laboratořích UTB ve Zlíně.

Vulkanizace pláštů pneumatik v provozu probíhá v rozmezí teplot 163-174 °C, proto byla zvolena střední vulkanizační teplota na 170 °C. Dodána byla vulkanizační charakteristika patní směsi při 160 °C, kde optimum vulkanizace je při čase 6 min. Bylo tedy nutno zjistit

vulkanizační charakteristiky pro teplotu 170 °C, a to na vulkanometru Monsanto 200. Optimum vulkanizace t_{90} bylo zjištěno na 4,5 minuty při 170 °C.

Tabulka 5 Surovinové složení patkové směsi

Patková směs	Zastoupení ve směsi (%)
Přírodní kaučuk s konstantní viskozitou	9,36
Syntetický kaučuk	37,44
Regenerát	2,81
Zpracovatelské přísady	0,09
Saze n0550	17,78
Saze n0339	15,45
Změkčovadla – olej	0,47
Změkčovadla – vosk	0,87
Aktivátor – oxid zinečnatý	1,40
Aktivátor – stearin	0,70
Změkčovadla	1,41
Pryskyřice	2,34
Antidegradanty	1,87
Urychlovače	1,36
Síra	1,83
Retardéry	0,14
Odpad z vytlačování (vrací se do směsi)	4,68
Σ	100

Fyzikální a mechanické hodnoty patní směsi uvádí **Tabulka 6**.

Tabulka 6 Fyzikální a mechanické hodnoty patní směsi

Pevnost	13	MPa
Tažnost	190	%
Modul 100%	6,1	MPa
Tvrdost	75	ShA
Odrazová pružnost	56	%

Procesní parametry vulkanizace jsou uvedeny v **Tabulce 7**.

Tabulka 7 Procesní parametry vulkanizace

procesní parametry vulkanizace		
čas vulkanizace	4,5	[min]
teplota vulkanizace	170,0	[°C]
lisovací tlak	13,0	[MPa]



Obrázek 20 Vulkanizační lis a vulkanometr Monsanto 2000



Obrázek 21 Vulkanizační desky s tělesy

14 ANALÝZA KONTAMINACE OCELÍ

Pro analýzu vybraných druhů ocelí byl zvolen postup následující. Nejprve bylo nutné znát přesnou skladbu vybrané směsi. Vybrána byla patková směs. Metodou FTIR byly zjištěny spektra jednotlivých použitých gumárenských surovin. Konkrétně se zjistilo spektrum zpracovatelských přísad, aktivátorů, změkčovadel, pryskyřic, antidegradantů, retardérů vulkanizace a síry. Dále bylo nutné změřit spektrum zamíchané kaučukové směsi a jejího vulkanizátu.

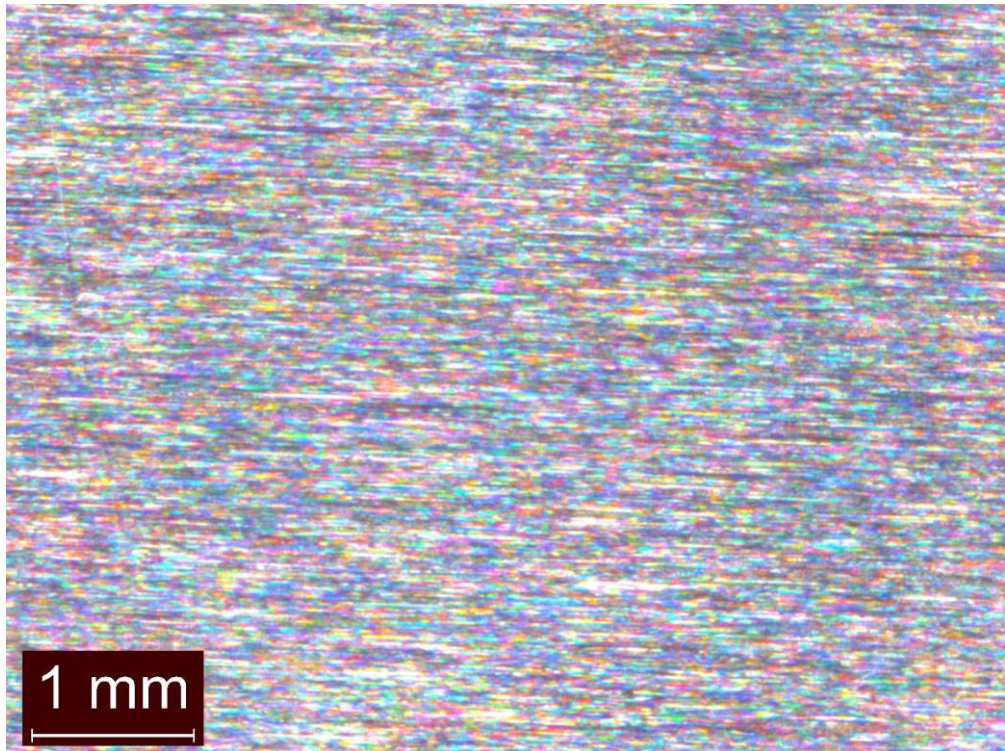
Metodou FTIR a XRF byly následně analyzovány plochy zkušebních těles z nástrojových a jedné konstrukční oceli.

14.1 Optická mikroskopie

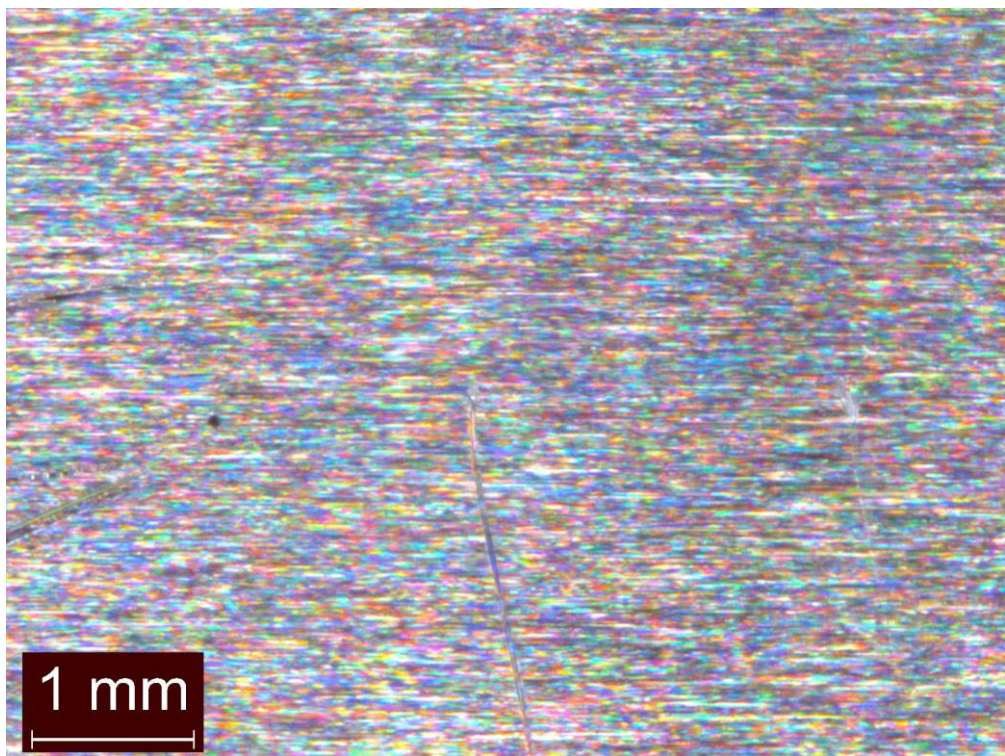
Ocelové lisovací tělesa z daných materiálů byly v průběhu lisování sledovány a foceny pod mikroskopem při zvětšení 50x, 100x a 200x po 10, 25, 50, 75 a 100 lisovacích cyklech. Vybrané jsou fotografie oceli 1.0570 a 1.2085. ostatní focené materiály jsou v příloženém DVD. Cílem je srovnat míru kontaminace oceli v čase. Ukazuje se, že stejně, jak je v literatuře uvedeno, tak i experiment ukázal, že nejprve ulpívají malé části, které se následně velmi rychle zvětšují.

14.1.1 Cyklus 10

- Zvětšení 50x

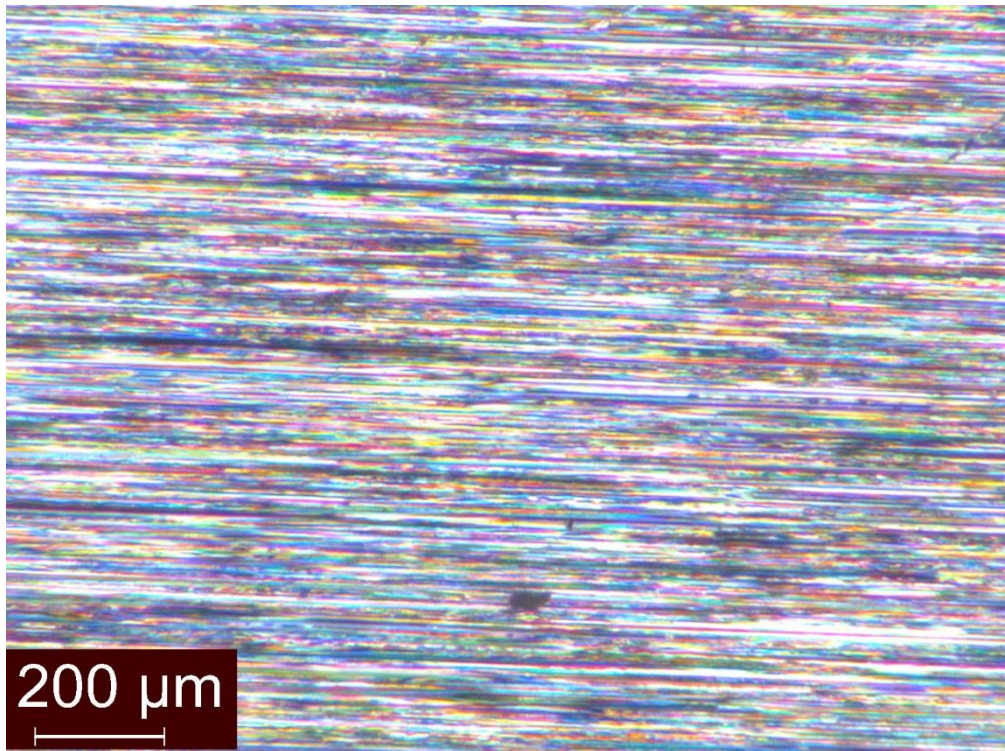


Obrázek 22 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus10

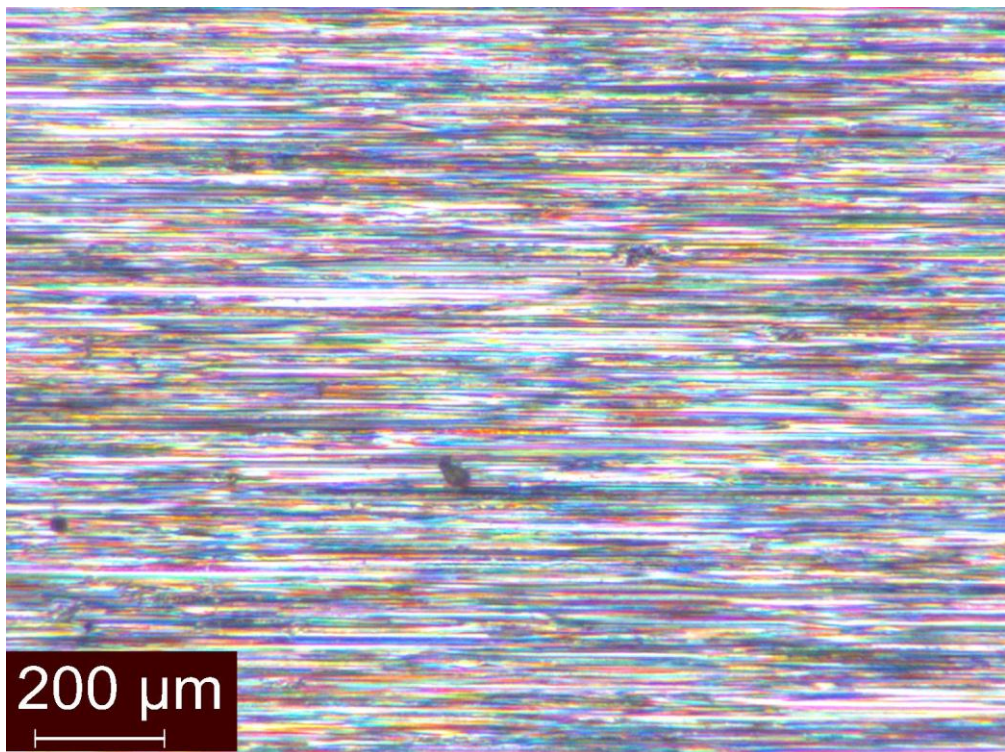


Obrázek 23 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus10

- Zvětšení 200x



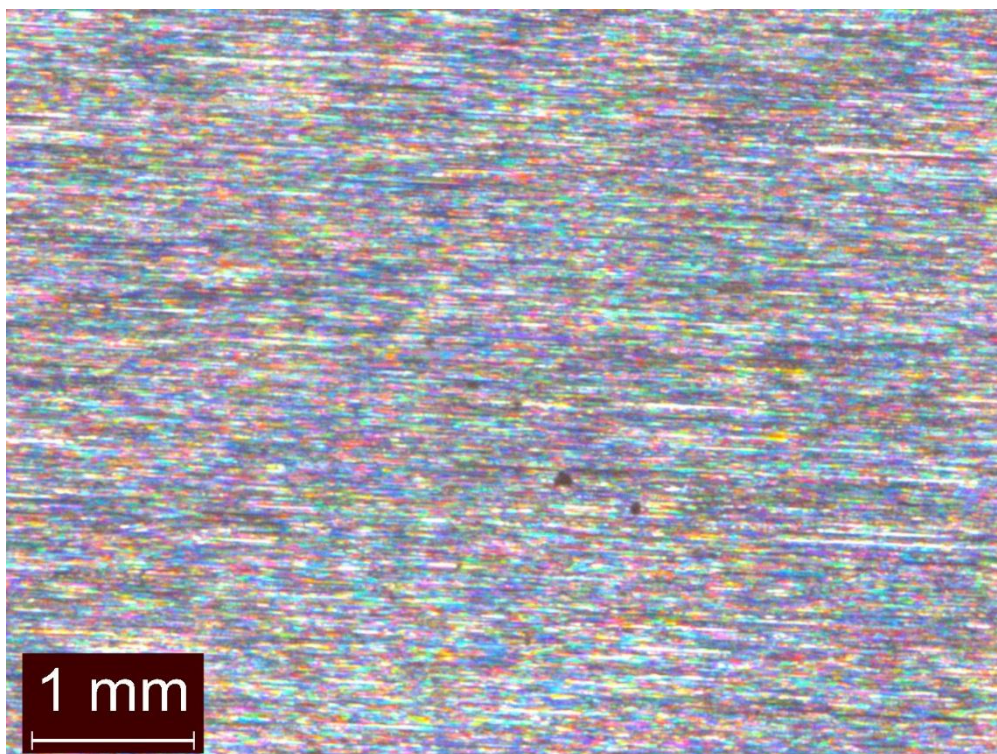
Obrázek 24 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus10



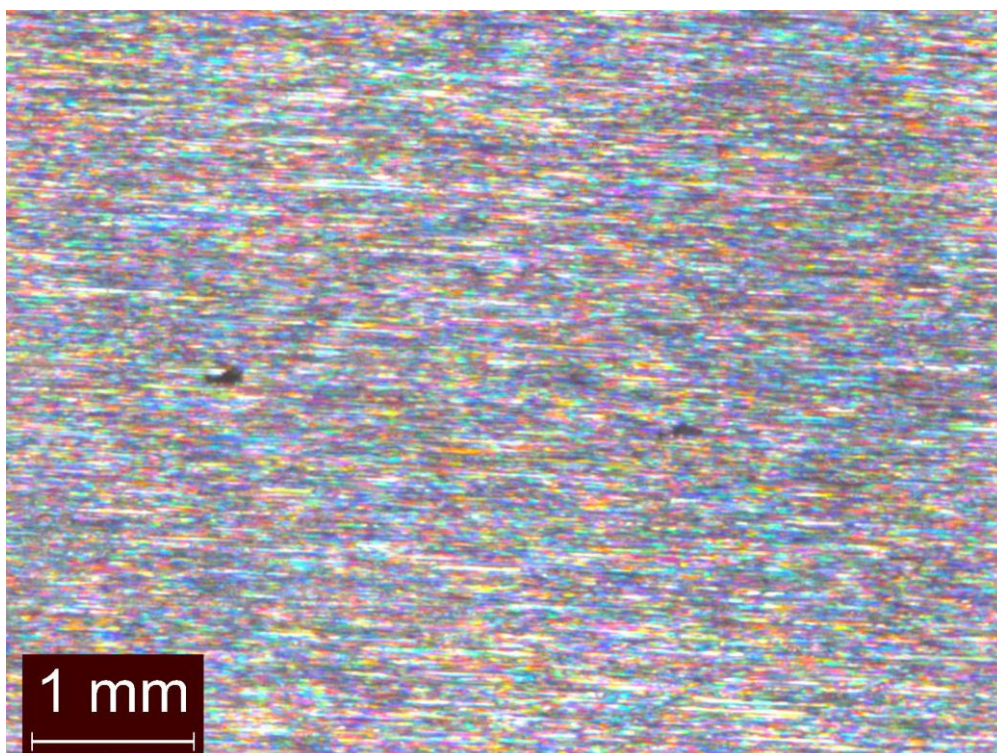
Obrázek 25 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus10

14.1.2 Cyklus 25

- Zvětšení 50x

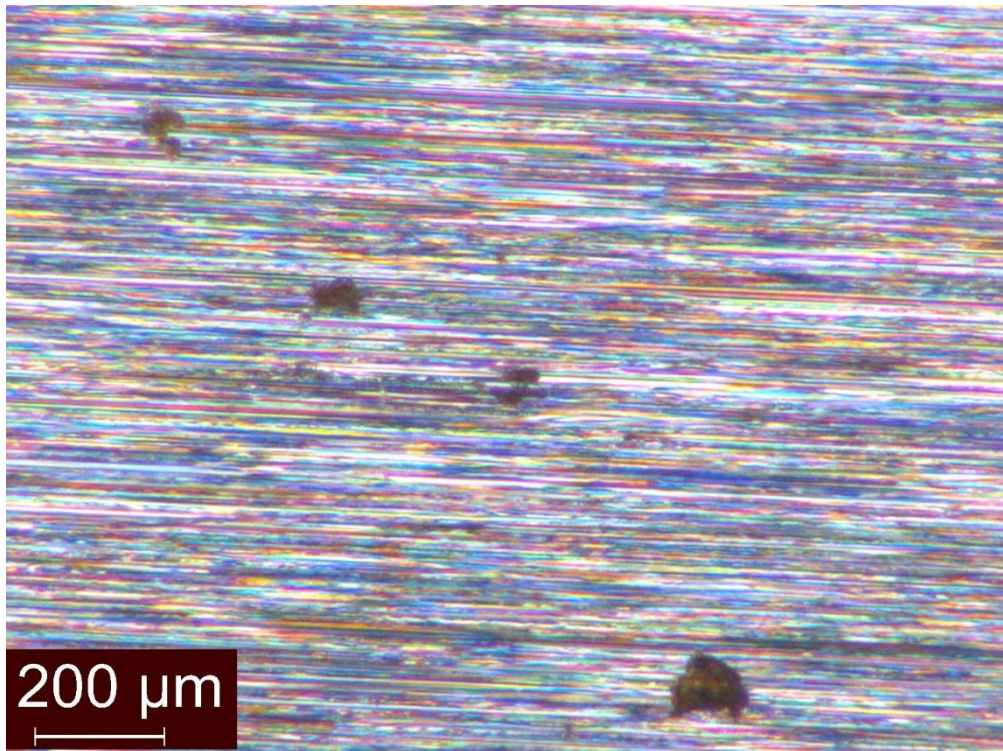


Obrázek 26 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus25



Obrázek 27 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus25

- Zvětšení 200x



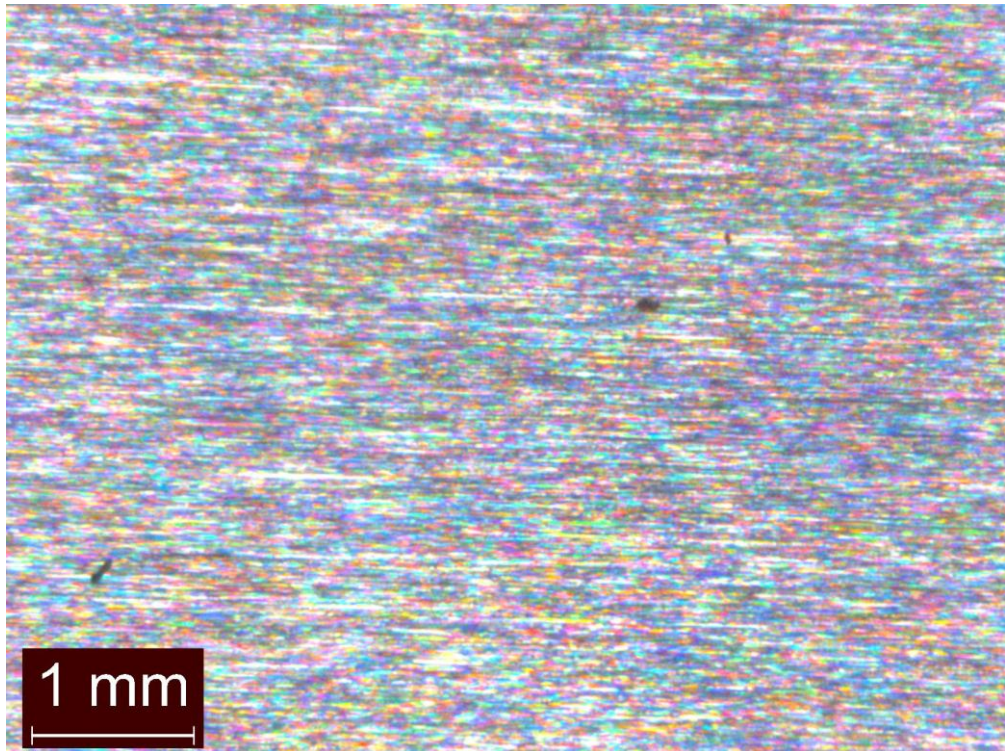
Obrázek 28 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus25



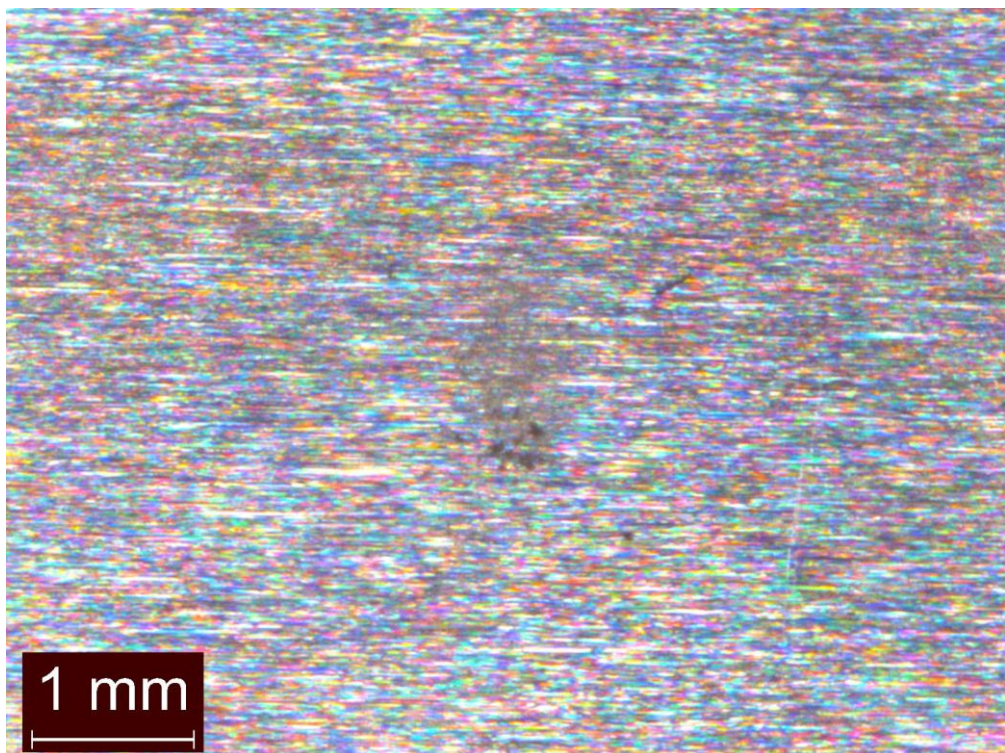
Obrázek 29 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus25

14.1.3 Cyklus 50

- Zvětšení 50x



Obrázek 30 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus50

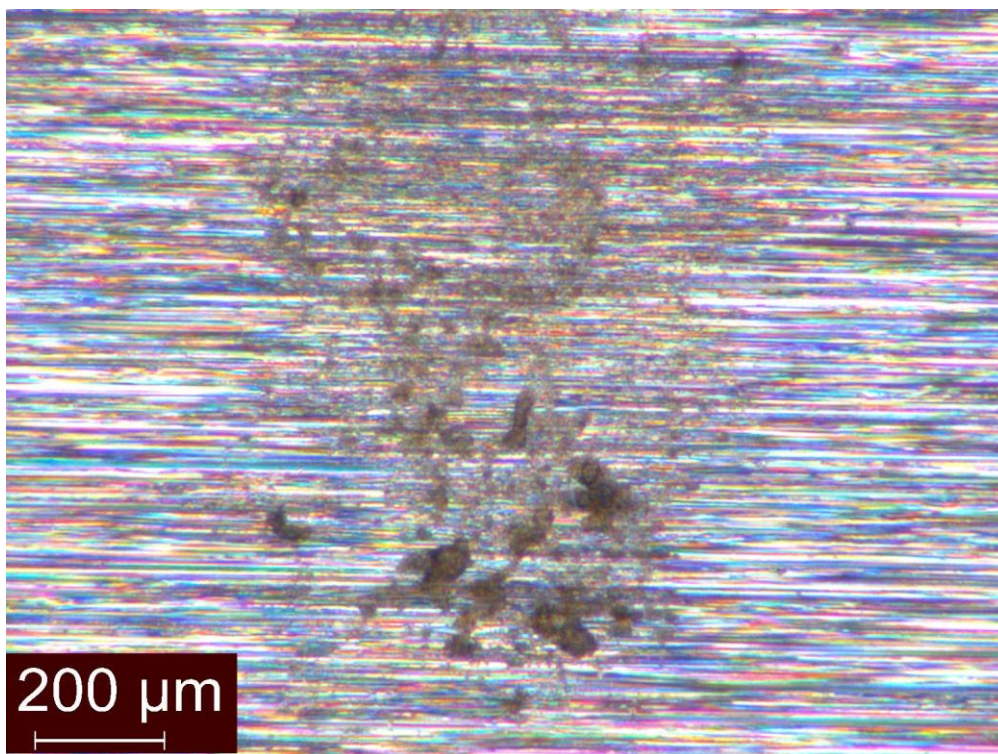


Obrázek 31 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus50

- Zvětšení 200x



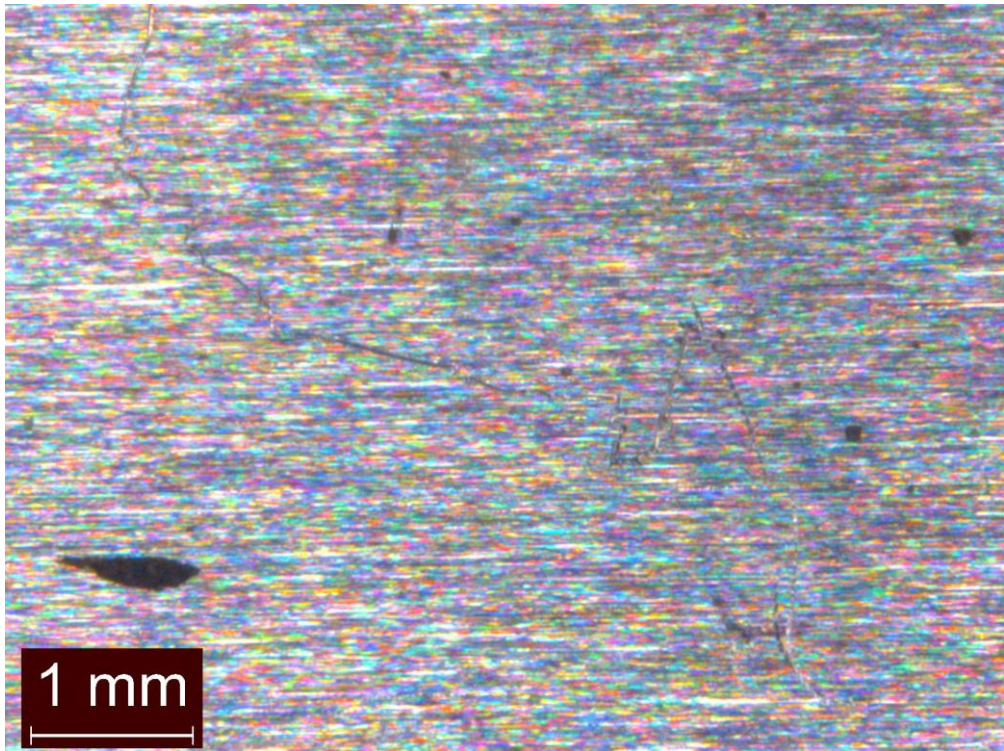
Obrázek 32 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus50



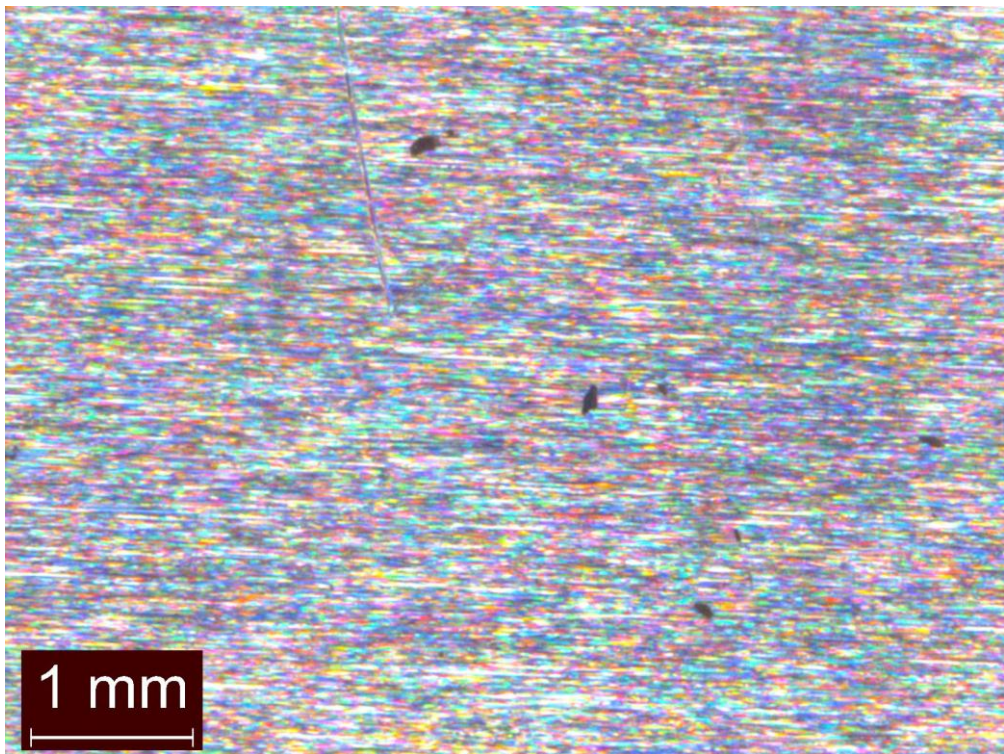
Obrázek 33 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus50

14.1.4 Cyklus 75

- Zvětšení 50x

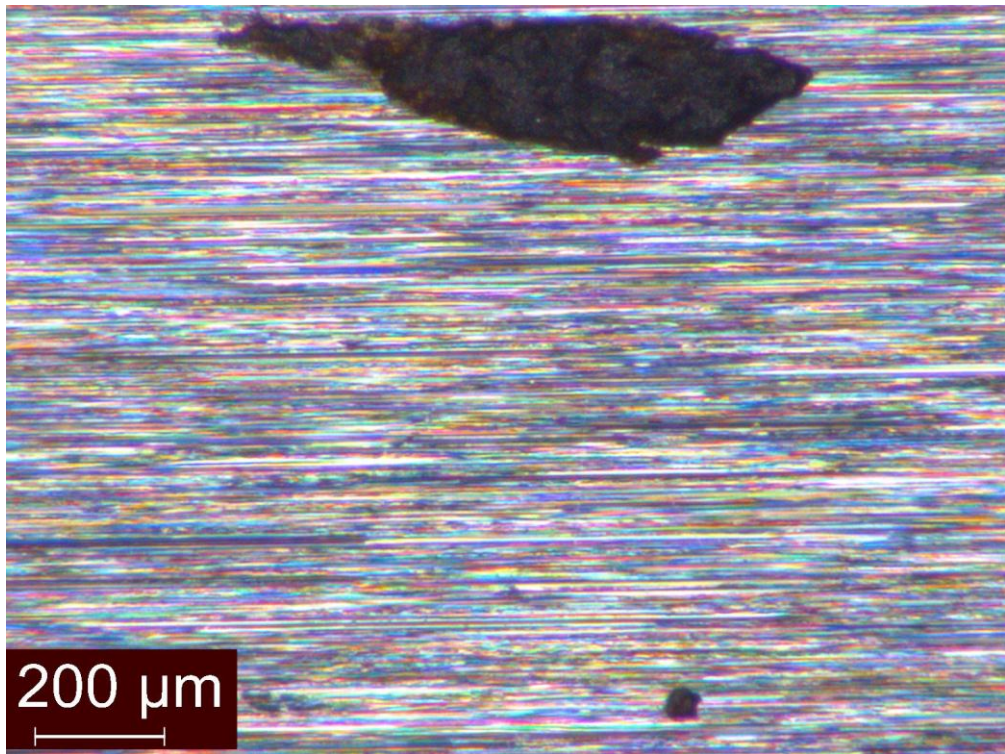


Obrázek 34 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus75

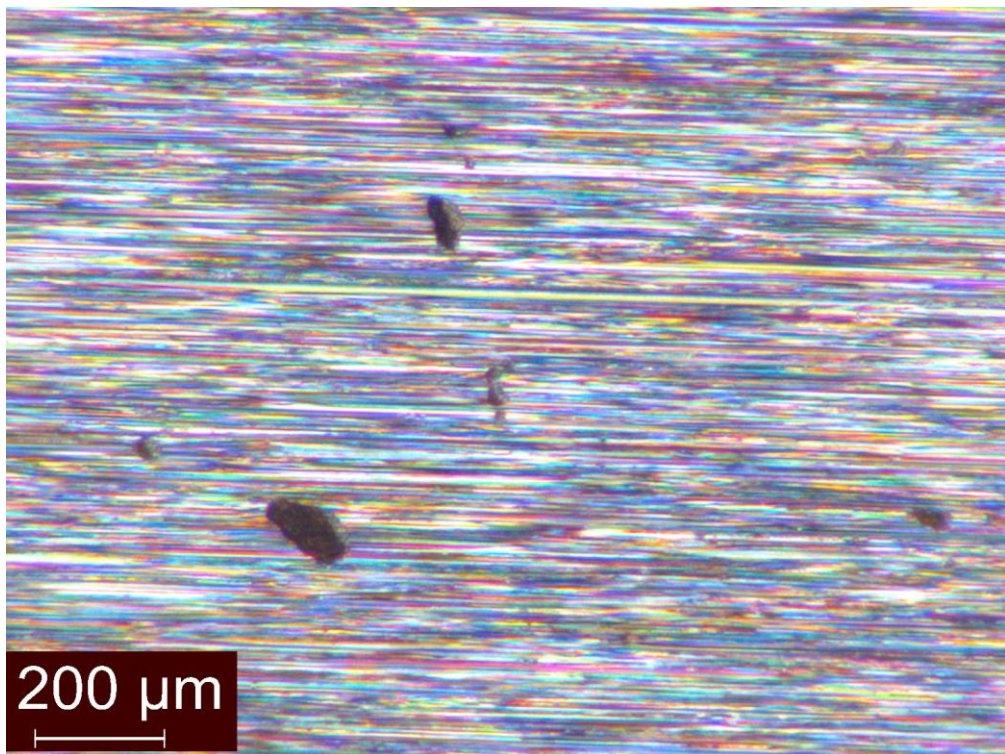


Obrázek 35 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus75

- Zvětšení 200x



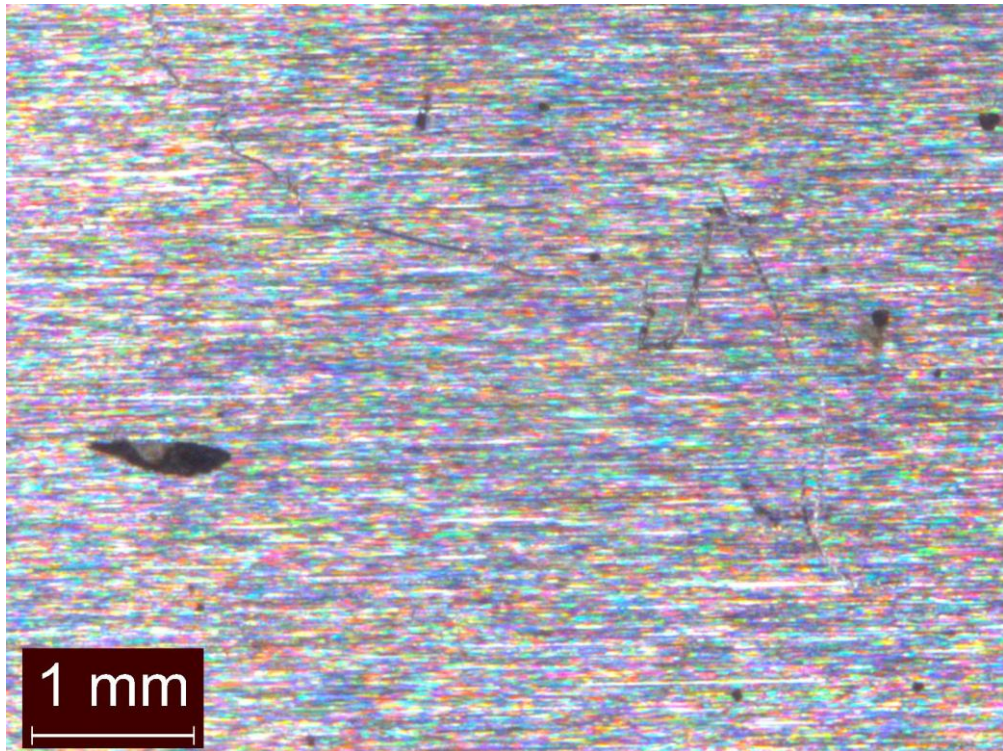
Obrázek 36 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus75



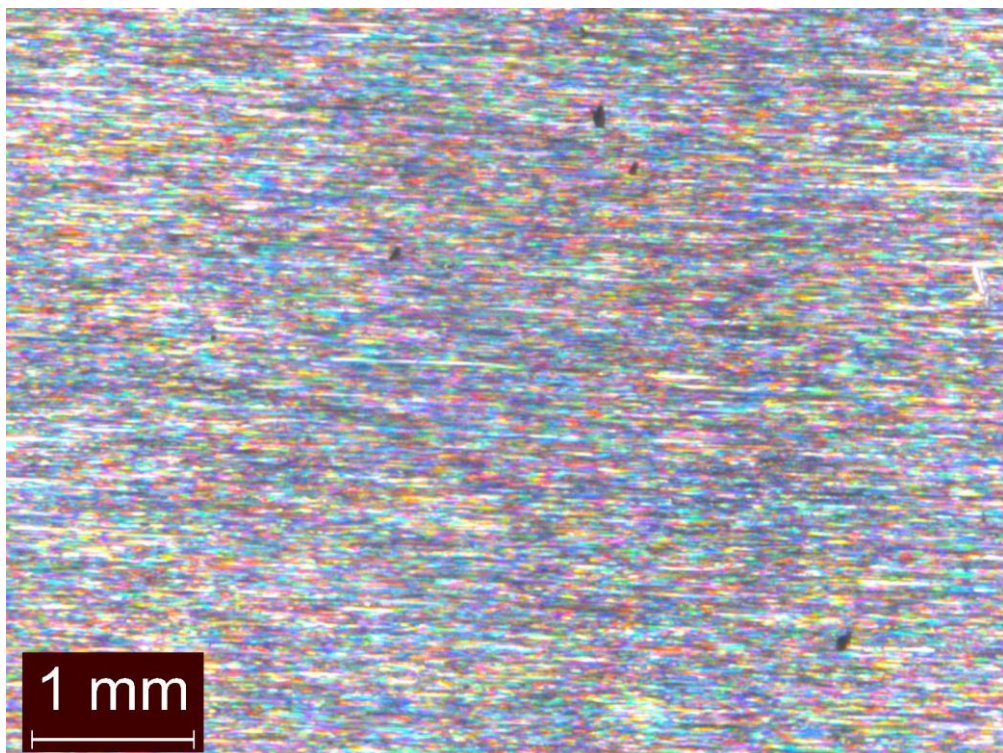
Obrázek 37 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus75

14.1.5 Cyklus 100

- Zvětšení 50x

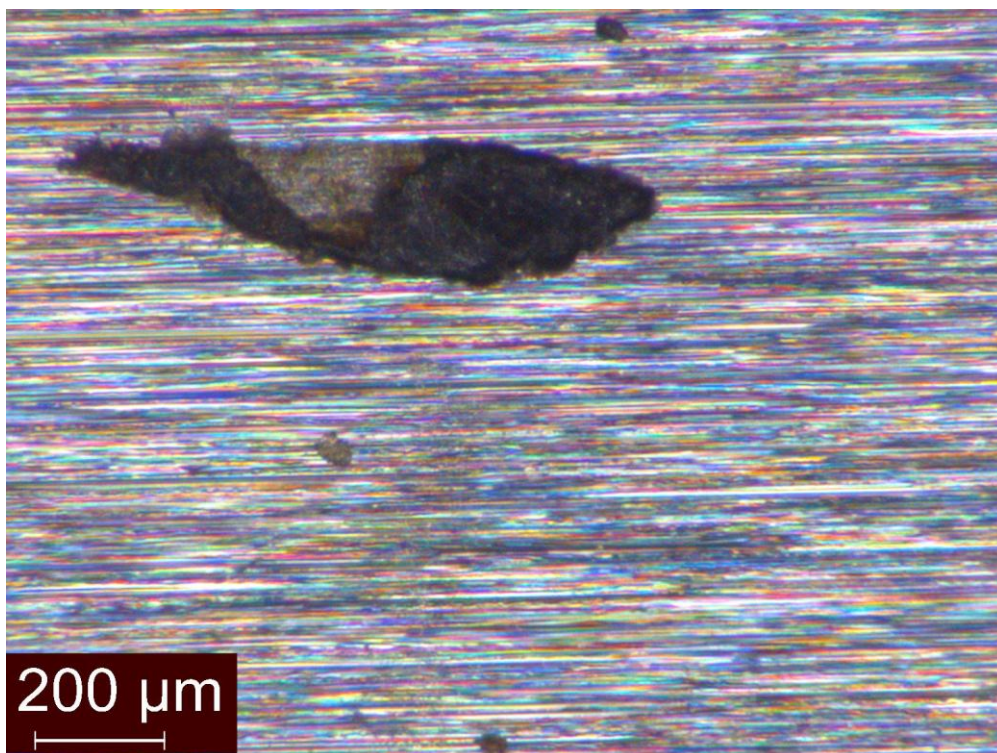


Obrázek 38 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus100

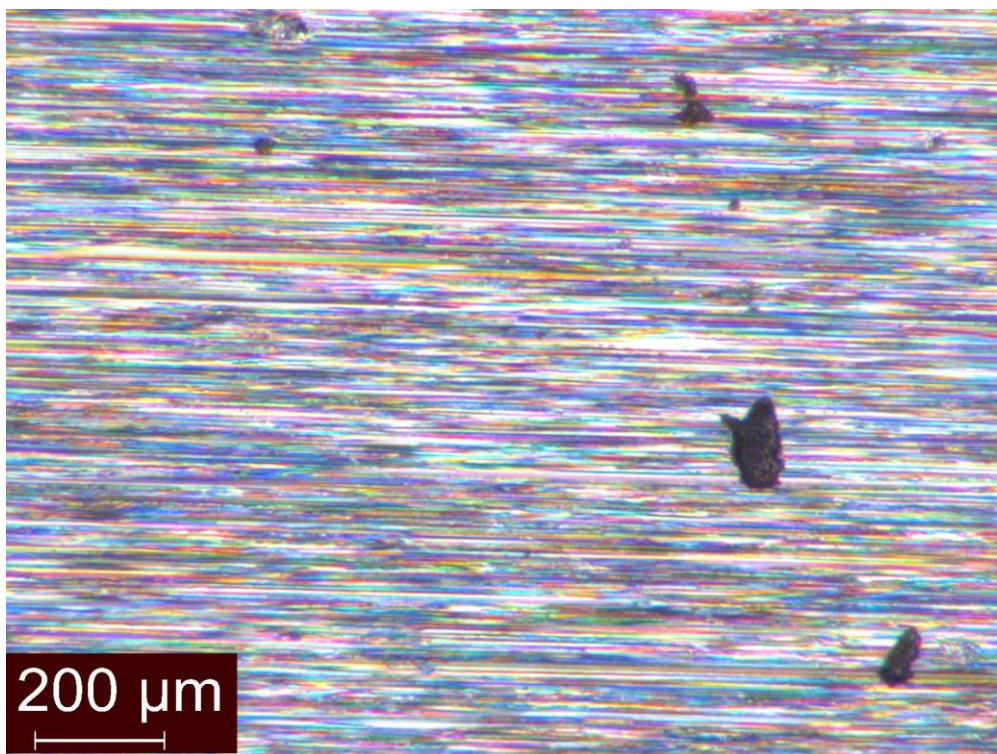


Obrázek 39 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus100

- Zvětšení 200x



Obrázek 40 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus100



Obrázek 41 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus100

14.2 Analýza FTIR

FTIR analýza byla prováděna na infračerveném mikroskopu Nicolet iN10Mx (Obr. 42) v laboratořích Centra polymerních systémů. Řídícím programem IR mikroskopu je Omnic Picta, který analyzuje spektra. [20]

Parametry infračerveného mikroskopu:

- Spektrální rozsah: $7800 - 720 \text{ cm}^{-1}$
- Rychlost měření: 150 spekter za vteřinu
- Mapování: $1,2 \times 1,2 \text{ mm} = 20$ vteřin
- Chlazení MCT-A detektoru dusíkem: 16-ti hodinová výdrž



Obrázek 42 FTIR mikroskop Nicolet iN10 MX

Metodou FTIR byly zjišťována spektra:

- Gumárenských surovin – pro analýzu gumárenských surovin metodou FTIR byly změřeny dostupné vzorky zpracovatelských přísad, změkčovadel, aktivátorů, pryskyřic, antidegradantů, urychlovačů, retardérů a síry
- Kaučukové směsi – provedena byla analýza zamíchané kaučukové směsi
- Vulkanizátu – provedena byla analýza z vulkanizované kaučukové směsi, a to za účelem zjištění rozdílu mezi kaučukovou směsí a vulkanizátem.
- Kontaminovaných zkušebních ocelových těles v cyklech 25, 50 a 100 – měřeno bylo pozadí a plochy ocelí. Účelem bylo zjistit, která složka, popřípadě surovina kaučukové směsi zanechává stopu i po odformování.

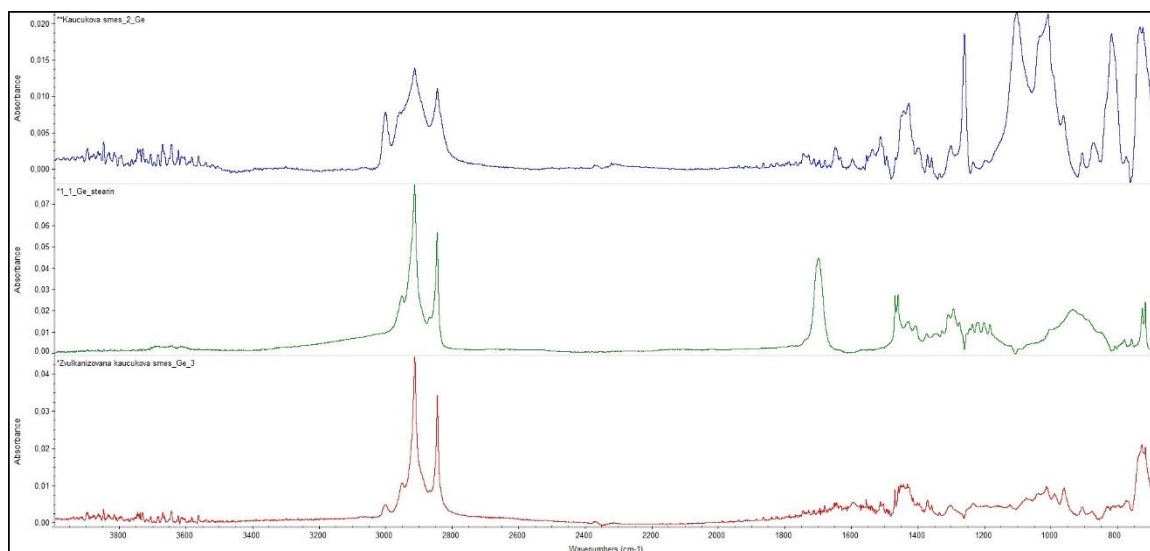
14.2.1 Výsledek analýzy FTIR gumárenských surovin

Na **obrázku 43** jsou suroviny používané při výrobě pláštěů pneumatik. Tyto suroviny byly analyzovány pomocí FTIR. Výsledná spektra jsou porovnávána s gumárenskou směsí a s vulkanizátem.

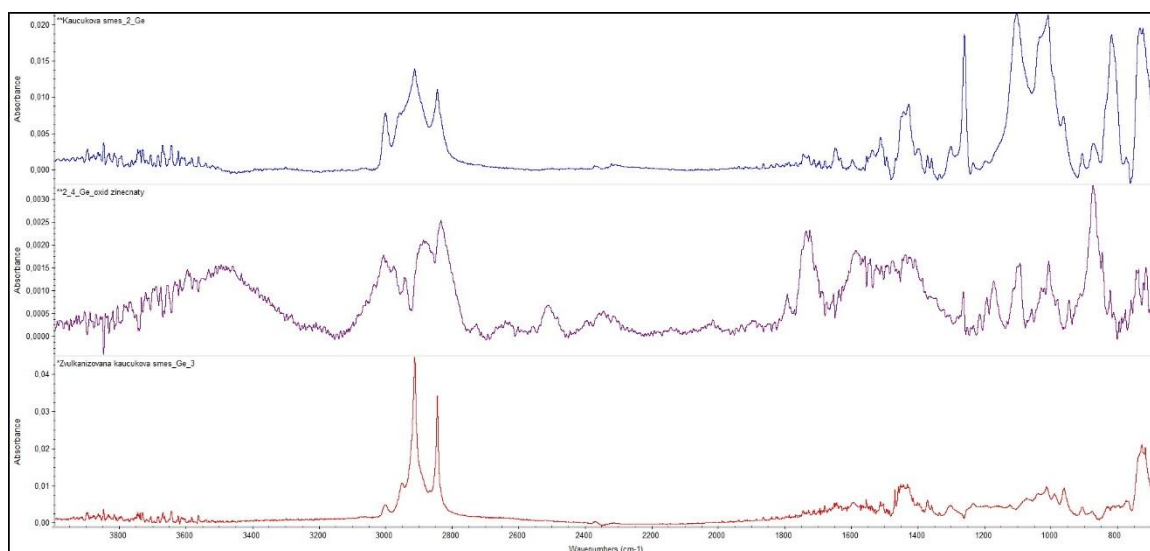


Obrázek 43 Gumárenské suroviny

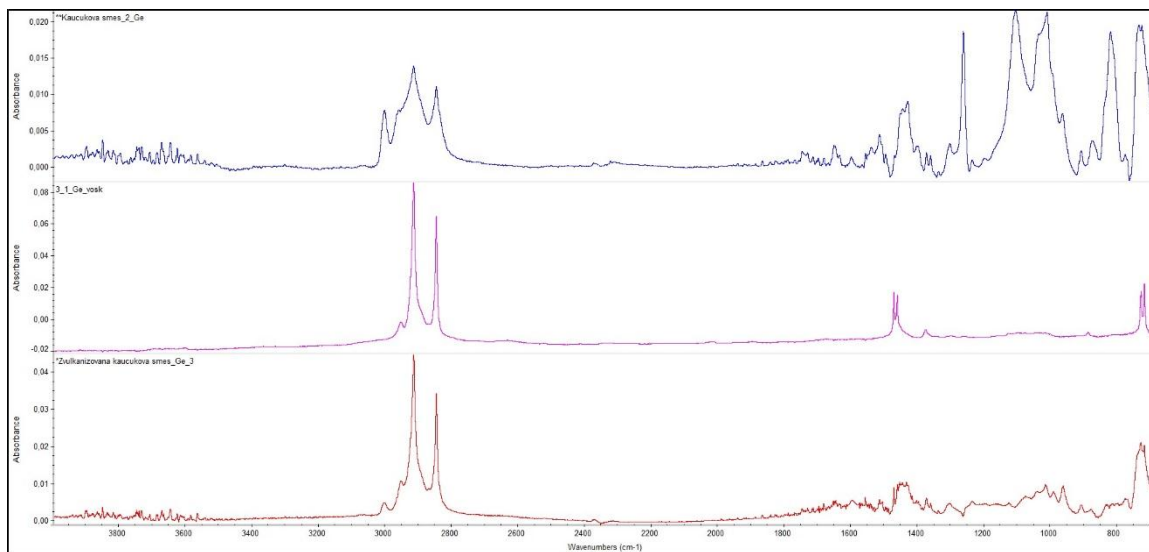
V **obrázcích 44 – 55** jsou spektra jednotlivých gumárenských surovin. Prostřední spektrum je spektrum analyzované suroviny, horní spektrum je kaučuková směs, dolní spektrum je vulkanizát. Smyslem tohoto měření bylo vytvoření knihovny spekter. Jelikož jsou některé gumárenské suroviny ve směsi obsaženy v jednotkách procent, jejich analýza je velmi obtížná a intenzita spekter surovin ve směsi nebo vulkanizátu je nevýrazná. Takováto analýza pak vyžaduje rozsáhlé zkušenosti. Dále některé suroviny při vulkanizaci reagují za vzniku různých volných radikálů nebo reziduí. Tyto pak mají opět jiná spektra a zmíněná skutečnost tedy opět ztěžuje analýzu.



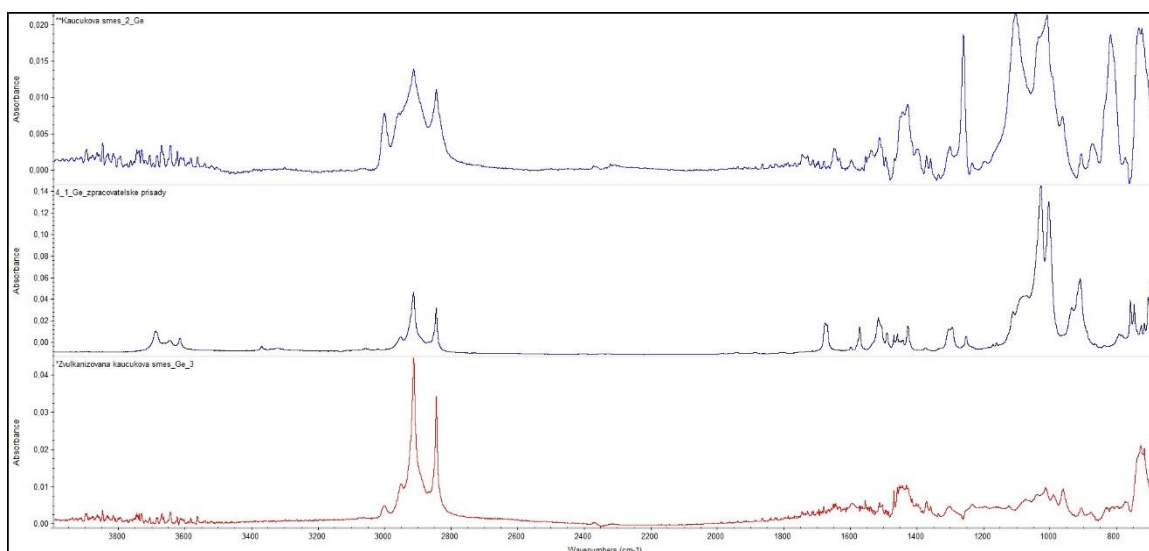
Obrázek 44 Spektrum kaučukové směsi, stearinu a vulkanizátu



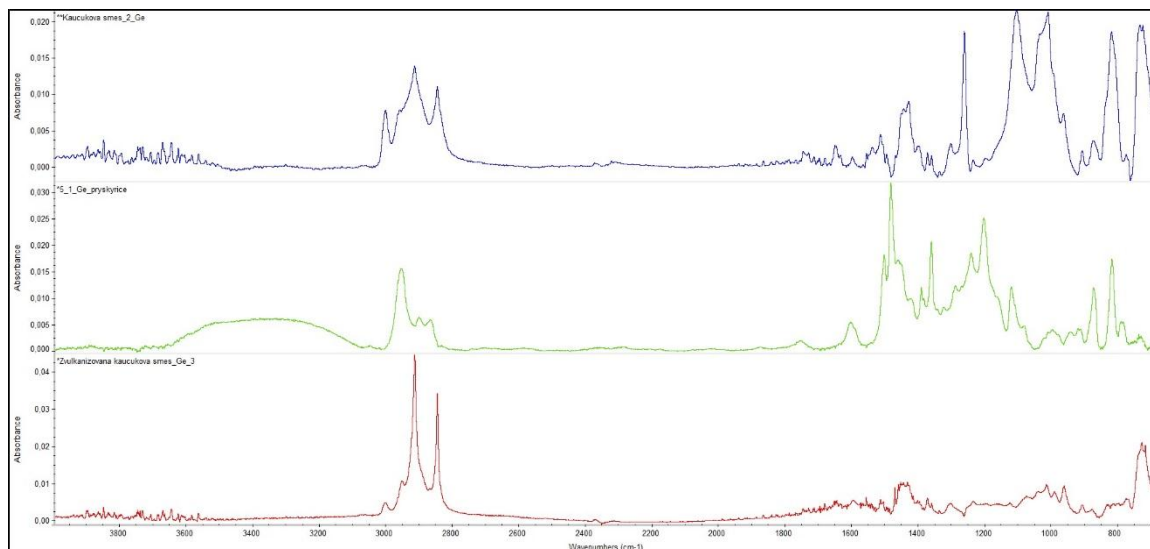
Obrázek 45 Spektrum kaučukové směsi, oxidu zinečnatého a vulkanizátu



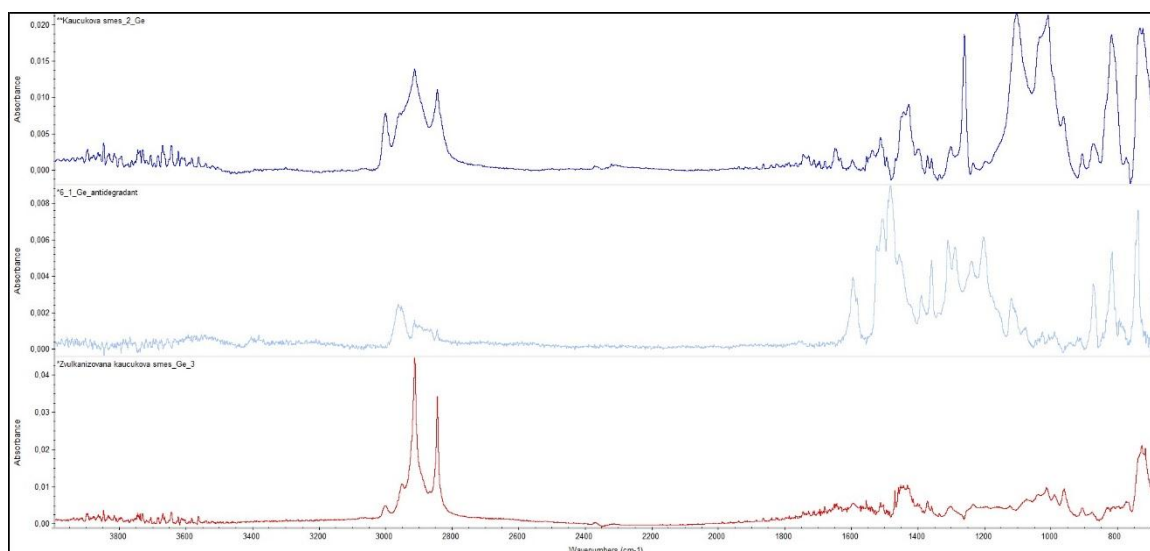
Obrázek 46 Spektrum kaučukové směsi, vosku a vulkanizátu



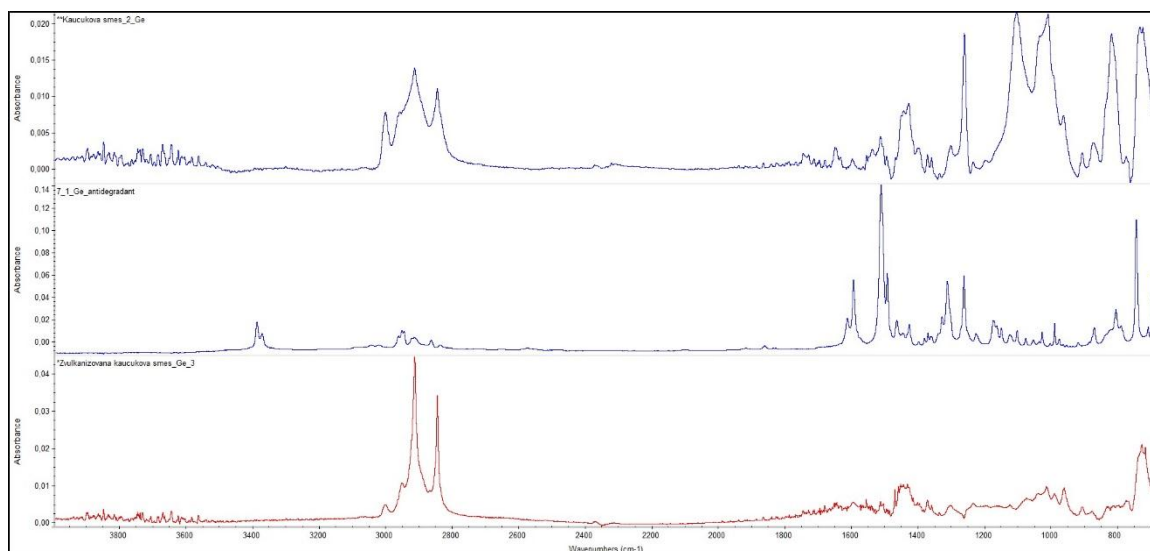
Obrázek 47 Spektrum kaučukové směsi, zpracovatelských přísad a vulkanizátu



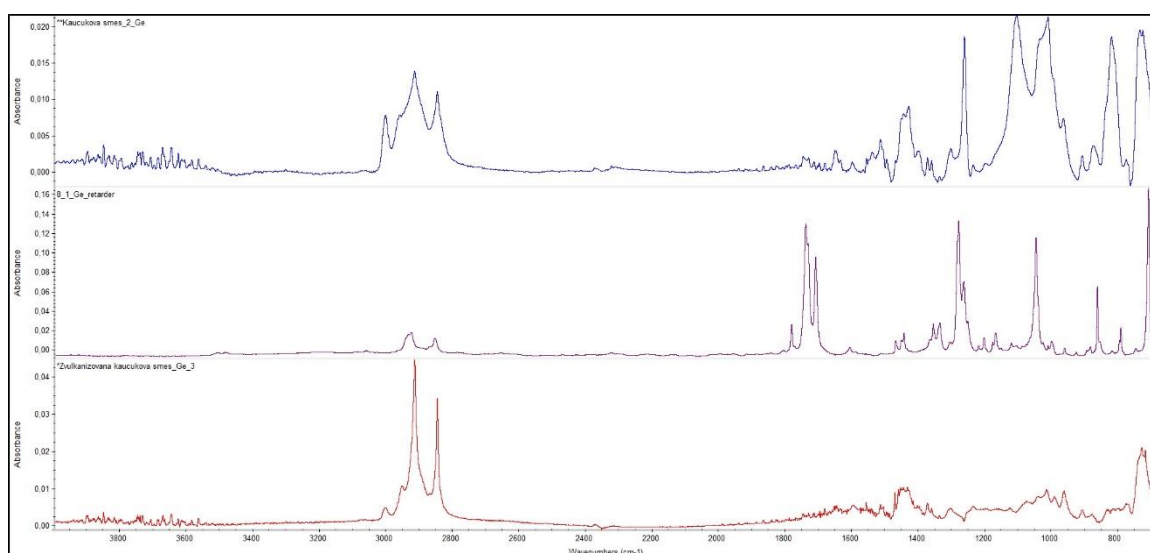
Obrázek 48 Spektrum kaučukové směsi, pryskyřice a vulkanizátu



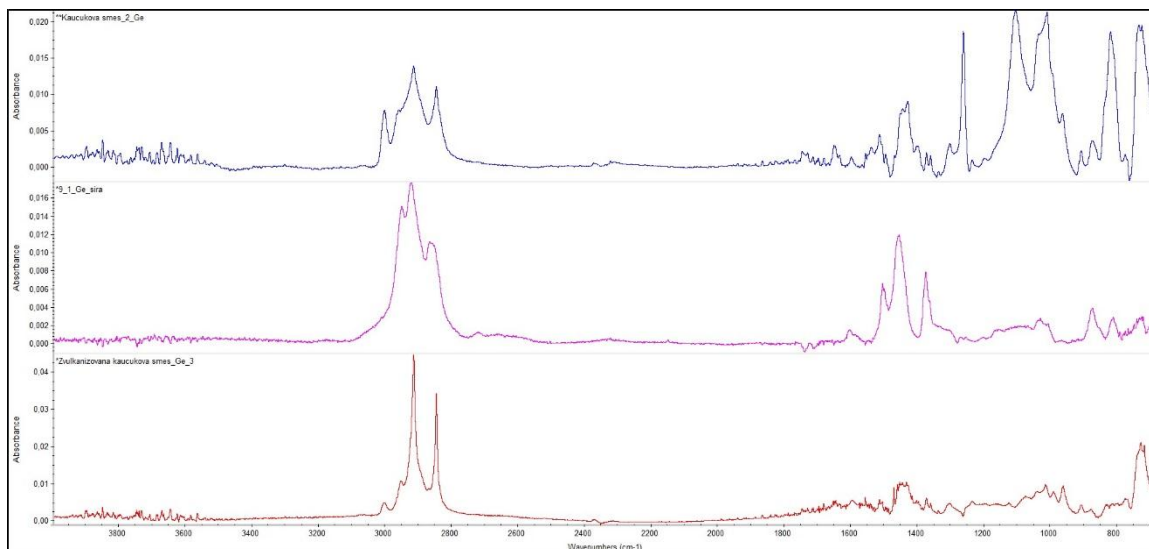
Obrázek 49 Spektrum kaučukové směsi, antidegradantu a) a vulkanizátu



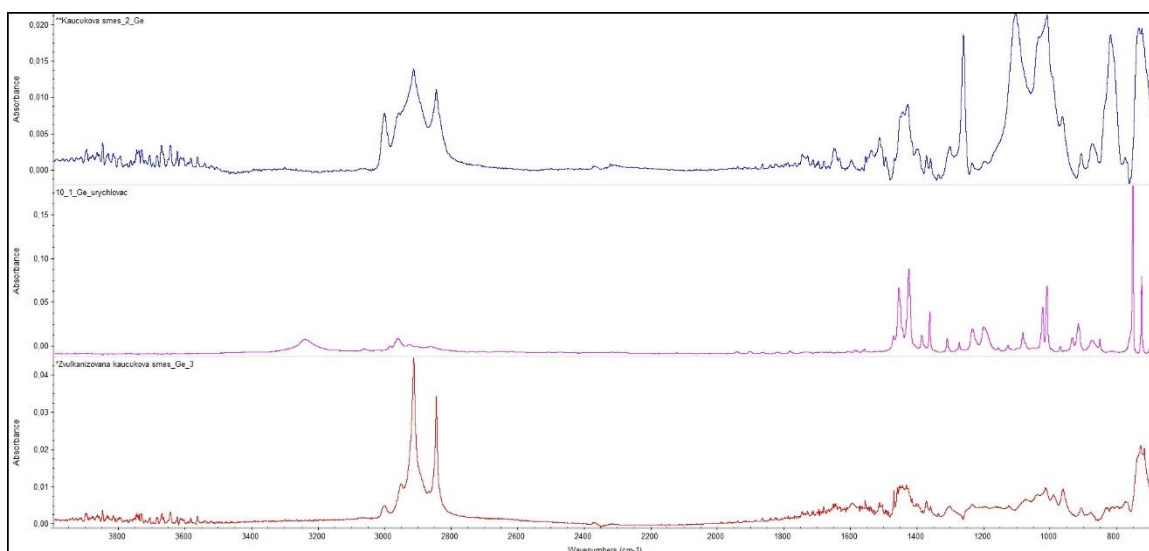
Obrázek 50 Spektrum kaučukové směsi, antidegradantu b) a vulkanizátu



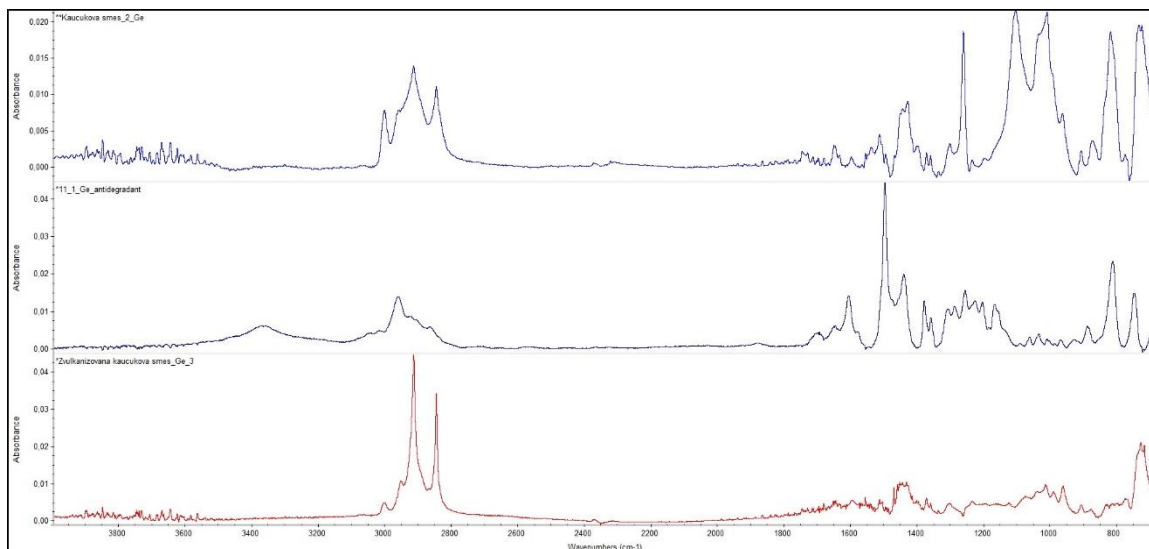
Obrázek 51 Spektrum kaučukové směsi, retardéru vulkanizace a vulkanizátu



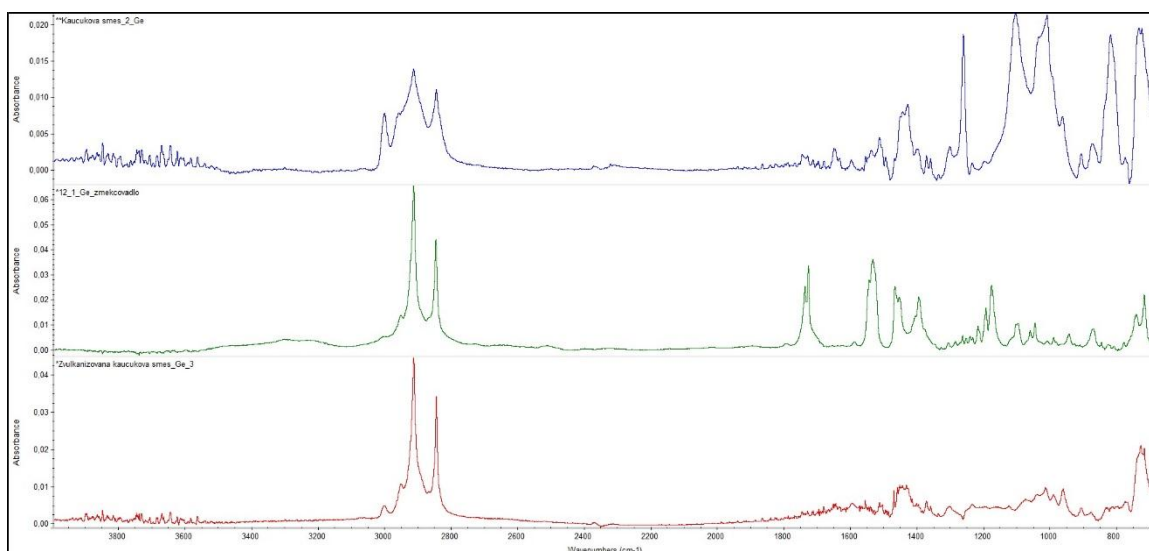
Obrázek 52 Spektrum kaučukové směsi, síry a vulkanizátu



Obrázek 53 Spektrum kaučukové směsi, urychlovače a vulkanizátu



Obrázek 54 Spektrum kaučukové směsi, antidegradantu c) a vulkanizátu



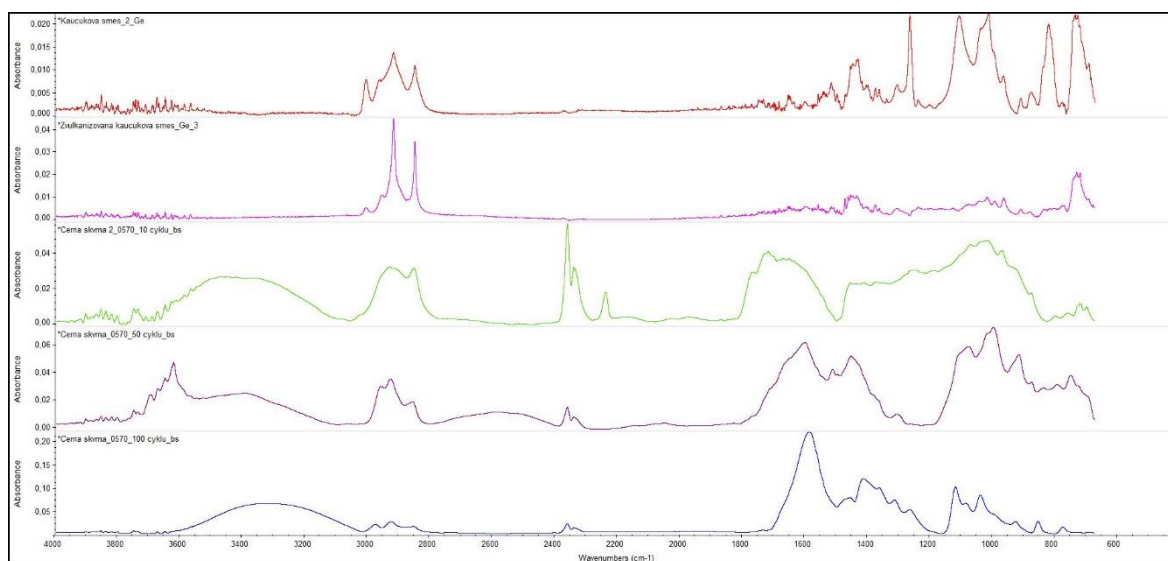
Obrázek 55 Spektrum kaučukové směsi, změkčovadel a vulkanizátu

14.2.2 Výsledky analýzy FTIR u jednotlivých ocelí

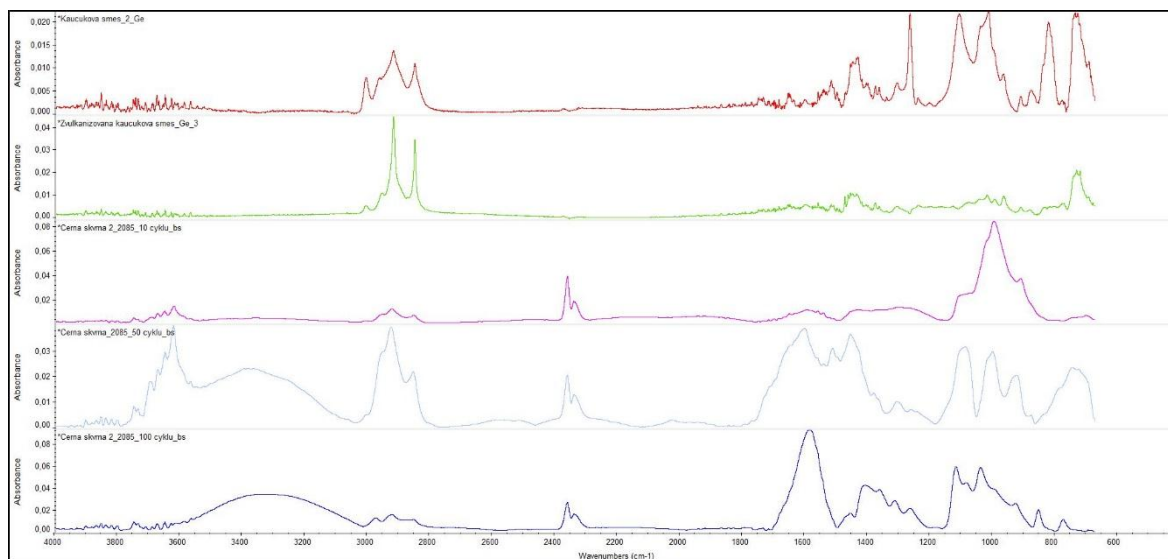
Jelikož se při analýze ocelí objevují téměř identická spektra, která nevykazují závislost vůči danému materiálu, byla vybrána ocel konstrukční 1.0570 a nástrojová 1.2085. Analýzy ostatních ocelí jsou na přiloženém DVD.

Analýzováno bylo chemické složení ulpěných zbytků. Tyto zbytky se vyznačují širokým pásem od 1800 – 1300 cm⁻¹. Pásky se vyskytují v materiálech typu fenol-formaldehydových pryskyřic. Statisticky jde o velmi široce definované struktury, karboxyly, karbonyly, –CH vazby apod. Pásky kolem 1000 cm⁻¹ by mohly pocházet ze siloxanových struktur po teplené

degradaci. Analyzovány byly i plochy pomocí spekulární reflektance, ty jsou přiloženy na DVD. Na rozdíl od infračerveného mikroskopu je tato metoda schopna analyzovat velmi tenké vrstvy na ploše. Infračervený mikroskop naopak analyzuje bodově. Spekulární reflektancí byla zjištěna kontaminace desek polydimethylsiloxanem (PDMS). Pásky PDMS jsou typické pro oblasti 1260 cm^{-1} . Tato kontaminace pochází pravděpodobně z nedodržení správné metodiky v průběhu vulkanizačních cyklů. FTIR metody jsou velmi citlivé na analýzu siloxanových struktur.



Obrázek 56 FTIR analýza oceli 1.0570

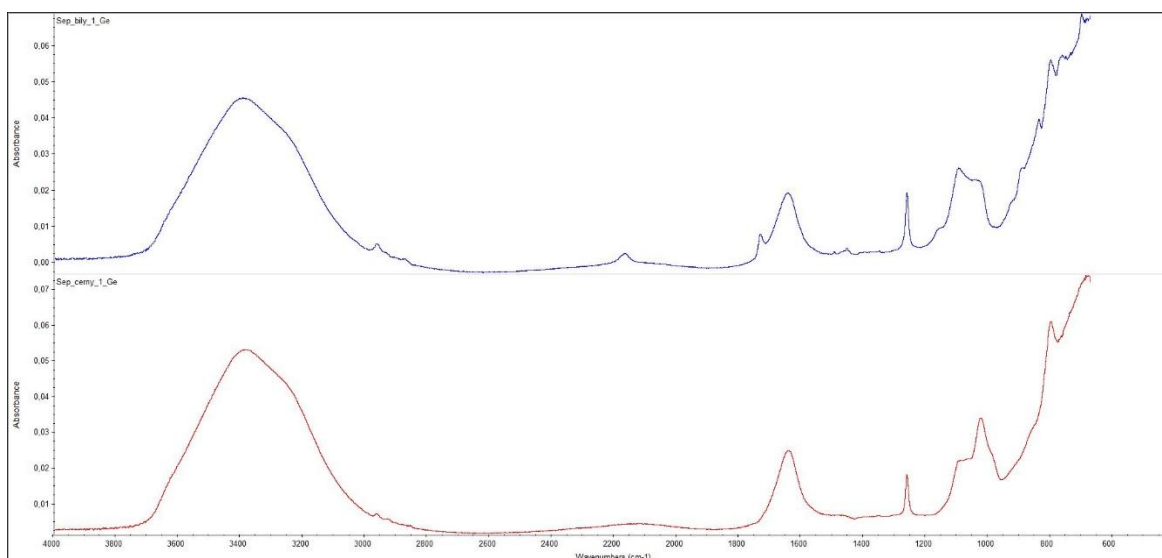


Obrázek 57 FTIR analýza oceli 1.2085

14.2.3 Výsledky analýzy FTIR gumárenských zbytků

Analyzován byl i oškrabek z patních kruhů formy na pláště pneumatik. Vnitřní guma se před lisováním ošetřuje vnitřním postřikem z důvodu snadného odlepení membrány. Tento postřik byl analyzován společně s gumárenským zbytkem. Postřik byl na bázi vodní disperze polyorganosiloxanu. Gumárenské zbytky nemají povahu spáleniny, ale velmi pružné hmoty. Tato hmota se po FTIR analýze shodovala se siloprenovými kaučuky. Je velmi možné, že právě vnitřní postřik postupem času za zvýšených teplot a tlaku degraduje až do podoby siloprenových kaučuků.

Oba používané separátory jsou na bázi siloxanu. Pásky siloxanu jsou jasně definovány v oblasti 1260 cm^{-1} (**Obr. 58**).

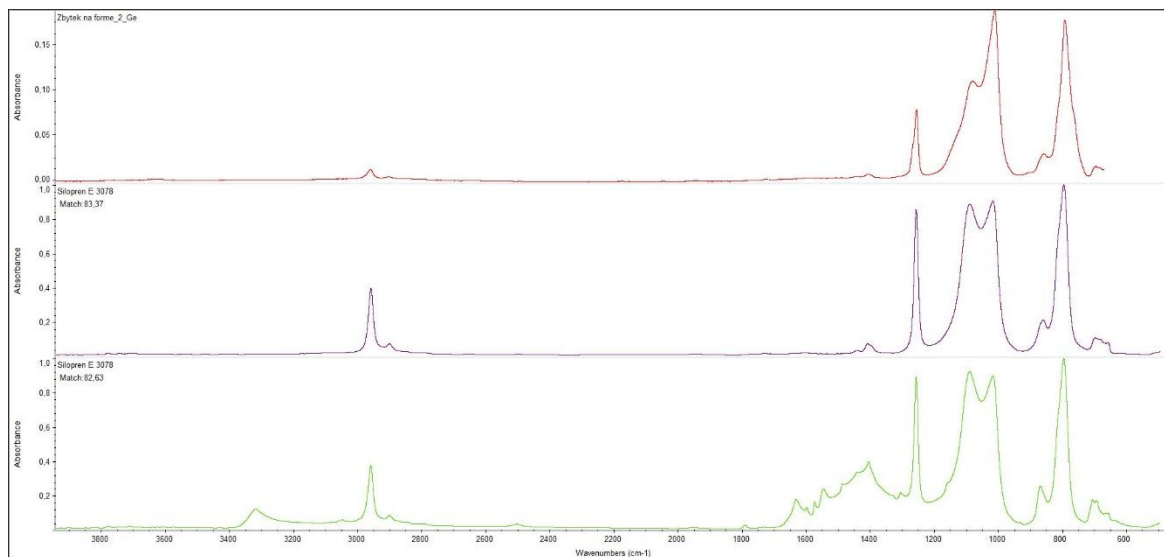


Obrázek 58 FTIR analýza postřiků

Jasně zřetelné pásy (Obr. 60) o hodnotách 1260 cm^{-1} jsou analyzovány v rozboru seškrabku z formy na (Obr. 59)



Obrázek 59 Gumárenské zbytky



Obrázek 60 FTIR Analýza zbytků a siloprenových kaučuků

14.3 Analýza XRF

XRF analýza probíhala na energiově dispersním rentgenovém spektrometru Thermo Scientific, ARL Quant X (**Obr. 61**) opět v laboratořích Centra polymerních systémů.

Parametry infračerveného mikroskopu [21]:

- analýza od Na po U
- měření v prostředí: vzduch, vakuum a hélium
- detektor Si (Li) je chlazený pětistupňovým peltierovým článkem
- automatizované měření pro 10 - 20 pozic



Obrázek 61 Energově dispersní rentgenový spektrometr Thermo Scientific, ARL Quant X

Prvková analýza danou metodou je časově poměrně náročná. Před každou analýzou bylo nutno vakuovat komoru. Po tomto procesu následuje samotné měření. Řídící software přístroje může automaticky vyhodnotit spektra a z nich určit prvkové složení. Z časových důvodů byla ponechána volba automatického vyhodnocování získaných spekter. U ocelí, které jsou legovány molybdenem, je nemožná vybranou metodou analýza síry, protože píky síry a molybdenu se navzájem překrývají. Při analýze se postupně začíná objevovat

zinek, ten přechází z gumárenské směsi. Interpretace výsledků je závislá vždy na vyhodnocovateli. Například u první oceli se objevuje po stém cyklu uran. Tato interpretace je zjevně nesprávná. Následující tabulky uvádí tedy surová data z přístroje bez korekcí. Tato metoda není schopna analyzovat nekovy. Dále narůstají i koncentrace prvků Ca, Si a Al. Tyto prvky mohou být v gumárenské směsi obsaženy např. v silice nebo jako vrstvená plniva.

Pro každý prvek je nutno stanovit kalibrační křivku. U lehčích kovů je nutno brát výsledky s rezervou což je vidno u výsledků analýz zkušebních těles. Naopak u těžších kovů je možno brát závěry reálně. Tomu odpovídá obsah železa, mědi, zinku atd.

Analýza je pouze povrchová do hloubky několika málo mikrometrů. Měřená oblast byla o velikosti 130 mm².

Tabulka 8 XRF analýza oceli 1.0570

OCEL 1.0570								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
Al	0,0390		Al	0,0730		Al	0,0990	
Ca	0,0889		Ca	0,1010		Ca	0,0989	
Cu	0,0145		Cu	0,0127		Cu	0,0080	
Fe	98,0800		Fe	97,9900		Fe	97,8300	
Mn	1,1800		Mn	1,1300		Mn	1,1400	
Ni	0,0236		Ni	0,0218		Ni	0,0146	
-	-		Px	0,0285		Px	0,0194	
Re	0,0136		-	-		-	-	
Si	0,4530		Si	0,5470		Si	0,6600	
Ti	0,0848		Ti	0,0713		Ti	0,0749	
Tl	0,0145		Tl	0,0134		Tl	0,0148	
-	-		-	-		U	0,0150	
-	-	Zn	0,0112	Zn	0,0226			

Tabulka 9 XRF analýza oceli 1.2085

OCEL 1.2085								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
As	0,2450		As	0,2550		As	0,2380	
Au	0,0170		Au	0,0147		Au	0,0154	
Br	0,0357		Br	0,0287		Br	0,0291	
Ca	0,1750		Ca	0,1610		Ca	0,1610	
Cr	14,3100		Cr	14,4400		Cr	14,2500	
Cu	0,1110		Cu	0,1060		Cu	0,1050	
Fe	82,1300		Fe	81,9900		Fe	82,0900	
Mn	1,9100		Mn	1,8900		Mn	1,9300	
Mo	0,1140		Mo	0,1140		Mo	0,1190	
Ni	0,3830		Ni	0,4060		Ni	0,3770	
Px	0,0437		Px	0,0454		Px	0,0462	
Si	0,4240		Si	0,4480		Si	0,5560	
Sn	0,0158		Sn	0,0149		Sn	0,0152	
Ti	0,0777		Ti	0,0668		Ti	0,0648	
Tl	0,0095		Tl	0,0118		Tl	0,0101	

Tabulka 10 XRF analýza oceli 1.2162

OCEL 1.2162								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
-	-		Br	0,0089		-	-	
Ca	0,1040		Ca	0,0941		Ca	0,0999	
Cr	1,1700		Cr	1,1900		Cr	1,1400	
Cu	0,0397		Cu	0,0351		Cu	0,0297	
Fe	97,0800		Fe	96,9700		Fe	97,0100	
Mn	1,1500		Mn	1,1300		Mn	1,1000	
Mo	0,0129		Mo	0,0127		Mo	0,0135	
Ni	0,0742		Ni	0,0848		Ni	0,0809	
Px	0,0323		Px	0,0295		Px	0,0295	
Re	0,0105		-	-		-	-	
Si	0,3210		Si	0,3510		Si	0,3820	
-	-		Ti	0,0699		Ti	0,0949	
-	-		Tl	0,0123		Tl	0,0133	

Tabulka 11 XRF analýza oceli 1.2311

OCEL 1.2311								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
As	0,0360		As	0,0320		As	0,0350	
Br	0,0067		Br	0,0055		Br	0,0065	
Ca	0,1100		Ca	0,1040		Ca	0,1030	
Cr	1,8400		Cr	1,8600		Cr	1,8200	
Cu	0,1630		Cu	0,1620		Cu	0,1590	
Fe	96,0100		Fe	96,0100		Fe	96,0500	
Ga	0,0052		-	-		-	-	
Mn	1,1600		Mn	1,1900		Mn	1,1300	
Mo	0,1910		Mo	0,1850		Mo	0,1940	
Ni	0,0789		Ni	0,0660		Ni	0,0579	
Px	0,0270		-	-		-	-	
Si	0,2910		Si	0,2990		Si	0,3480	
Sn	0,0089		Sn	0,0087		Sn	0,0080	
Ti	0,0575		Ti	0,0696		Ti	0,0911	
Tl	0,0143		Tl	0,0113		-	-	

Tabulka 12 XRF analýza oceli 1.2312

OCEL 1.2312								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
As	0,0530		As	0,0560		As	0,0600	
Br	0,0056		-	-		Br	0,0088	
Ca	0,1200		Ca	0,1250		Ca	0,1190	
Cr	2,0300		Cr	2,0000		Cr	1,9800	
Cu	0,1750		Cu	0,1730		Cu	0,1630	
Fe	95,4800		Fe	95,5100		Fe	95,5100	
Mn	1,2900		Mn	1,2800		Mn	1,2900	
Mo	0,2190		Mo	0,2130		Mo	0,2170	
Ni	0,0899		Ni	0,0788		Ni	0,0616	
-	-		-	-		Sb	0,0054	
Si	0,4200		Si	0,4550		Si	0,4480	
Sn	0,0194		Sn	0,0190		Sn	0,0200	
Ti	0,0803		Ti	0,0738		Ti	0,0978	
Tl	0,0134		Tl	0,0102		Tl	0,0165	

Tabulka 13 XRF analýza oceli 1.2363

OCEL 1.2363										
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU		
-	-		-	-		-	-		Al	0,0620
As	0,0870		As	0,1080		As	0,0750			
Au	0,0197		-	-		Au	0,0163			
Br	0,0151		Br	0,0149		Br	0,0159			
Ca	0,1120		Ca	0,1210		Ca	0,1180			
Cr	4,8000		Cr	4,8100		Cr	4,7600			
Cu	0,0317		Cu	0,0407		Cu	0,0305			
Fe	92,5200		Fe	92,5300		Fe	92,4500			
Mn	0,5300		Mn	0,4500		Mn	0,4800			
Mo	1,0800		Mo	1,0400		Mo	1,0700			
Nb	0,0059		-	-		Nb	0,0055			
Ni	0,3440		Ni	0,3580		Ni	0,3580			
Si	0,3300		Si	0,4140		Si	0,4310			
-	-		-	-		Sn	0,0032			
V	0,1140		V	0,0900		V	0,1130			
-	-		Zn	0,0080		Zn	0,0056			

Tabulka 14 XRF analýza oceli 1.2379

OCEL 1.2379								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
As	0,2440		As	0,1950		As	0,2070	
Au	0,0089		-	-		-	-	
Br	0,0214		Br	0,0266		Br	0,0247	
Ca	0,1080		Ca	0,1320		Ca	0,1220	
Cr	12,3800		Cr	12,4100		Cr	12,3100	
Cu	0,0581		Cu	0,0559		Cu	0,0513	
Fe	84,3000		Fe	84,3800		Fe	84,3900	
-	-		-	-		Ga	0,0032	
Mn	0,6700		Mn	0,6200		Mn	0,6400	
Mo	0,9670		Mo	0,9190		Mo	0,9540	
Ni	0,1580		Ni	0,1520		Ni	0,1430	
Px	0,0290		-	-		-	-	
Si	0,1900		Si	0,2340		Si	0,3040	
-	-		-	-		Sn	0,0047	
V	0,8650		V	0,8730		V	0,8490	
-	-		-	-		Zn	0,0044	

Tabulka 15 XRF analýza oceli 1.2436

OCEL 1.2436								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
As	0,2010		As	0,1650		As	0,1840	
Br	0,0280		Br	0,0244		Br	0,0245	
Ca	0,1070		Ca	0,1380		Ca	0,1160	
Cr	11,4900		Cr	11,6500		Cr	11,4100	
Cu	0,1010		Cu	0,1060		Cu	0,0903	
Fe	85,5100		Fe	85,2200		Fe	85,1900	
Mn	1,0600		Mn	1,0300		Mn	0,9900	
Mo	0,2460		Mo	0,2450		Mo	0,2430	
-	-		-	-		Na	0,3200	
Ni	0,2760		Ni	0,2650		Ni	0,2620	
Px	0,0369		-	-		Px	0,0415	
Si	0,2940		Si	0,3770		Si	0,3580	
Sn	0,0065		Sn	0,0064		Sn	0,0068	
-	-		Ti	0,0680		Ti	0,0604	
-	-		V	0,0830		V	0,0710	
W	0,6330		W	0,6100		W	0,6360	
-	-		Zn	0,0092		Zn	0,0071	

Tabulka 16 XRF analýza oceli 1.2767

OCEL 1.2767									
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	
-	-		-	-		-	Al		0,0570
-	-		-	-		-	As		0,0370
Ca	0,1010		Ca	0,1250		Ca	0,1290		
Cr	1,2600		Cr	1,3100		Cr	1,2900		
Cu	0,0441		Cu	0,0380		Cu	0,0309		
Fe	93,8600		Fe	93,6600		Fe	93,5700		
Mo	0,2700		Mo	0,2640		Mo	0,2600		
Ni	4,1400		Ni	4,1600		Ni	4,1300		
-	-		Px	0,0412		-	-		
Si	0,3000		Si	0,3780		Si	0,4800		
-	-		Sn	0,0054		Sn	0,0051		
-	-		-	-		Zn	0,0058		
Ta	0,0140		-	-		-	-		

Tabulka 17 XRF analýza oceli 1.2842

OCEL 1.2842								
PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PŘED LISOVÁNÍM	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 50 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU	PRVEK	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ [%]	ANALÝZA PO 100 CYKLECH BEZ SEPARÁTORU
Ca	0,1020		Ca	0,0969		Ca	0,1020	
Cr	0,2810		Cr	0,2690		Cr	0,2810	
Cu	0,0994		Cu	0,0982		Cu	0,0893	
Fe	97,4700		Fe	97,4100		Fe	97,3800	
Mn	1,6300		Mn	1,6500		Mn	1,6600	
Mo	0,0355		Mo	0,0341		Mo	0,0364	
Ni	0,0635		Ni	0,0796		Ni	0,0690	
Px	0,0256		Px	0,0276		-		
Si	0,2640		Si	0,3060		Si	0,2890	
Sn	0,0074		Sn	0,0071		Sn	0,0114	
Tl	0,0218		Tl	0,0106		Tl	0,0196	
-		-		V	0,0650			

ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce bylo stanovení optimální metody k analyzování gumárenských zbytků na povrchu forem.

Podle prostudované a řešené práce je možno učinit následující závěry:

- Jako velmi vhodná metoda k analýze kontaminovaných kovů se jeví metoda FTIR.
- Metoda FTIR je velmi citlivá na kontaminaci vzorků z okolí
- Metoda XRF je vypovídající pouze při důkladnější interpretaci spekter.
- V počátcích mohou degradovat jednotlivé složky gumárenské směsi, proto je nutné zvýšit frekvenci měření.
- Podle dostupných analýz se neprojeví závislost míry kontaminace na druhu použité oceli.

Analýza FTIR ulpívajících zbytků na povrchu gumárenských forem nepotvrdila kontaminaci formy pouze jednou ze základních složek gumárenské směsi. Metodou FTIR byly na zkušebních tělesech analyzovány typické pásy, které se vyskytovali na všech vzorcích. Byly to pásy typické pro fenol-formaldehydové pryskyřice, což jsou široce definované struktury a dále látky se siloxanovými skupinami. Tyto analýzy byly provedeny pro konkrétní patkovou směs, která je právě v reálných podmínkách hodnocena jako problémová.

Analýzou FTIR bylo stanoveno i spektrum reálného zbytku z provozu. Tento zbytek se shodoval se strukturami siloprenových kaučuků. V patkové směsi siloprenový kaučuk není obsažen, tudíž je vyvozen závěr, že jde o degradovaný vnitřní postřík používaný jako separátor. Tyto separátory jsou na bázi polyorganosiloxanu. Tyto pak následně degradují a ulpívají na povrchu patních kruhů.

Elementární prvková analýza XRF bez následné náročné subjektivní interpretace spekter není pro potřeby definované v diplomové práci zcela vhodná. Jelikož byla analyzována surová data vyhodnocená automaticky příslušným softwarem, není možno stanovit adekvátní závěry. Ze základních principů metody se jednotlivé píky prvků mohou překrývat s jinými prvky (např. S-Mo).

Jelikož se na všech zkušebních tělesech zjistila téměř stejná spektra, lišící se pouze intenzitou, není možno stanovit žádnou závislost kontaminace na druhu oceli. Kontaminace je pravděpodobně závislá na jakosti opracovaného povrchu. Povrch, který má méně kavit nebude, tak výrazně zanášen, a to z toho důvodu, že právě v kavitách ulpívají zbytky zpra-

covatelských surovin, vosků, olejů atd. které následně degradují přes komplikované chemické reakce ztěžující následnou analýzu.

Při rozšíření studie na dané téma je nutno zvýšit statistickou frekvenci měření především v počátcích lisování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [3] DVOŘÁK, Zdeněk. *ZRACOVATELSKÉ PROCESY GUMÁRENSKÉ: pro konstrukční směry*. Zlín, 2011, 182 s. Dostupné z: http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T8ZPG_zpracovatelske_procesy_gumarenske.pdf
- [2] FRANTA, Ivan. *Gumárenské suroviny*. 3., přeprac. a dopl. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979, 606 s.
- [3] PREKOP, Štefan. *Gumárska technológia I*. 1. vyd. Žilina: Žilinská univerzita, 1998, 282 s. ISBN 8071004839.
- [4] ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská*. Brno: VUT, 1987, 200 s.
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav. *Přírodní a syntetické kaučuky, termoplastické elastomery*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2006, 158 s. ISBN 80-02-01784-6.
- [6] MALÁČ, J., Gumárenská technologie, Elektronická skripta UTB FT
- [7] KOLEKTIV AUTORŮ. *Gumárenská technologie*. Otrokovice: Barum Continental spol. s r.o., 2008. 100 s.
- [8] PREKOP, Štefan. *Gumárska technológia II*. Vyd. 1. Trenčín: GC TECH Ing. Peter Gerši, 2003, 370 s. ISBN 808891485x.
- [9] DORAZIL, Eduard a Jan HRSTKA. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy*. 1. vyd. Brno: Ediční středisko VUT, 1985, 330 s. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně).
- [10] Produkty. JKZ Bučovice a.s. [online]. 2015 [cit. 2015-04-02]. Dostupné z: <http://www.jkz.cz/produkty/>
- [11] MAZANCOVÁ, Eva. Studijní opora. In: *Materiály pro náročné technické aplikace* [online]. 2008 [cit. 2015-01-24]. Dostupné z: <http://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/cs/studium-a-vyuka/studijni-opory/636-Mazancova-Materialy-pro-narocne-TA.pdf>
- [12] HAZLINGER, Marián a Roman MORAVČÍK. *Chemicko-tepelné spracovanie materiálov*. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2013. ISBN 978-80-227-3924-5.
- [13] SOJKA, Jaroslav a Petra VÁŇOVÁ. Studijní opora. *Základy tepelného zpracování* [online]. 2011, [cit. 2015-01-28]. Dostupné z:

http://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/cs/studium-a-vyuka/studijni-opory/636-Vanova_ZTZ.pdf

- [14] DVOŘÁK, Zdeněk. UTB. POVLAKY VE VÝROBĚ FOREM, JEJICH VLASTNOSTI. Zlín, 2014.
- [15] INSTITUT GUMÁRENSKÉ TECHNOLOGIE A TESTOVÁNÍ ZLÍN. Problematika špinění forem: Studie o příčinách vzniku a možnostech jejího snížení. Zlín, 1996.
- [16] VŠCHT. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [17] ATR – Theory and Applications. PIKE Technologies. 2011.
- [18] VŠCHT. Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_XRF_2010.pdf
- [19] VSCHT. METODY ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/~koplikr/6_FA_atomov%C3%A1_%20spektrometrie.pdf
- [20] Mikroskop Nicolet iN10. Nicoletcz [online]. 2015 [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/in10/>
- [21] PRAGOLAB. ARL QUANT'X EDXRF SPECTROMETER [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.pragolab.cz/molekularni-spektroskopie/arl-quant-039-x-edxrf-spectrometer>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	Přírodní kaučuk
RSS	Plantážový uzený kaučuk
TCR	Technicky klasifikovaný kaučuk
SK	Syntetický kaučuk
IR	Izoprenový kaučuk
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
IIR	Butylkaučuk
CR	Chlorprenový kaučuk
CIIR	Chlorbutyl kaučuk
BIIR	Brombutyl kaučuk
NBR	Butadienakrylonitrilový kaučuk
MQ	Polydimethylsiloxan
VMQ	Vinilmethylsiloxan
OT	Polysulfidový kaučuk
DSK	Díly na sto dílů kaučuku
TESPT	Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan
ČSN	Československá technická norma
MgO	Oxid hořečnatý
PbO	Oxid olovnatý
ZnO	Oxid zinečnatý
CaO	Oxid vápenatý
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý
SiO ₂	Oxid křemičitý

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vzorec přírodního kaučuku.....	13
Obrázek 2 Světlá krepa.....	14
Obrázek 3 Izoprenový kaučuk	15
Obrázek 4 Butadienstyrenový kaučuk.....	15
Obrázek 5 Butadienový kaučuk	16
Obrázek 6 Butylkaučuk	16
Obrázek 7 Chlorprenový kaučuk	17
Obrázek 8 Butadienakrylonitrový kaučuk	17
Obrázek 9 Silikonový kaučuk.....	17
Obrázek 10 Polysulfidový kaučuk	18
Obrázek 11 Vulkanizační list na pláště pneumatik	23
Obrázek 12 Vlevo membrána typu BOM, vpravo membrána typu Autoform	24
Obrázek 13 Půlená vulkanizační forma.....	25
Obrázek 14 Řez segmentovou vulkanizační lisovací formou.....	26
Obrázek 15 Dezénové segmenty.....	27
Obrázek 16 Rozdělení slitin hliníku.....	34
Obrázek 17 Postupy kalení 1 – přímé z cementační teploty, 2 – s přichlazením, 3 – s podchlazením, 4 – po ochlazení z cementační teploty, 5 – dvojité kalení a) na jádro, b) na vrstvu	39
Obrázek 18 Mitutoyo SJ -301	49
Obrázek 19 Patní kruh a jeho znečištění	50
Obrázek 20 Vulkanizační lis a vulkanometr Monsato 2000.....	52
Obrázek 21 Vulkanizační desky s tělesy	52
Obrázek 22 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus10	54
Obrázek 23 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus10	54
Obrázek 24 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus10	55
Obrázek 25 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus10	55
Obrázek 26 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus25	56
Obrázek 27 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus25	56
Obrázek 28 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus25	57
Obrázek 29 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus25	57
Obrázek 30 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus50	58

Obrázek 31 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus50	58
Obrázek 32 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus50	59
Obrázek 33 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus50	59
Obrázek 34 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus75	60
Obrázek 35 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus75	60
Obrázek 36 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus75	61
Obrázek 37 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus75	61
Obrázek 38 Ocel 1.0570, ZOOM 50x, cyklus100	62
Obrázek 39 Ocel 1.2085, ZOOM 50x, cyklus100	62
Obrázek 40 Ocel 1.0570, ZOOM 200x, cyklus100	63
Obrázek 41 Ocel 1.2085, ZOOM 200x, cyklus100	63
Obrázek 42 FTIR mikroskop Nicolet iN10 MX	64
Obrázek 43 Gumárenské suroviny	65
Obrázek 44 Spektrum kaučukové směsi, stearinu a vulkanizátu	66
Obrázek 45 Spektrum kaučukové směsi, oxidu zinečnatého a vulkanizátu	66
Obrázek 46 Spektrum kaučukové směsi, vosku a vulkanizátu	67
Obrázek 47 Spektrum kaučukové směsi, zpracovatelských přísad a vulkanizátu	67
Obrázek 48 Spektrum kaučukové směsi, pryskyřice a vulkanizátu	68
Obrázek 49 Spektrum kaučukové směsi, antidegradantu a) a vulkanizátu	68
Obrázek 50 Spektrum kaučukové směsi, antidegradantu b) a vulkanizátu	69
Obrázek 51 Spektrum kaučukové směsi, retardéru vulkanizace a vulkanizátu	69
Obrázek 52 Spektrum kaučukové směsi, síry a vulkanizátu	70
Obrázek 53 Spektrum kaučukové směsi, urychlovače a vulkanizátu	70
Obrázek 54 Spektrum kaučukové směsi, antidegradantu c) a vulkanizátu	71
Obrázek 55 Spektrum kaučukové směsi, změkčovadel a vulkanizátu	71
Obrázek 56 FTIR analýza oceli 1.0570	72
Obrázek 57 FTIR analýza oceli 1.2085	72
Obrázek 58 FTIR analýza postřiků	73
Obrázek 59 Gumárenské zbytky	74
Obrázek 60 FTIR Analýza zbytků a siloprenových kaučuků	74
Obrázek 61 Energiově dispersní rentgenový spektrometr Thermo Scientific, ARL Quant X	75

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Chemické složení vybraných konstrukčních ocelí	29
Tabulka 2 Chemické složení vybraných nástrojových ocelí	31
Tabulka 3 Vlastnosti povlaků	41
Tabulka 4 Jakost obrobených ploch	49
Tabulka 5 Surovinové složení patkové směsi.....	51
Tabulka 6 Fyzikální a mechanické hodnoty patní směsi.....	51
Tabulka 7 Procesní parametry vulkanizace	51
Tabulka 8 XRF analýza oceli 1.0570	76
Tabulka 9 XRF analýza oceli 1.2085	77
Tabulka 10 XRF analýza oceli 1.2162	77
Tabulka 11 XRF analýza oceli 1.2311	78
Tabulka 12 XRF analýza oceli 1.2312	78
Tabulka 13 XRF analýza oceli 1.2363	79
Tabulka 14 XRF analýza oceli 1.2379	79
Tabulka 15 XRF analýza oceli 1.2436	80
Tabulka 16 XRF analýza oceli 1.2767	80
Tabulka 17 XRF analýza oceli 1.2842	81

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha PI: fotografie - DVD