



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**VLIV OLOVA A ANTIMONU V LITINĚ NA DEGRADACI
TVARU GRAFITU**

EFFECT OF LEAD AND ANTIMONY ON THE DEGRADATION OF GRAPHITE SHAPE IN CAST IRON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Albert Hlobil

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2021

Zadaní bakalářské práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie
Student: **Albert Hlobil**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojírenského inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Vliv olova a antimonu v litině na degradaci tvaru grafitu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Tvar grafitu v litině má zásadní vliv na fyzikální i mechanické vlastnosti litin. Dle normy jsou děleny litiny dle tvaru grafitu na litiny s lupinkovým, kuličkovým, červíkovým a vločkovým grafitem. Tvar grafitu je ovlivňován jednak metalurgickým zpracováním litiny (modifikací) a dále chemickým složením litiny. Některé prvky způsobují vznik degenerovaných forem grafitu a to jak v litinách s lupinkovým tak, i kuličkovým grafitem. Velmi silný vliv na vznik degenerovaných forem grafitu (intercelulární, pavoučkový grafit) mohou mít i nízké koncentrace olova a antimonu.

Cíle bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je provést literární rešerši v oblasti vlivu chemického složení a modifikace litin na vznik degenerovaných forem grafitu v grafitických litinách. V praktické části bude ověřen vliv obsahu olova a antimonu na vznik degenerovaných forem grafitu. Tvar grafitu bude posuzován na základě metalografického hodnocení litin.

Seznam doporučené literatury:

ROUČKA, J. Metalurgie litin. Vyd. 1. Brno: PC-DIR, 1998, 166 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1263-1.

ELBEL, T. a kol. Vady odlitků ze slitin železa. 1. vyd. Brno : MATECS, 1992, 340 s.

ŠENBERGER, J., Z. BŮŽEK, A. ZÁDĚRA, K. STRÁNSKÝ, V. KAFKA. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Nakladatelství VUTIUM, 2008. 311 s. ISBN 978-80-214-3-32-9.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

HLOBIL Albert: Vliv olova a antimonu v litině na degradaci tvaru grafitu.

Práce se zabývá vlivem obsahů olova a antimonu na degradaci grafitu v litinách a s nimi spojeným snížením mechanických vlastností. Je zde shrnut princip vzniku degradovaných forem grafitu a množství nežádoucích prvků, které způsobí jejich tvorbu. V praktické části je ověřen vliv olova, popřípadě kombinace olova a antimonu na degradaci grafitu u litiny s lupínkovým grafitem. Dále jsou také posuzovány mechanické vlastnosti a útlum litiny, v závislosti na tvorbě degradovaných forem grafitu.

Klíčová slova: Degradace grafitu, olovo, antimon, litina s lupínkovým grafitem, litina s kuličkovým grafitem

ABSTRACT

HLOBIL Albert: Effect of lead and antimony on the degradation of graphite shape in cast iron.

The bachelor thesis focuses on the effect of lead and antimony on the degradation of graphite in cast iron in relation to the lowered mechanical characteristics. This leads to the subsequent summary of the formation of degraded structures and unfavourable elements – the elements that are the cause of the formation. In the practical segment of the thesis, I will prove the effects of lead (or the combination of lead and antimony) on the degradation of graphite in cast iron with the focus lying at flake graphite. Furthermore, the thesis examines the mechanical characteristics and the attenuation of cast iron in relation to the formation of degraded graphite structures.

Keywords: graphite degradation, lead, antimony, gray cast iron, ductile cast iron

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HLOBIL, Albert. *Vliv olova a antimonu v litině na degradaci tvaru grafitu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132807>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

V dne 7. 5. 2021

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji panu doc. Ing. Antonínu Záděrovi Ph.D. za cenné připomínky a rady týkající se zpracování bakalářské práce. Děkuji také všem, co mi pomáhali a podporovali mě po celou dobu studia.

OBSAH

Zadání	
Abstrakt	
Bibliografická citace	
Čestné prohlášení	
Poděkování	
Obsah	
ÚVOD	9
1 KRYSTALIZACE LITIN.....	10
1.1 Nukleace zárodků	10
1.2 Růst krystalů fází.....	11
1.3 Nukleace a růst grafitu	11
2 DEGRADOVANÉ FORMY GRAFITU.....	12
2.1 Widmanstättenův grafit.....	12
2.2 Chunky grafit.....	14
2.3 Explodovaný grafit	15
2.4 Intercelulární (mezibuněčný) tvar grafitu	16
3 NEŽÁDOUCÍ VLIVY STOPOVÝCH PRVKŮ A NEČISTOT	18
3.1 Zhodnocení nežádoucích vlivů stopových prvků.....	18
3.1.1 Zhodnocení kvality základního materiálu.....	19
3.1.2 Vlivy stopových prvků na matrici materiálu.....	21
3.2 Eliminace škodlivých účinků stopových prvků.....	21
4 VLIV Pb A Sb NA TVAR VYLOUČENÉHO GRAFITU	23
4.1 Nežádoucí účinky olova a jejich odstranění.....	23
4.2 Účinky antimonu	26
4.2.1 Použití a vlivy antimonu u litiny s lupínkovým grafitem	26
4.2.2 Vliv antimonu na tvar grafitu u litiny s kuličkovým grafitem	27
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
5.1 Příprava a provedení experimentu.....	29
5.2 Tahová zkouška.....	30
5.3 Zkouška tlumících vlastností.....	32
5.4 Metalografické výbrusy	33
5.5 Vzorek s extrémní koncentrací Pb.....	41
ZÁVĚRY.....	45

ÚVOD

Litina je obecně známá jako slitina železa, uhlíku a dalších příměsových a doprovodných prvků. Objev tohoto materiálu se datuje kolem roku 700 př. n. l. a zemí původu je Čína. Do Evropy se dostává až ve 13. stol., čili zhruba o 2000 let později. S tímto již tisíce let starým materiálem se nicméně setkáváme i dnes, a to prakticky všude [1, 2].

Díky velkému rozsahu použitelnosti v závislosti na cenové dostupnosti je litina materiál využívaný snad ve všech odvětvích průmyslu. Ať už se jedná o součástky automobilů či vlaků v dopravním průmyslu, nebo litinové konstrukce ve stavebnictví (např. nosníky). Meze pevnosti se totiž pohybují v intervalu přibližně od 100 MPa, což mohou být nelegované litiny s lupínkovým grafitem, přes litinu s kuličkovým grafitem dosahující pevnosti od 350 do 800 MPa, až po litiny izotermicky zušlechtěné (ADI litiny), které dosahují mezí pevnosti kolem 1400 MPa a tvrdosti až 480 HB [2]. Hojně se také objevuje v konstrukci strojů, u kterých je potřebné, aby nedocházelo k vibracím, nebo byly tlumeny během provozu. Z důvodů skvělých tlumících vlastností ji najdeme např. u soustruhů či lisů a bucharů. Díky dobré tepelné vodivosti se také využívá na výrobu kuchyňského vybavení, např. pánví. Velmi často se s litinou také setkáváme v umění (obr. 1), jelikož má tento materiál dobrou zabíhavost. Právě díky této vlastnosti lze vyrobit tvarově složité prvky, jako jsou např. sochy nebo dekorace [1, 2].

Dle normy se grafitické litiny dělí na litinu s lupínkovým, vermikulárním a kuličkovým tvarem grafitu. To, jakým způsobem dojde k vyloučení grafitu, je určeno více faktory. Jedním z nich může být množství jednotlivých prvků přítomných ve slitině. Proto je zásadní zabývat se chemickým složením slitiny, které může přímo ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti vyrobené součásti. Některé z prvků mají na tvar vyloučeného grafitu větší vliv než jiné, z tohoto pohledu se pak můžeme zaměřit na některé z nich [2].

Vyšší množství nežádoucích prvků jako jsou olovo, bizmut, antimon či jiné, mohou způsobit tvorbu nežádoucích forem grafitu (degradovaných forem grafitu). Degradaci grafitu lze popsat jako utváření nežádoucích útvarů na grafitové kuličce nebo lupínku. Na těchto útvarech se při zatěžování součásti koncentruje napětí a dochází tak snáze k poruchám. Součásti z litiny obsahující tyto degradované formy grafitu mají snížené mechanické vlastnosti až o 30 a více % [2, 3].

Leč se může zdát, že jde o slitinu známou již několik tisíciletí, rozhodně se nejedná o materiál, který by patřil do „starého železa“ [2, 3].



Obr. 1: Nábytek a složité dekorační tvary odlitků z litiny [1].

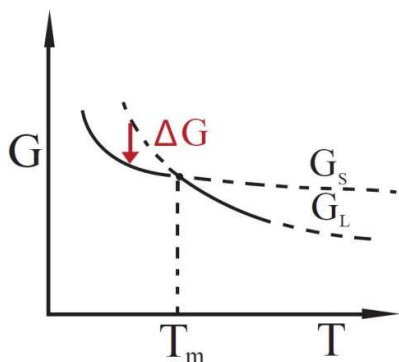
1 KRYSTALIZACE LITIN

Mluvíme-li o krystalizaci u grafitických litin, jedná se o proces probíhající ve dvou na sebe navazujících fázích, krystalizaci označovanou jako primární fáze a krystalizaci eutektika. Krystalizace eutektika není pokračováním primární fáze, jedná se o samostatný proces, který je však primární fází ovlivněn. Oba tyto děje jsou započaty nukleací a pokračují následným růstem. Výsledkem krystalizace je přechod materiálu (litiny) z kapalné fáze do fáze tuhé. Pro krystalizaci litin používáme dvojitého diagramu neboli diagram, který zachycuje jak rovnováhu metastabilní ($\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$), tak i stabilní ($\text{Fe} - \text{C}$). Samotný diagram však zachycuje pouze pohled na to, jak bude vypadat výsledné fázové složení, nedává nám však představu o tom, jaký tvar budou mít vyloučené fáze [2, 3, 4, 5, 6].

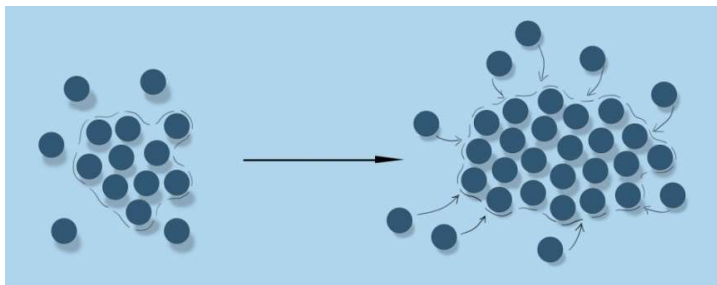
1.1 Nukleace zárodků

Nukleace je proces, při němž dochází ke tvoření stabilních zárodků, na nichž může pokračovat růst nové fáze. K nukleaci zárodků dochází při přechlazení, při němž je hodnota Gibbsovy energie ΔG dostatečná k vytvoření vlastních stabilních zárodků. Tehdy hovoříme o homogenní nukleaci. Může také dojít k nukleaci na cizích zárodcích (nečistotách) a to označujeme jako heterogenní nukleaci. Mechanismus homogenní nukleace je náročný, proto v drtivé většině případů dochází k nukleaci heterogenní. Hnací silou přechodu je snaha systému přejít do stavu s nižší hodnotou Gibbsovy energie. Ke krystalizaci dochází, je-li tuhá fáze energeticky stabilnější než fáze tekutá: $\Delta G = \Delta G_{\text{tuhá}} - \Delta G_{\text{tekutá}} < 0$. To lze vidět na obr. 2 [2, 3, 5].

U homogenní nukleace vznikají v tavenině shluky atomů, jejichž vzájemná poloha odpovídá jejich krystalickému uspořádání. Tyto shluky se pak dále mohou zpětně rozpadat, nebo se stabilizovat a pokračovat v růstu, viz obr. 3. Zárodek se stává stabilním až po dosažení kritického poloměru r_{krit} . Částice, které této velikosti nedosáhnou, se nazývají embrya. Ty nemohou sloužit jako aktivní zárodky a opět se rozpouštějí v tavenině. Při větším přechlazení lze zmenšit kritický poloměr a tím umožnit nukleaci i zárodkům, které by za normálních podmínek zanikly [2, 3, 5].



Obr. 2: Gibbsova energie [5].



Obr. 3: Nukleace zárodků [7].

Jednodušším procesem z energetického hlediska je tedy heterogenní nukleace, jelikož nukleace začíná probíhat na zárodcích cizích částic. Tyto částice snižují energii nutnou k vytvoření mezifázového rozhraní a usnadňují krystalizaci při menším přechlazení. Jako heterogenní zárodky většinou slouží vměstky, ale také stěna formy. Pokud se bavíme o heterogenní nukleaci na stěně formy, je nutné, aby mezi zárodkem a kovem bylo nízké mezifázové napětí (aby částice byla smáčivá). U litin se využívá heterogenní nukleace krystalizačních zárodků grafitu pomocí očkování [2, 3].

1.2 Růst krystalů fází

Druhým stádiem procesu tuhnutí je růst zárodků. Dochází k němu pomocí transportu atomů z tekuté fáze do tuhé přes mezifázové rozhraní a nabalováním těchto atomů na zárodky. Faktory, které ovlivňují tento přechod, jsou hlavně tvar mezifázového rozhraní a teplotní a koncentrační gradienty v blízkosti tohoto rozhraní [2, 3].

Obecně lze říci, že zárodek, který dosáhl kritického poloměru je dále schopen růstu. Tento proces je pak závislý na několika faktorech, jako jsou velikost přechlazení, povrchového napětí difuze a dalších. Rozhraní mezi tuhou a tekutou fází lze dělit na hladké a hrubé. Hladké rozhraní vzniká u složek s vysokou tendencí přeskakovat přes mezifázové rozhraní a růst této fáze probíhá pouze v několika krystalografických směrech (např. grafit). Hrubé rozhraní vzniká u slitin, jejichž přeměna probíhá pomaleji, tedy u kovů. Růst probíhá při menším přechlazení a směr růstu je také méně výrazný (např. austenit) [2, 3].

1.3 Nukleace a růst grafitu

U grafitických litin je nukleace grafitu zcela zásadní, přímo totiž ovlivňuje vlastnosti litiny. Je tedy žádoucí, aby byl grafit vyloučen rovnoměrně v celém průřezu. Dále pak, aby si vyloučené částice byly co nejvíce podobné z hlediska tvaru a velikosti. Při nedostatku vhodných zárodků a dalších, pro nukleaci nepříznivých podmínkách (malé přechlazení). Tyto nepříznivé podmínky mají za následek vznik degradovaných typů grafitu nebo jeho rozložení v matrici, případně karbidické oblasti, které zhorší kvalitu litiny [2, 3, 4].

Rozhodující roli při nukleaci grafitu mají zárodky na bázi oxidů, sulfidů nebo karbidů. Z toho lze vyvodit, že správný obsah síry vede ke zvýšení počtu grafitizačních zárodků a k usnadnění růstu grafitu. Pokud by v litině nebyly tyto heterogenní prvky přítomny, docházelo by k tuhnutí litiny podle metastabilního diagramu $Fe - Fe_3C$. Tyto zárodky se v praxi vytvářejí záměrně. To umožní, že nukleace začne probíhat i při menším přechlazení a v litině se začne vylučovat grafit [2, 3, 4].

K vylučování grafitu dochází kvůli maximální rozpustnosti uhlíku v tavenině, vzniká tedy přesycený roztok, ze kterého se vlivem přechlazení a průchodu přes křivku maximální rozpustnosti začne vylučovat grafit. Eutektický grafit se v litinách vylučuje v různých formách od kuličkového, přes červíkovitý, až po lupínkový tvar grafitu, přičemž od těchto žádoucích forem se lze dostat i k formám nežádoucím (degradovaným). Tyto degradace jsou způsobovány zejména v souvislosti s nečistotami. Nečistoty totiž mění povrchové napětí mezi taveninou a grafitem. To následně ovlivňuje, s jakou energetickou náročností bude růst grafitu probíhat v jednotlivých krystalografických směrech. Z toho lze určit, jaký směr růstu grafitu bude přednostní. Z hlediska vlivu na tvar výsledného grafitu můžeme tyto příměsové prvky dělit na dvě skupiny a to globulizační a antiglobulizační. Globulizační prvky jsou Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce. Antiglobulizační prvky, často označované jako rušivé prvky, snižují povrchové napětí na rozhraní mezi grafitem a taveninou, jde o prvky Sb, Pb, Bi, Ti, O, S a další. Prvky obou skupin spolu mohou reagovat a tím způsobovat neutralizaci svých účinků. Speciálním způsobem využívaným při tvorbě litiny s kuličkovým grafitem je modifikace. Jejím principem spočívá v přidání globulizačního prvku (zejména hořčíku) do slitiny během růstové fáze grafitu, čímž dochází právě ke snížení mezifázového napětí a je tedy způsobeno, že grafit začne vytvářet kulovité útvary. Kulatost grafitových útvarů pak závisí na množství modifikátoru. Dalším neméně důležitým vlivem je vliv rychlosti ochlazování, dále pak stav krystalizačních zárodků, které byly do taveniny přidány při očkování [2, 3, 8].

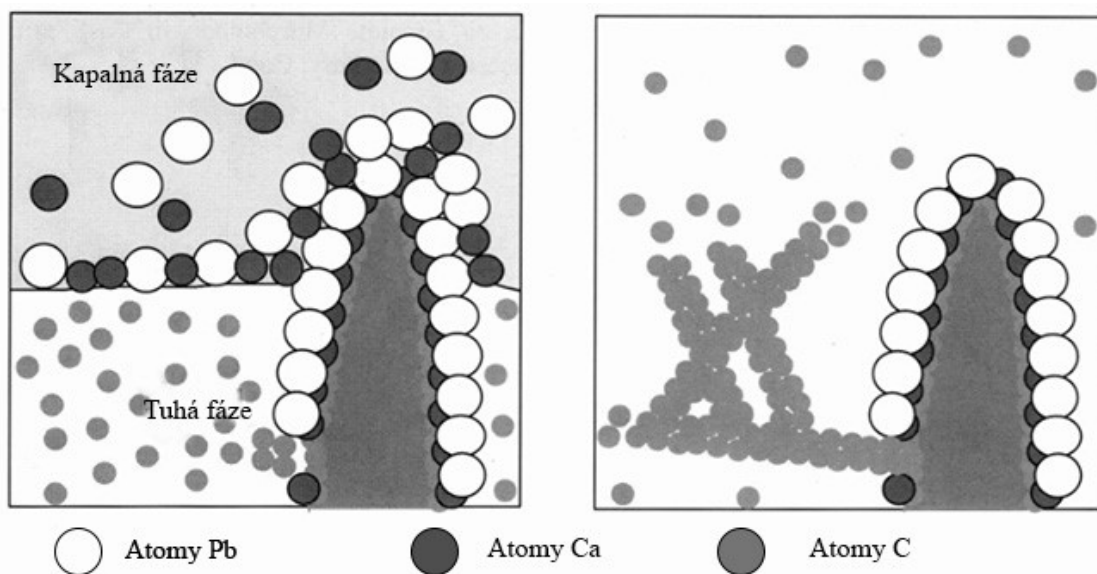
2 DEGRADOVANÉ FORMY GRAFITU

Za degradované formy grafitu lze označit ty formy, které se svým vzhledem, velikostí nebo výčnělků odlišují od tvarů, které jsou typické pro daný typ litin. Zabývat se těmito degradovanými formami je velice důležité, jelikož velkou měrou přispívají ke snížení mechanických a fyzikálních vlastností litin. Výzkumy a experimenty dokazují, že některé z těchto forem grafitu snižují mez pevnosti a mez kluzu až o 30 %, někdy i více. To pak má fatální důsledky při zatěžování součásti. Tyto součásti mají mnohem horší vlastnosti, ať už jsou to zmíněné meze pevnosti a kluzu, nebo mez únavy materiálu a další. Proto jsou součásti obsahující degradované formy grafitu rizikovější z hlediska bezpečnosti [2, 3, 8].

2.1 Widmanstättenův grafit

Tento typ degradované formy grafitu vzniká v litinách s lupínkovým grafitem, v litině s kuličkovým grafitem je méně častý. Stává se také, že v některých případech je velmi špatně rozpoznatelný a bývá často přehlédnut (potřebné zvětšení 400 - 500x) [9]. Objevuje se zejména tehdy, pokud je v litině přítomno olovo, a to už při přidání 0,0005 hm. % [10]. Tuto vadu však nezpůsobuje pouze olovo, lze ji také objevit při nadměrné přítomnosti prvků Sb a Bi, dle [6] i Te. Množství způsobující degradaci u Bi je podobné jako množství Pb. Nadměrné množství Sb u litiny s lupínkovým grafitem je potom vyšší, kolem 0,1 hm. %. Widmanstättenův grafit pak často vzniká u masivnějších odlitků kvůli delší době tuhnutí. Nicméně nejvýraznější měrou ke tvorbě Widmanstättenova grafitu přispívá právě olovo, které způsobuje degradaci už při přidání stopového množství. Olovo se do taveniny dostává z ocelového šrotu, kde může dojít ke kontaminaci např. z olověných trubek [2, 6, 9, 10, 11].

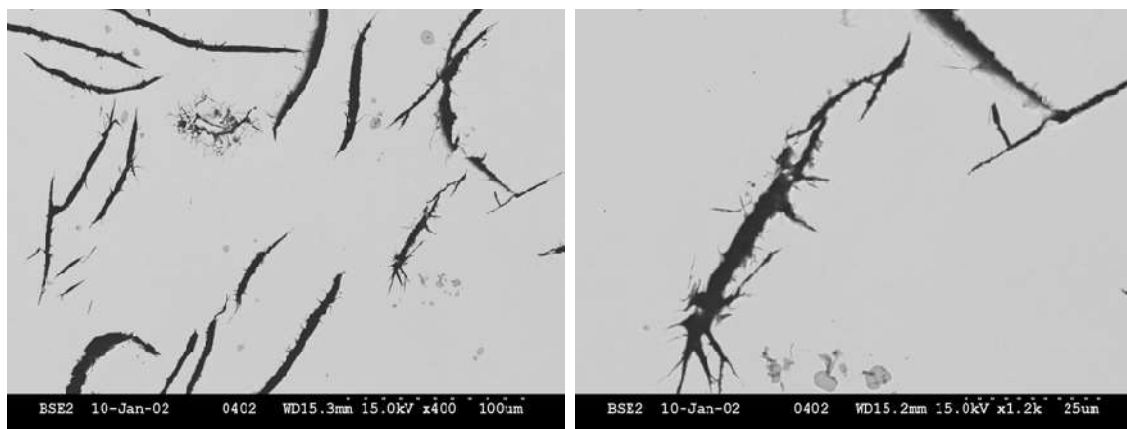
Experiment uvedený v [9] popisuje jednu z možných teorií vzniku Widmanstättenova grafitu zejména díky prvkům Pb a Ca. Princip vzniku této degradované formy lze dobře přiblížit pomocí obr. 4. Na obrázku jsou zobrazeny atomy prvků Pb, Ca a C. V levé straně je vidět rozhraní mezi tuhou fází a taveninou, zatímco v pravé části je již pouze tuhá fáze. Lze si



Obr. 4: Vznik Widmanstättenovy struktury grafitu [9].

také povšimnout, že v pravé části již nejsou znázorněny atomy Pb ani Ca, jelikož jejich rozpustnost v tuhé fázi je zanedbatelná. Samotný mechanismus tvorby Widmanstättenova grafitu pak probíhá díky těmto prvkům, které utvářejí sloučeniny. Uhlík tvoří sloučeniny s vápníkem CaC_2 . Tyto sloučeniny pak tvoří bariéru mezi fázovým rozhraním a zabraňují tak difuzi uhlíku. Tato bariéra však nebude zcela souvislá z důvodu přítomnosti atomů olova. Olovo na sebe navazuje vápník za vzniku sloučeniny Ca_2Pb , čímž se poruší bariéra a grafitový lupínek je částečně nekrytý. Porušení bariéry způsobí, že při ochlazování přesyceného austenitu dojde k difuzi uhlíku právě v místech těchto poruch. Proto začnou vznikat špičaté útvary na lupíncích grafitu, což je vidět v levé části obr. 4. V některých případech může být difuze uhlíku tak výrazná, že začne docházet ke tvorbě vláken spojených k sobě. Tato degradace je označována jako síťový grafit a jeho utváření je úzce spjata s Widmanstättenovým grafitem [9].

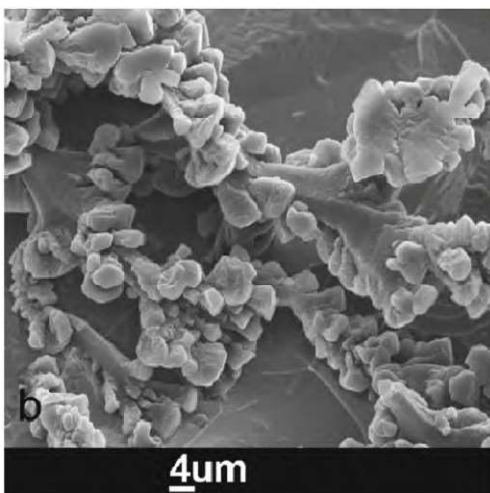
Významným problémem je také fakt, že prvky jako olovo a antimon jsou prvky, které nemají „propal“. To znamená, že se jich nelze zbavit opakovaným přetavením. Můžeme tedy přidat do taveniny určité množství kovů vzácných zemin (např. Ce) a tím eliminovat nežádoucí účinky nejen olova, ale i antimonu nebo bismutu. Dále pak můžeme provést ředění tak, že do taveniny přidáme více kovu s minimálním obsahem nežádoucích prvků, čehož se také hojně využívá. Na obr. 5 je proveden detail v pravé části. Lze dobře vidět ostré lamely grafitu, které vybočují ze základního lupínku. Tyto ostré grafitové výčnělky pronikají do základního kovu, tím porušují souvislost tohoto materiálu. Na koncích jehlic se koncentruje napětí a tím dochází ke snížení meze pevnosti při statickém i dynamickém zatěžování [2, 10, 11].



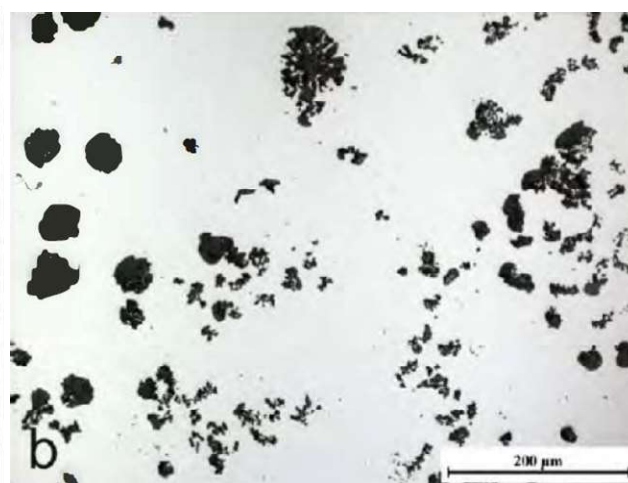
Obr. 5: Widmanstättenova struktura grafitu [10].

2.2 Chunky grafit

Chunky grafit je tvar grafitu, který je tvořen bohatě rozvětvenými pyramidálními segmenty, které jsou uvedeny na obr. 6. Tato degradovaná forma vzniká tak, že se pyramidálními segmenty při tuhnutí roztříští. To je však pouze jedna z nejčastějších teorií. Princip jeho vzniku je složitý, proto se často může teorie jeho tvorby lišit. Jeho vznik je spojen s vysokou hodnotou uhlíkového ekvivalentu v litinách nebo při vysokém obsahu křemíku (nad 2,2 hm. %) [12] a niklu. Přebytek těchto prvků segreguje poblíž nebo přímo v zárodcích grafitových kuliček (uvnitř eutektických buněk). V těchto místech porušuje mezifázové napětí a vytváří právě tyto pyramidální segmenty spojené do řetězců, které lze vidět na obr. 7 [2, 12, 13, 14, 15].



Obr. 6: Rozvětvené řetězce Chunky grafitu [13].



Obr. 7: Chunky grafit [13].

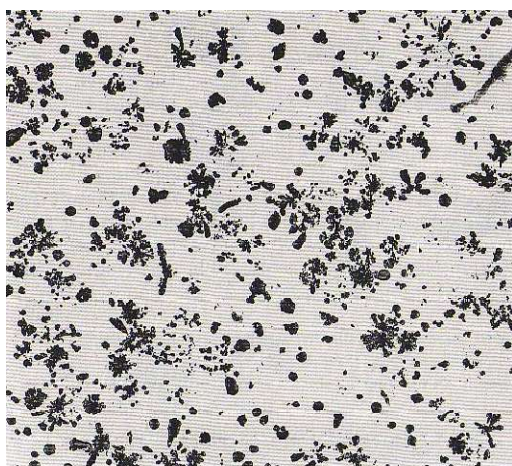
Podle [14] dochází k vyvíjení těchto řetězců pomocí difuze na nově vzniklé zárodky v okolí kuliček grafitu. Difuze se uskutečňuje přes mezifázové rozhraní (grafit-austenit), které je narušeno prvky Ce, La nebo přítomností nadměrného množství Mg či Si. Řetězce jsou obklopeny austenitem, který způsobí, že vlivem změny objemu v závislosti na klesající teplotě dojde ke zvýšení tlaku na řetězce grafitu. Grafitové řetězce tlak nevydrží a dojde k lámání těchto řetězců a ke vzniku chunky grafitu. Dle [12] je jeho růst podobný jako růst vermikulárního (červíkového) tvaru grafitu. Kuličky grafitu dosáhnou velikosti kolem 10 μm a v této chvíli mohou nastat dvě možnosti. První z možností je, že austenit obklopující tyto kuličky je neporušený (nemá porušenou obálku mezifázového rozhraní). V tomto případě růst kuličky grafitu končí a konečným vyloučeným tvarem bude právě kulička. Pokud je však austenitická obálka porušena (což způsobují rušivé prvky Sb, Pb, Bi u červíkového a Ce, La u chunky grafitu), dochází dále ke tvoření nových zárodků právě v místech těchto poruch. U vermikulární litiny je tento proces žádoucí a utváří se červíkový tvar grafitu. Zatímco u litiny s kuličkovým grafitem dochází ke tvorbě chunky grafitu právě v okolí kuliček grafitu v místech, kde je porušena austenitická obálka [12, 14].

Vznik chunky grafitu však nesouvisí pouze s vysokým uhlíkovým ekvivalentem nebo prvky Si a Ni. Také vyšší obsah kovů vzácných zemin, zejména ceru, podporují tvorbu chunky grafitu, který je do taveniny přidáván z důvodů neutralizace nečistot, hlavně olova. Kromě vlivu prvků je třeba vzít také v úvahu velikost odlitků. U tlustostěnných odlitků, tj. nad 45 mm, je možno také očekávat tvorbu chunky grafitu, což souvisí s pomalým

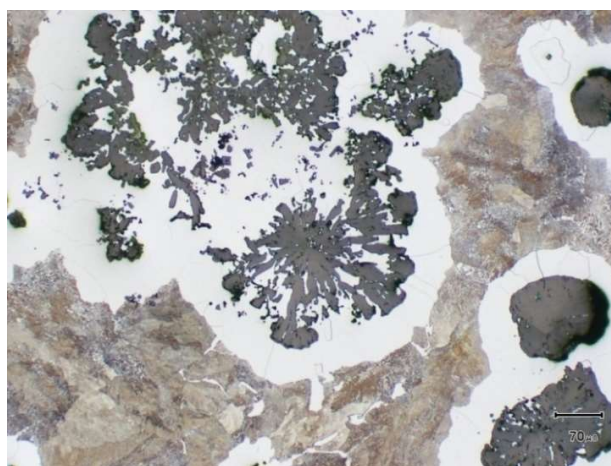
ochlazováním těchto déle tuhoucích částí. Chunky grafit výrazně snižuje mechanické vlastnosti litiny, proto je prevence před ním důležitá. Tato degradovaná forma grafitu vzniká u litiny s kuličkovým grafitem. Prevencí před touto degradací může být zvýšení počtu krystalizačních zárodků. Při tuhnutí litiny bude docházet k nabalování grafitu na zárodky, a nedojde ke tvorbě této nežádoucí formy. Zvýšení krystalizačních zárodků se provádí pomocí vhodného očkovačla, které nezajistí pouze větší počet zárodků, ale také podpoří vývoj dokonalejších kuliček [2, 12, 13, 14, 15].

2.3 Explodovaný grafit

Explodovaný, též rozpadlý grafit je rovněž degenerovaný tvar grafitu. Tato forma grafitu se vyskytuje u litiny s kuličkovým grafitem. Explodovaný grafit se díky svému tvaru, který připomíná více útvarů, může nazývat v literaturách různě. Jeho tvar připomíná např. sněhové vločky, proto je v anglické literatuře označován jako flake grafit. Kromě vloček se pro něj také někdy používá název roztržitý grafit. Je nutno podotknout, že všechny tyto názvy označují stejný typ degradované formy grafitu. V této práci bude pro tuto formu grafitu používán výraz explodovaný grafit, dle nadpisu. Na obr. 8 je jeho tvar viditelný při menším zvětšení a na obr. 9 při větším zvětšení. Je pro něj typický dendritický charakter růstu. Kromě růstu základního směru probíhá také do stran. Vyskytuje se většinou ve vrchní části odlitků a na jejich povrchu. Vzniká tehdy, když je příliš vysoký uhlíkový ekvivalent a jeho hodnota přesáhne 4,5 % [15], nebo pokud je přítomno velké množství kovů vzácných zemin. To je často spojeno s očkovaním litin. Další z důvodů jeho tvorby je také vysoký obsah zbytkového hořčíku, který zde může zůstat po nadměrné modifikaci. V poslední řadě tvorbu explodovaného grafitu podporuje i dlouhá doba tuhnutí, stejně jako tomu je u chunky grafitu [2, 15, 16].



Obr. 8: Explodovaný tvar grafitu (původní zvětšení 50x) [12].



Obr. 9: Explodovaný tvar grafitu (původní zvětšení 100x) [17].

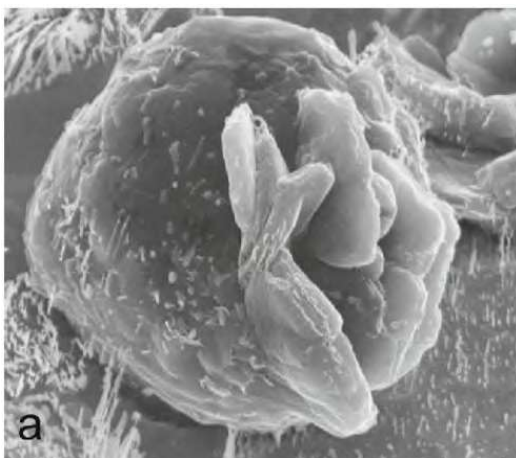
Podobně jako tomu bylo u předchozích forem, i u této formy degradace grafitu není mechanismus jeho vzniku zcela dokázán, a teorie se liší. Dle výzkumu [18] vzniká explodovaný grafit díky prvkům Mg a Ce, přičemž Ce má výraznější vliv na tuto degradaci. Dochází k segregaci prvků na hranicích fázového rozhraní (grafit-tavenina). Na rozhraní prvky narušují mezifázové napětí a vytváří tím možnost k nukleaci nových zárodků grafitu. Zárodky pak začnou rozšiřovat grafitový útvar nerovnoměrně do stran. Tento výzkum se také zabýval vlivem rychlosti ochlazování na utváření explodovaného grafitu. Výsledkem bylo, že

u rychleji chlazeného vzorku bylo pozorováno menší množství explodovaného grafitu. Vyloučené kuličky grafitu byly také menší ve srovnání s pomalu tuhoucím vzorkem. Těchto kuliček bylo také vyloučeno větší množství, což bylo způsobeno menším kritickým poloměrem zárodků díky většímu přechlazení. U rychleji chlazeného vzorku byla také pozorována menší flotace grafitu a rozšiřování v bočním směru bylo také z části potlačeno [16, 18]. Podle [12] je vznik explodovaného grafitu, krom jiného, způsoben naopak rychlým ochlazováním. Větší přechlazení způsobí, že kuličky grafitu nestíhají dorůst do pravidelného kulovitého tvaru a rostou rychleji bočním směrem. Tento jev je způsoben nestabilitou rozhraní grafit-tavenina. Teorie se nejspíše rozchází kvůli rozdílnému chemickému složení testovaných vzorků, zejména množstvím uhlíku. Jelikož v experimentu [18] ho bylo použito nadeutektické množství [12, 16, 18].

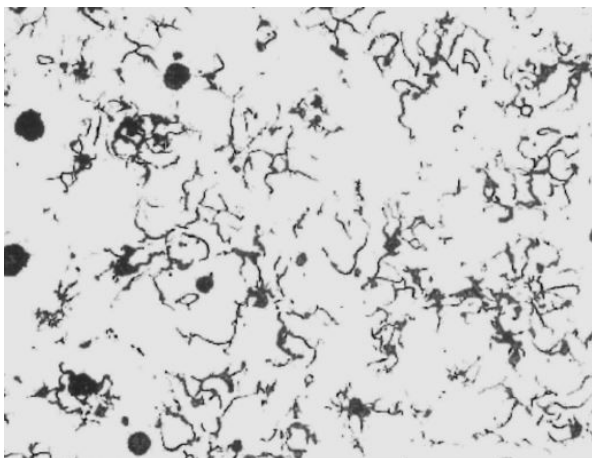
Jako nejlepším příměsovým prvkem pro potlačení této degradované formy se ukázal být antimon. Tento prvek reaguje s kovy vzácných zemin a způsobí, že kuličky začnou růst pravidelněji a nedojde u nich ke tříštění [2, 15, 16].

2.4 Intercelulární (mezibuněčný) tvar grafitu

Mezibuněčný degenerovaný tvar grafitu se objevuje z důvodu vylučování antiglobulizačních prvků na okrajích eutektických buněk. Jde zejména o vliv prvků As, Bi, Pb, Sn, Sb, Ti, a to již při nepatrných obsazích 10^{-2} až $10^{-3}\%$. Pokud dojde ke kombinaci těchto rušivých prvků, jejich škodlivý účinek se navíc zesiluje. Tato degradovaná forma se vyskytuje u litiny s kuličkovým grafitem. Ve struktuře se grafit uvnitř eutektických buněk objevuje ve tvaru kuliček, na hranicích zrn je pak vyloučen ve formě degenerovaných lupínek, viz obr. 10 a 11, anebo ve tvaru ostrých grafitových útvarů srovnatelných s Widmanstättenovou strukturou. Díky těmto jehličkám se v anglické literatuře často označuje jako spiky grafit a dále bude používáno pro tento typ degradace spíše tohle označení [2, 13].

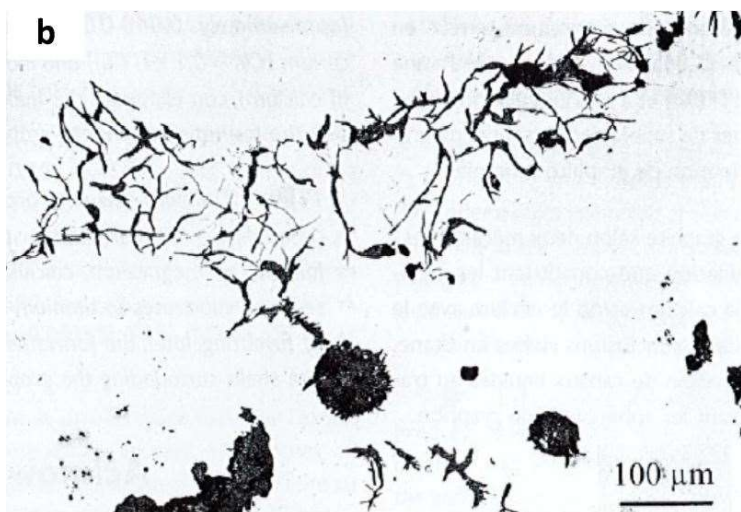


Obr. 10: Spiky grafit (lupínkový grafit vyloučený na grafitové kouli) [13].



Obr. 11: Spiky grafit (v některých místech rozvětvený do sítí) [19].

Jeho výskyt je podle [12] kromě prvků Bi, Sb, Pb a dalších rušivých prvků způsoben také nadměrnou modifikací Mg. Degradace grafitu je pak navíc podpořena delší dobou tuhnutí odlitků. Tak jako u předcházejících forem je narušeno mezifázové napětí (grafit-tavenina) a dochází k nukleaci a růstu grafitových lupínků v místech, kde je toto napětí porušeno. Výzkum [19] se také přiklání k této teorii, nicméně jeho zaměřením bylo spíše zjistit vhodné množství antimonu, které by potlačilo vznik chunky grafitu. Výzkum byl prováděn na odlitcích z litiny s kuličkovým grafitem tloušťky 45 mm. Výsledkem bylo, že spiky grafit se začal objevovat při množství 0,02 hm. % Sb, a při přidání 0,09 hm. % Sb došlo zcela k vymizení kuliček grafitu ve struktuře. Pokud je ve slitině přítomno větší množství antiglobulizačních prvků, může dojít ke tvorbě grafitových sítí, podobně jako tomu bylo u Widmanstättenova grafitu. Spiky grafit a částečně i tyto sítě můžeme vidět na obr. 12 a 13 [12, 13, 19].



Obr. 12: Spiky grafit rozvětvený do síťového grafitu [19].



Obr. 13: Spiky grafit [19].

Nežádoucímu působení antiglobulizačních prvků však lze zabránit tak, že provedeme modifikaci kovy vzácných zemin. To je možno provést i opačným způsobem a kompenzovat tak nežádoucí vlivy kovů vzácných zemin, čeho se často využívá stejně jako u explodovaného grafitu přidáním nepatrného množství antimonu [2, 13].

Lze říci, že existuje spojitost mezi všemi degradovanými formami. Všechny tyto degradované formy totiž vznikají při růstu grafitu narušením mezifázového napětí (grafit-tavenina), což bývá způsobeno nadměrným množstvím prvků, ať už jde o rušivé prvky (Sb, Pb, Bi atd.), nebo o kovy vzácných zemin, popřípadě Mg či Si. Tento jev pak bývá spojován s delší dobou tuhnutí, jelikož dochází k segregaci těchto prvků na mezifázovém rozhraní. Zde tyto prvky reagují (mezi sebou, nebo s prvky ovlivňujícími mezifázové napětí) za vzniku sloučenin a dochází k narušování mezifázového napětí (grafit-tavenina). V místech poruch poté dochází ke tvorbě nových zárodků grafitu a tím k degradaci primárního grafitu [2, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 19].

3 NEŽÁDOUCÍ VLIVY STOPOVÝCH PRVKŮ A NEČISTOT

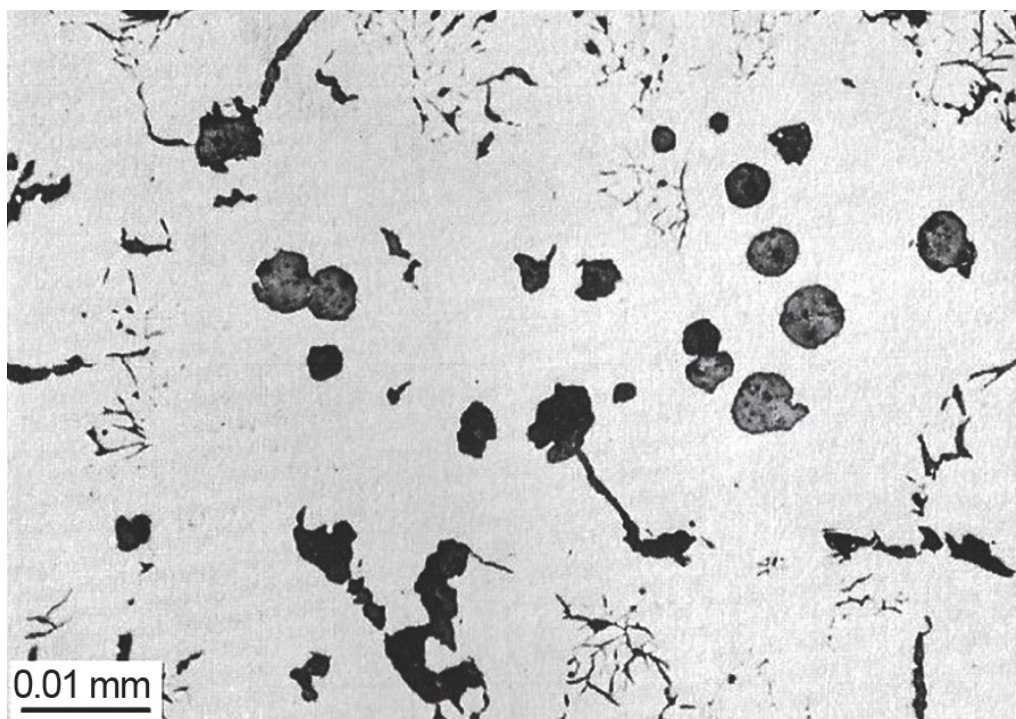
Jak už bylo zmíněno, příměsové prvky mají na tvar grafitu zásadní vliv. Studie a experimenty jako jsou [8], [10], [13] a [20] dokazují, že pokud chceme zjistit vlivy určitých prvků na degradaci grafitu, není možné brát v úvahu pouze jeden prvek nebo skupinu několika málo prvků, ale je třeba vzít v úvahu všechny doprovodné prvky. Z výzkumů vyplývá, že prvky ve slitině spolu reagují, což má za následek odlišné vylučování grafitu v litině. Některé z prvků mohou vyvažovat nepříznivé vlivy jiných, jako tomu je například u kombinace antimonu s cérem (antiglobulizačního prvku s kovem vzácných zemin). Jiné prvky spolu interferují a dochází k výraznému zesílení jejich nežádoucích účinků (např. Pb spolu s Bi nebo Sb) [2, 8, 10, 13, 20].

Neméně důležitou součástí studie o nežádoucích vlivech rušivých prvků je také kontrola jejich maximálního množství. Některé z prvků způsobují degradaci grafitu při množství desetin hmotnostních procent, u jiných je třeba jejich množství striktně kontrolovat, jelikož nebezpečné množství, respektive množství způsobující degradaci, se pohybuje v řádech setin, ve výjimečných případech až tisícín hmotnostních procent [8, 21].

3.1 Zhodnocení nežádoucích vlivů stopových prvků

Prvky vyskytující se v litinách s kuličkovým grafitem lze dělit do čtyř kategorií. Primární neboli hlavní, globulizační, legující a rušivé prvky. Hlavní prvky jsou Fe, C, Si, Mn, P a S. Globulizační prvky jsou prvky hořčíku a kovů vzácných zemin, jako je cer, legujícími prvky jsou obvykle měď, molybden a nikl. Stopové prvky jsou ty, jejichž obsah je velmi nízký a neúmyslný. Obvykle pocházejí z vsázkových materiálů a mohou nebo nemusí mít vliv na kvalitu odlitku [2, 8, 21].

Jedním z prvních, kdo poukázal na negativní vlivy stopových prvků, byl v roce 1952 Morrogh H., který se zabýval vývojem součástí do závodních automobilů. Jednalo se o prvky jako Ti, Pb, Sb, Bi, As, P atd. Zjistil také, že negativní účinek těchto prvků lze neutralizovat přidáním malého množství kovů vzácných zemin. Tyto efekty jsou však velice komplikované a teorie se mnohdy liší, jelikož degradace forem grafitu nezávisí pouze na množství prvků, ale taky na tloušťce odlitků a s tím spojenou dobou tuhnutí. Některé stopové prvky jako Bi, Ti, Sn, Pb, Al a Sb, znemožňují globulizaci grafitu a podporují tvorbu spiky grafitu, vermikulárního grafitu, nebo jiné nežádoucí degradované typy grafitu. Takové prvky se často nazývají „rušivé“ prvky. Některé z nich (Bi, Sb, As a Pb) mají silnější účinek, pokud existují současně, a mají výraznější vliv na grafitovou morfologii. Obr. 14 ukazuje spiky grafit způsobené rušivými prvky při použití čistého hořčíku jako modifikační látky. Některé stopové prvky (Sn, Pb a Bi) jsou silnými podporovateli perlitu, ostatní prvky (Cr, V, Mo, Ti a B) jsou silní podporovatelé karbidů. Tyto prvky pak v litině způsobují tvorbu inkluzí a karbidů, které snižují mechanické vlastnosti litiny s kuličkovým grafitem, zejména rázové a únavové vlastnosti [2, 8, 21].



Obr. 14: Spiky grafit vzniklý nadměrným množstvím nežádoucích prvků, především titanu [8].

3.1.1 Zhodnocení kvality základního materiálu

Na litinu s kuličkovým grafitem, na kterou jsou kladeny vysoké nároky z hlediska bezpečnosti nebo odolnosti proti rázovému zatěžování, je zcela zásadní kontrola stopových prvků. Tyto prvky mohou způsobit degradaci vyloučeného grafitu a tím snížit požadované mechanické vlastnosti a bezpečnost. Kontrola musí být prováděna u materiálů zatěžovaných cyklicky. Jde o materiály, u kterých je vyžadovaná vysoká čistota vstupního materiálu a litina musí splňovat předepsané požadavky. Jedná se o součástky používané např. u rychlovlaků nebo v energetice, zejména jaderné nebo větrné.

Aby bylo možné vyhodnotit vliv stopových prvků na globulizaci grafitu, Thielemann v roce 1968 vyvinul koeficient K_1 pro hodnocení stopových prvků a schopnosti vsázky produkovat rovnoměrně vyloučený kuličkový grafit.

$$K_1 = 4,4(\% \text{ Ti}) + 2,0(\% \text{ As}) + 2,3(\% \text{ Sn}) + 5(\% \text{ Sb}) + 290(\% \text{ Pb}) + 370(\% \text{ Bi}) + 1,6(\% \text{ Al}) \quad (3.1)$$

Výše uvedená rovnice (3.1) byla vyvinuta v 70. letech 20. století experimentováním na odlitcích o tloušťce 8 až 45 mm s použitím různých druhů surového železa (37 různých variant z celého světa, z nichž 17 bylo speciálně určeno pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem) [8]. Z rovnice (3.1) je patrné, že Pb a Bi mají nejsilnější antiglobulizační účinek, následované Sb, Ti, Sn, As a Al. Uvádí se, že Se má také antiglobulizační účinky, ale není zahrnut do rovnice. Z výzkumu bylo patrné, že pokud je $K_1 = 1 \pm 0,0625$, není nutná žádná korekce pro získání litiny s kuličkovým grafitem s podílem tvaru kuliček (zakulacenosti) nad 85 %. Koeficient K_1 je také v literatuře často označován jako „antiglobulizační faktor“ a je používán při výpočtu konečného složení litiny [8, 21].

Z výše uvedených studií bylo vyvozeno, že pokud $K_1 < 1$, pak je možno dosáhnout potřebného zakulacení grafitu. Jestliže je ale $K_1 > 1$, je pravděpodobné, že dojde ke vzniku degradované formy grafitu, a jsou zapotřebí přísady vzácných zemin, aby se neutralizoval účinek škodlivých stopových prvků [8, 21].

V tabulkách 1 a 2 je uveden konečný maximální obsah stopových prvků v litině s kuličkovým grafitem podle literatury. Tab. 1 ukazuje pouze maximální koncentrace Sb, As a Pb [8]. Je patrné, že maximální úrovně těchto prvků se během období 42 let významně snížily, což je způsobeno větší kontrolou kvality a použitím kvalitnějšího vstupního materiálu. U antimonu došlo ke snížení množství o třetinu a u olova o pětinu [8, 21].

Tab. 1: Maximální povolené množství stopových prvků v hm. % od roku 1967 do 2009 [8].

Rok	1967	1998	2009
Sb [hm. %]	0,009	0,008	0,003
As [hm. %]	0,038	0,016	0,005
Pb [hm. %]	0,005	0,005	0,001

Tab. 2 ukazuje tolerance pro stopové prvky navržené Gundlachem z Element Materials Technology, Wixom [8]. Pokud spočítáme hodnotu antiglobulizačního faktoru K_1 pro litinu s maximálními povolenými hodnotami množství všech devíti prvků uvedených v tab. 2, dojdeme k závěru, že vypočtená hodnota je 1,62. Hodnota pro tuto litinu je větší než 1. U této litiny tedy hrozí degradace tvaru grafit vlivem rušivých prvků, proto je nutné do litiny přidat malé množství kovů vzácných zemin, které neutralizují jejich degradační účinky. Tabulky maximálních povolených množství stopových prvků se ve slévárnách mírně liší, ale faktor K_1 se obvykle pohybuje v rozmezí od 1,5 až 1,7 [8, 21].

Tab. 2: Maximální povolené množství stopových prvků [hm. %], které bylo doporučeno Element Materials Technology Wixom [8].

Prvek	Pb	Sb	Sn	Bi	Te	Al	Ti	Zr	Se
[hm. %]	0,002	0,002	0,002	0,002	0,02	0,04	0,05	0,01	0,01

Je ale potřeba také vzít v potaz, že se jedná o mezní hodnoty a je málo pravděpodobné, aby se v litině vyskytovaly všechny nežádoucí prvky v maximální koncentraci. Ve skutečnosti dochází k tomu, že některé prvky zde nebudou obsaženy vůbec, zato jiné svou maximální hodnotu mírně překročí. Z toho můžeme vyvodit, že hodnota faktoru K_1 pro tyto litiny bude pravděpodobně nižší. Nicméně určitě je nutná kontrola maximálního obsahu stopových prvků pro dosažení kvalitní litiny s kuličkovým grafitem [8].

3.1.2 Vlivy stopových prvků na matici materiálu

Stopové nežádoucí prvky (Pb, Sb, Bi, Sn atd.) nemají vliv pouze na kvalitu tvaru vyloučeného grafitu, mohou také způsobit změnu základní matrice litiny. Během výzkumů a experimentů bylo navrženo několik vztahů, pomocí kterých lze určit, zda bude výsledná struktura matrice litiny feritická či perlitická [8, 21].

V tomto výzkumu se Thielemann zaměřil na perlitické litiny, účinek nečistot a také účinek očkovačla na bázi Si. Z poznatků pak vyjádřil vlivový faktor P_x na vznik perlitu následujícím způsobem:

$$P_x = 3,0 (\%Mn) - 2,65 (\%Si - 2,0) + 7,75 (\%Cu) + 90 (\%Sn) + 357 (\%Pb) + 333 (\%Bi) + 20,1 (\%As) + 9,6 (\%Cr) + 71,7 (\%Sb) \quad (3.2)$$

Tato hodnota P_x se v literatuře často nazývá index kvality, zejména pokud se jedná o feritické druhy litin s kuličkovým grafitem. Hodnota P_x vyjadřuje relativní tendenci prvků podporovat tvorbu perlitu a tendenci ke tvorbě karbidů, protože prvky Mn a Cr obsažené v rovnici (3.2) jsou podporovatelé karbidů. Hodnota P_x také označuje chemickou čistotu litiny s kuličkovým grafitem. Čím nižší je hodnota P_x , tím kvalitnější bude matrice této litiny. Faktor P_x ve slévárnách dosahuje většinou hodnot mezi 0,1 až 2,9. Pro množství prvků z tab. 2 je vypočtená hodnota faktoru P_x zhruba 1,7 a to za předpokladu, že množství Si se pohybuje okolo 2 hm. %. Dále bylo zjištěno, že faktor P_x spolu s hodnotou součtu perlitotvorných prvků (sum pearlite elements) přímo souvisí s hodnotou nárazové práce. Aby se zajistilo, že hodnoty nárazové práce přesáhnou 12 J, měla by být hodnota P_x udržována na hodnotě nižší než 0,1 a součet perlitových prvků by měl být udržován pod 0,25. Aby tedy byla lepší metalurgická kvalita odlitků z litiny s kuličkovým grafitem, je zapotřebí, aby ve vsázce byl přítomen větší podíl vysoce čistého surového železa. Z toho plyne také fakt, že nízká hodnota faktoru P_x zaručuje feritickou matici a menší množství vyloučených karbidů. Karbidy nejsou vhodné, jelikož na nich dochází ke koncentraci napětí a k iniciaci prvních trhlin při zatěžování součásti [8, 21].

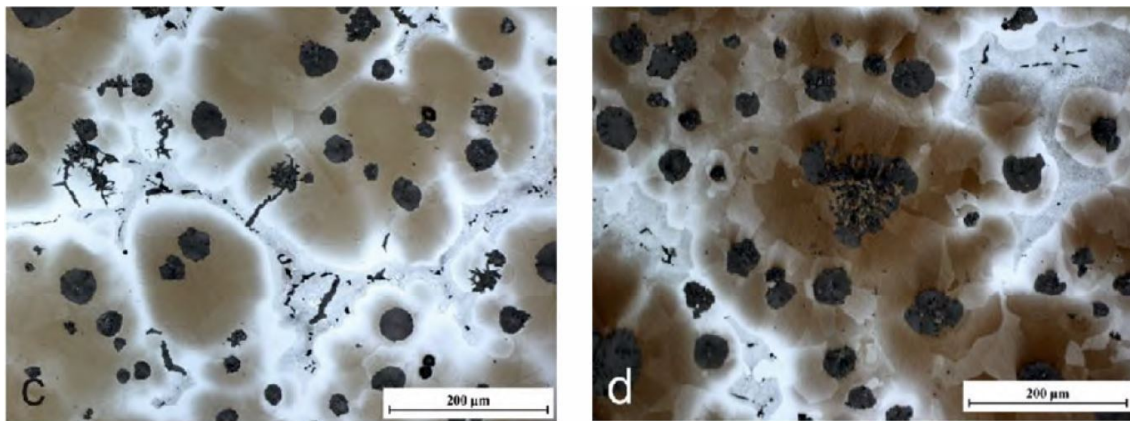
3.2 Eliminace škodlivých účinků stopových prvků

Obecně platí, že pokud je koeficient $K_1 > 1,0$, je degradace grafitu možná a nemusí se povést vyrobit vysoce kvalitní litinu s kuličkovým grafitem. U těchto litin s vysokým obsahem stopových prvků je třeba provést eliminaci jejich škodlivých účinků. To se provádí přidáním kovů vzácných zemin do taveniny, ve které se začnou utvářet sloučeniny kovů vzácných zemin a těchto rušivých prvků, čímž jsou zneutralizovány. Co se týče kovů vzácných zemin, jedná se především o prvky jako je cer nebo lanthan, které jsou do litiny přidány ve formě očkovačla. Škodlivý účinek rušivých stopových prvků v litině s kuličkovým grafitem lze rozdělit do tří typů - „reagující“, „segregační“ a „mísící“ prvky. Mezi prvky reagujícího typu patří Se a Te, které mohou reagovat s Mg a vzácnými zeminami a utvářet sloučeniny. Tyto sloučeniny snižují účinné množství dostupného Mg a vzácných zemin, a proto potlačují tvorbu kuličkového grafitu. Prvky segregálního typu jako Sn, Sb, As, B, Ti, Al, Bi a Se se během eutektického tuhnutí oddělují na mezifázových hranicích a podporují škodlivý tvar grafitu (spiky grafit, popřípadě explodovaný). Pokud je množství segregálního typu prvků relativně vysoké, ve střední fázi tuhnutí se může tvořit degradovaný grafit. Pro mísící se prvky jako Al a Bi platí, že pokud je jejich množství malé, působí stejně jako segregální typy. Pokud je ale množství vysoké, spotřebují efektivní globulizační prvky a podporují tvorbu degradovaných grafitových tvarů. Čím vyšší je atomová hmotnost prvku, tím silnější je jeho degradační efekt. Účinek rušivých prvků je ovlivněn mnoha faktory a studie naznačují různá povolená kritická množství těchto prvků pro litinu s kuličkovým

grafitem. Kritické množství prvků se totiž vztahuje k množství, kdy je v litině přítomen pouze jeden prvek. Pokud je prezentováno více než jeden rušivý prvek, zvyšuje se nežádoucí vliv na tvorbu kuličkového grafitu [8, 21].

Čím masivnější je odlitek, tím silnější je škodlivý účinek rušivých prvků na tvar kuličkového grafitu. To je spojeno s delší dobou tuhnutí. Kovy vzácných zemin mohou reagovat se škodlivými rušivými prvky za vzniku složitých sloučenin. Sloučeniny jsou spojeny pomocí kovových vazeb s vysokou teplotou tání, což redukuje jejich účinné množství v tekutém kovu a snižuje nebo eliminuje jejich segregaci do mezibuněčných oblastí. Bylo provedeno velké množství experimentů a výsledky ukazují, že různá množství rušivých prvků vyžadují různé množství vzácných zemin k jejich neutralizaci. Mezi rušivými prvky a vzácnými zeminami jsou optimální poměry hm. % v litině [8]. Např. pokud bereme pouze olovo, je pak poměr $Ce/Pb = 1,3$ [13]. Množství vzácných zemin potřebných k neutralizaci škodlivých prvků je odvozeno z experimentů. Ve většině experimentů je 0,01 % Ce obvykle dostatečné k vyrovnání škodlivého účinku rušivých stopových prvků. Pro odlévání odlitků s tloušťkou stěny menší než 37 mm může nadměrné množství Ce naopak způsobit tvorbu degradovaného tvaru grafitu (zejména chunky grafitu) a karbidů. Zvláště když je množství škodlivých prvků malé nebo téměř žádné. Obecně platí, že čím více různých škodlivých prvků je v základním železe, tím více vzácných zemin je zapotřebí. To také platí pro odlitky z litiny s kuličkovým grafitem, které mají tlusté stěny. Tedy čím tlustostěnější odlitek, tím více kovů vzácných zemin je třeba přidat. V praxi mají slévárny tendenci přidávat více vzácných zemin, než je nutné. To může mít za následek nepříznivé účinky, protože prvky vzácných zemin jsou podporovatelé karbidů. Nadměrné množství může způsobit inkluze a karbidy, obsahující tyto vzácné zemin, které vedou k vysoké tendenci smršťování odlitku.

Potvrzení teorie neutralizace nežádoucích účinků stopových prvků je také patrné na obr. 15, kde obr. 15(c) je vzorek bez přidání ceru, zatímco na obr. 15(d) je cer přítomen. Lze pozorovat, že grafitové řetězce vzniklé na prvním vzorku (c) po přidání ceru vymizí. Tyto grafitové řetězce jsou tvořené chunky grafitem. Tím můžeme také potvrdit teorii o vzniku chunky grafitu (tj. pomalé ochlazování podporuje jeho tvorbu), jelikož bílé oblasti na obr. 15 jsou oblasti, které tuhly naposled [8, 13, 21, 22].



Obr. 15: Vzniklé chunky grafitové řetězce vzorek (c) bez přidání Ce, vzorek (d) s přidáním Ce [13].

4 VLIV Pb A Sb NA TVAR VYLOUČENÉHO GRAFITU

Jak bylo již řečeno, olovo a antimon jsou nežádoucí prvky podporující tvorbu degradovaných forem grafitu. Tato kapitola pojednává o působení určitého množství těchto prvků v litině s kuličkovým grafitem. Je sledována degradace kuliček grafitu. Jejich vyloučené množství a v poslední řadě jsou srovnány výsledky z litiny, do které je přidáno pouze olovo, a potom také litiny do které je přidáno jak olovo, tak cer. Další část je potom zaměřena na účinky antimonu, a to jak degradační, tak i prospěšné. Tahle kapitola vychází z experimentů [13], [20], [21] a ze studie [19] u olova. Pokud jde o antimon, zde je čerpáno hlavně z [22], [21], [23], [24] a [25].

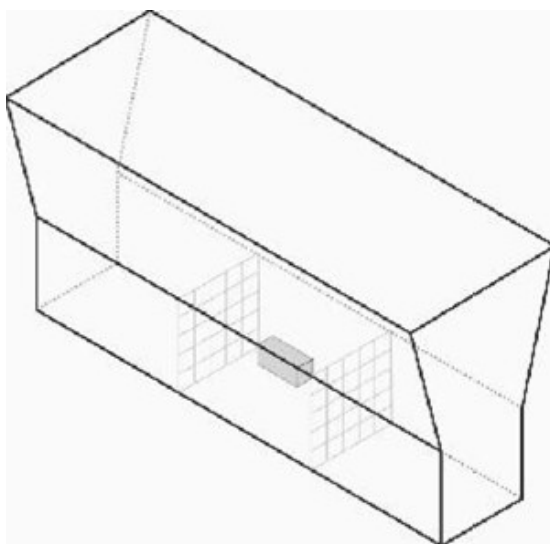
4.1 Nežádoucí účinky olova a jejich odstranění

V nedávném experimentu podle Babette Tonn a kol., který se zabýval neutralizací škodlivých účinků olova pomocí ceru. Bylo nataveno 35 kg základní taveniny, které se skládalo ze 70 % ze surového železa a z 30 % z oceli DC04. Chemické složení obou tavenin je uvedeno v tab. 3. Při teplotě 1370 °C byl přidán křemík do slitiny FeSi pro taveninu bez přidání prvků vzácných zemin (Ce). Do druhé slitiny FeSiCe byl přidán cer. Po dosažení konečného složení bylo přidáno 0,009 hm. % olova do první slitiny, do druhé slitiny pak 0,012 hm. %. Následně byla pec rychle zahřátá až na 1445 °C. Poté byla tavenina modifikována hořčíkem a naočkována 0,2 hm. % ferosilicia. Tavenina byla odlita při teplotě 1330 °C u obou vzorků. Litina byla odlita do formy tvaru Y, která byla vytvořena z křemičitého písku pojeného pryskyřicí. Doba tuhnutí obou vzorků byla přibližně 70 minut [13].

Tab. 3: Chemické složení taveniny v hm. % pro tvárnou litinu s přidáním olova a litinu s přidáním olova a ceru [13].

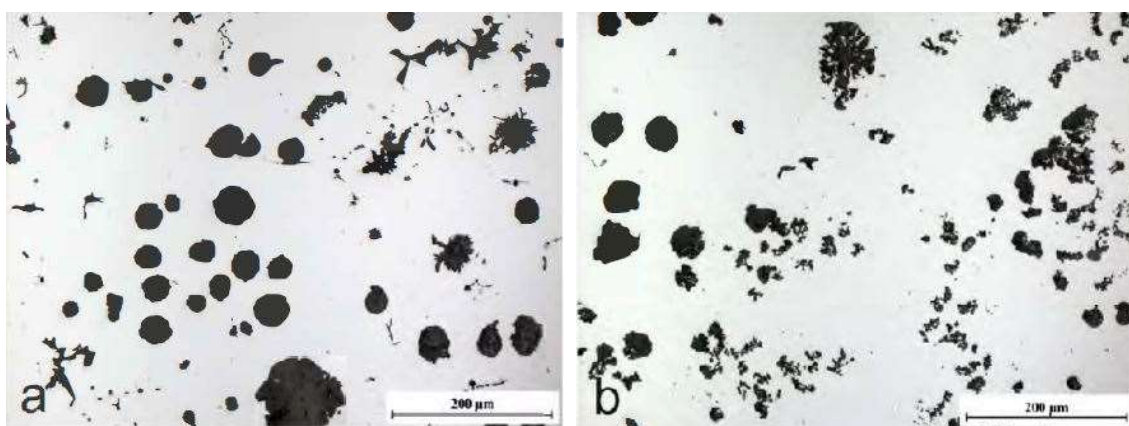
Tavenina s přidáním	C	Si	Mn	P	S	Mg	Pb	Ce
Pb [hm. %]	3,37	2,76	0,06	0,029	0,012	0,061	0,009	0,006
Pb + Ce [hm. %]	3,51	2,63	0,08	0,039	0,012	0,057	0,012	0,02

Olovo a cer tvoří zejména fázi Ce_2Pb . Aby došlo k vytvoření této fáze a nezůstal přebytek některého z prvků, je jejich optimální poměr hm. % Ce/Pb okolo hodnoty 1,3. U první taveniny (taveniny obohacené Pb) byl spočítán poměr 0,4. To naznačuje, že v této tavenině je výrazný přebytek olova. U druhé taveniny (obohacené o Pb a Ce) tomu bylo právě naopak, tj. byl zde výrazný přebytek ceru a poměr Ce ku Pb byl v tomto případě 2,2. Po ztuhnutí odlitků byly odebrány vzorky z obou tavenin. Místo odběru vzorků je vidět na obr. 16. Kvůli prozkoumání morfologie grafitu byly metalografické vzorky vybroušeny, vyleštěny a hluboce leptány až do odkrytí grafitu [13].



Obr. 16: Místo odběru metalografických vzorků [13].

Výsledek experimentu je patrný na obr. 17, kde můžeme rozpoznat různé typy degradovaného grafitu. Na obr. 17(a) je litina obohacená o olovo. Lze rozpoznat explodovaný grafit a chunky grafit, na některých místech se také vyskytuje spiky grafit. Můžeme si též povšimnout lamel vyčnívajících z kuliček grafitu. Tyto vlastnosti se zdají být charakteristické pro přidání Pb. Pravidelnost grafitových kuliček činí 73,5 % u prvního vzorku. Mikrostruktura na obr. 17(b), kde se jedná o litinu obohacenou o olovo a cer, nevykazuje žádné známky spiky grafitu. Na rozdíl od prvního vzorku se zde objevuje explodovaný grafit i chunky grafit. U vzorku (b) je pravidelnost kuliček grafitu 82 %. Počet částic grafitu činí 100 na mm^2 , pro vzorek pouze s Pb. U vzorku s Pb a Ce je to 113 grafitových částic na mm^2 [13].

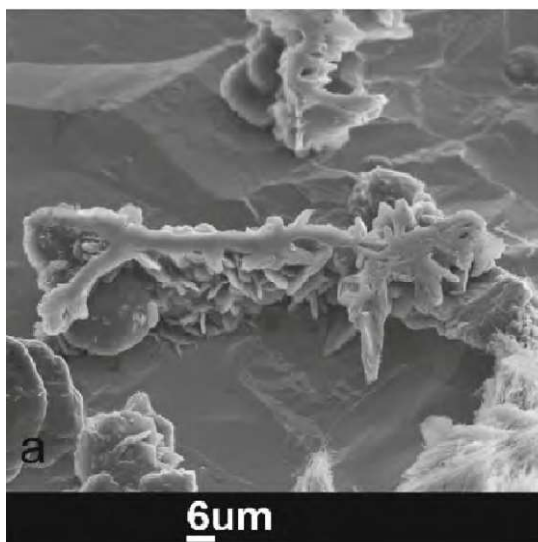


Obr. 17: Mikrostruktura s Pb (a) a mikrostruktura s Pb a Ce (b) [13].

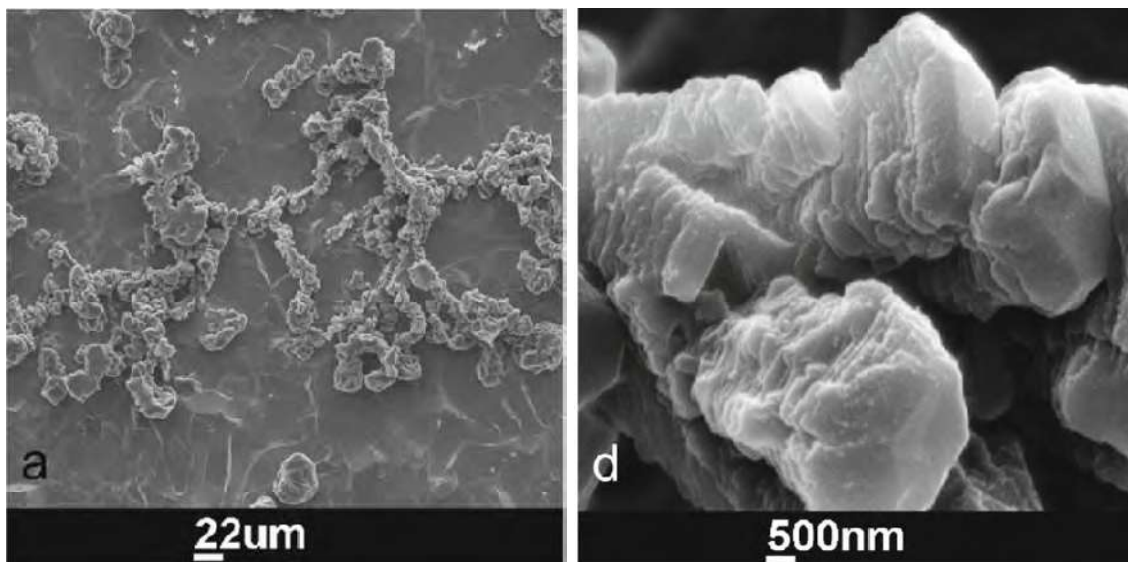
Lze tedy potvrdit, že Ce kompenzuje škodlivý účinek Pb, pokud hovoříme o morfologii grafitu, jak u vzorku obsahujícího přebytek ceru, tak přebytek olova. V obou vzorcích lze pozorovat dvojnásobnou velikost některých grafitových útvarů. Podle [13] předpokládáme, že velké grafitové útvary budou výsledkem toho, že grafit na chvíli volně rostl v tavenině a kuličky grafitu se začaly objevovat až během hromadné eutektické reakce. Kromě vzniku těchto dvojnásobně velkých útvarů grafitu dochází navíc ke tvorbě degradovaných forem

grafitu. Ve slitině obsahující olovo i cer jsou kuličky grafitu umístěny v oblastech, které tuhnou nejdříve, zatímco explodovaný a chunky grafit nalezneme v místech tuhoucích až naposled. Vyskytují se zde také lamelární výrůstky z kuliček grafitu, jejichž směr vývinu postupuje k posledním ztuhlým oblastem [8, 13, 19, 20].

Po bližším pohledu na hluboce leptanou mikrostrukturu vzorku s přebytkem olova vyobrazeném na obr. 18 lze dobře rozpoznat tvorbu grafitových lupínků a spiky grafit. Zatímco u vzorku s výrazným přebytkem ceru můžeme vidět tvorbu chunky grafitových řetězců (obr. 19). Lze tedy vyvodit závěr, že s velkou pravděpodobností existuje spojitost mezi všemi degradovanými formami grafitu uvedených v práci [13], čili mezi chunky grafitem, spiky grafitem a explodovaným grafitem, popřípadě dalšími formami [13, 19, 21].



Obr. 18: Mikrostruktura vzorku s přebytkem Pb, grafitové lupínky a spiky grafit [13].



Obr. 19: Mikrostruktura vzorku s přebytkem Ce, chunky grafitové řetězce, rozlišení 22 μm (a) a rozlišení 500 nm (d) [13].

4.2 Účinky antimonu

Ze studií a experimentů [21], [22], [23], [24], [25] a [26] vyplývá, že antimon na rozdíl od olova nemusí mít vždy jen negativní účinek na tvar vyloučeného grafitu nebo na celkové vlastnosti materiálu. Lze také říci, že jeho působení v litinách je zcela odlišné, pokud hovoříme o účinku na litinu s kuličkovým nebo lupínkovým grafitem. To platí také pro jeho maximální množství, které způsobuje degradaci grafitu. Zatímco u litiny s lupínkovým grafitem se jedná o hodnoty do 0,1 hm. %, u litiny s kuličkovým grafitem jde o množství zhruba 20x menší, tedy 0,005 hm. %. Toto povolené množství se však může ve slévárnách lišit, viz tab. 2. Tyto mezní hodnoty však platí pouze pro slitiny, ve kterých není přítomen cer nebo jiný kov vzácných zemin. Stejně jako tomu bylo u olova, tak i zde reaguje antimon s kovy vzácných zemin a dochází k potlačení jeho negativního účinku [21, 22, 23, 24, 25, 26].

4.2.1 Použití a vlivy antimonu u litiny s lupínkovým grafitem

Antimon je nejspíše nejvhodnější prvek z hlediska dostupnosti a účinnosti, pokud jde o tvorbu perlitické matrice u litin s lupínkovým grafitem. Je tomu tak proto, že u litiny s lupínkovým grafitem je matrice ve většině případů spíše feritická. Litina s přidaným antimonem má větší stabilitu za vyšších teplot, což je způsobeno právě zmíněnou perlitickou maticí (obr. 20). Přítomnost antimonu je také velmi žádoucí u litin s lupínkovým grafitem, které jsou tepelně a cyklicky zatěžovány. U těchto litin se udává až dvojnásobná životnost oproti litinám, které jsou bez Sb. V litinách bez přidání Sb se při vyšších teplotách lépe šíří trhliny a jsou také náchylnější k oxidaci. Čím více antimonu je do taveniny přidáno, tím více perlitické struktury je vyloučeno po jejím ztuhnutí. Od toho se pak také odvíjí vlastnosti této litiny, která je díky perlitu tvrdší a pevnější. Maximálních hodnot tvrdosti a pevnosti by bylo dosaženo tehdy, jestliže by byla struktura plně perlitická. Abychom toho dosáhli, bylo by třeba přidat množství, které již způsobuje degradaci grafitu. Nadměrné množství antimonu totiž podporuje tvorbu grafitových jehlic neboli Widmanstättenovu strukturu. Kromě degradace grafitu dochází také ke tvorbě karbidů, které podpoří křehkost materiálu. Z tohoto důvodu je jeho maximální koncentrace omezena na hodnotu 0,1 hm. % Sb [2, 23, 26].



Obr. 20: Litina s lupínkovým grafitem a perlitickou maticí [27].

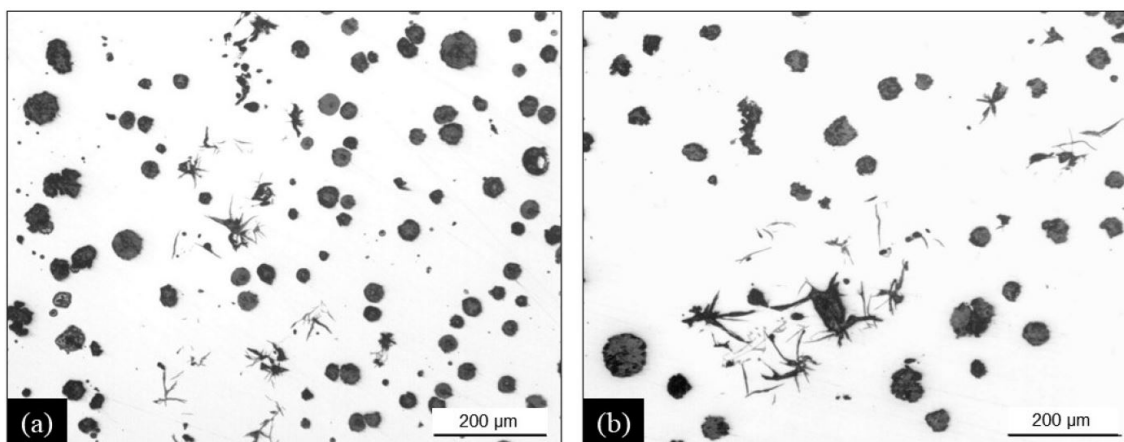
4.2.2 Vliv antimonu na tvar grafitu u litiny s kuličkovým grafitem

Jak bylo již řečeno na začátku této kapitoly, pro výrobu kvalitní součásti z litiny s kuličkovým grafitem by měly být hodnoty antimonu velmi nízké. V experimentu [25] bylo odlito 9 zkušebních vzorků s podobným chemickým složením prvků, přičemž bylo přidáváno různé množství očkovačla, kovů vzácných zemin (Ce, La), cínu a antimonu. Antimon byl přidán pouze do jednoho experimentálního vzorku. Vzorek byl naočkovan (FeSi 75) a nebyl přidán Ce. Cer je sice přítomen, ale jeho množství je tak malé, že by výsledek neměl být ovlivněn. Snahou tohoto experimentu bylo získat strukturu bez chunky grafitu. Ten zde vznikl kvůli dlouhé době tuhnutí nebo nadměrným množstvím přidaného ceru. V experimentu byla slitina zahřáta na teplotu 1500 °C, poté bylo přidáno očkovačlo a 0,004 hm. % antimonu. Výsledné chemické složení litiny je patrné v tab. 4 [2, 21, 23, 25].

Tab. 4: Chemické složení taveniny v hm. % pro litinu s kuličkovým grafitem a přidáním antimonem [25].

Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
[hm. %]	3,03	4,10	0,20	<0,010	0,008	0,041	0,079	0,038
Prvek	Ti	Mg	Ce	La	Sb	Sn	Al	-
[hm. %]	0,006	0,040	<0,005	<0,005	0,004	<0,005	0,009	-

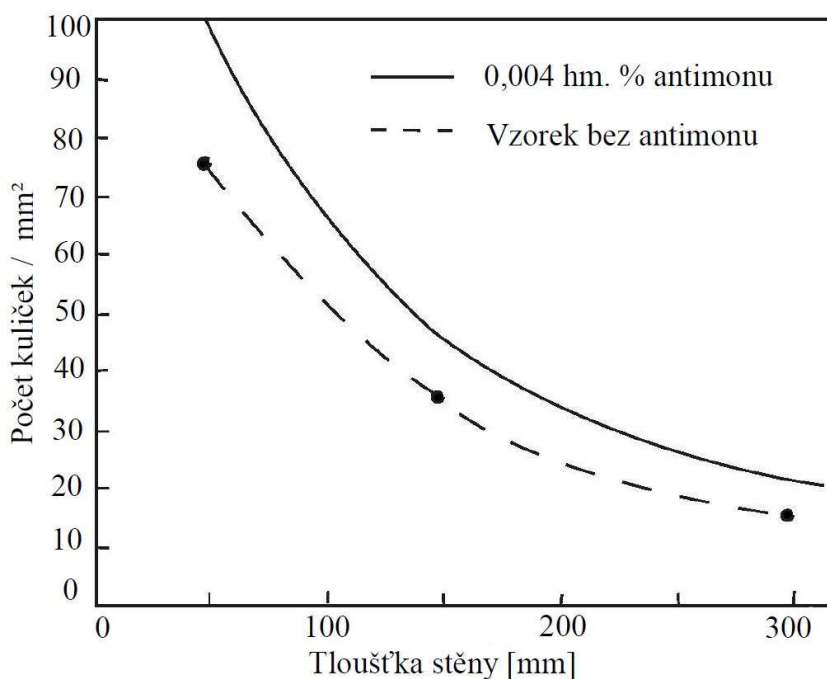
Tento vzorek neobsahoval žádný chunky grafitu. Nicméně antimon v nadměrném množství způsobil, že se zde začal tvořit spiky grafitu, což je vidět na obr. 21. Jak obr. 21(a), tak i (b) jsou odebrány se stejné slitiny, liší se pouze místem odběru. Podíl spiky grafitu ve vzorku (a) byl 15 %, u vzorku (b) to bylo 20 %. Na spiky grafitu se koncentruje napětí a tím se snižují mechanické vlastnosti materiálu. Z tohoto důvodu byla snaha nalézt optimální množství antimonu, které by nepodporovalo vznik spiky grafitu a zároveň by potlačilo vznik chunky grafitu. To je však velice obtížné kvůli různým tloušťkám odlitků (době tuhnutí), které zde sehrávají neméně důležitou roli, stejně jako množství kovů vzácných zemin. Proto v tomto experimentu nebylo nalezeno optimální množství Sb, které by zabránilo tvorbě chunky grafitu a zároveň by nezpůsobovalo degradaci [21, 22, 23, 24, 25].



Obr. 21: Mikrostruktura vzorků s přidáním 0,004 hm. % Sb [25].

Antimon je obecně velmi vhodnou přísadou do litiny s kuličkovým grafitem, jelikož podporuje tvorbu pravidelných kuliček grafitu. Napomáhá také k heterogenní nukleaci vytvářením většího množství aktivních zárodků, které jsou pak dále schopné růstu. Utváří teplotně stabilní sloučeninu s hořčíkem Mg_3Sb_2 , která si zachovává stabilitu až do teploty

1245 °C. V místech s pomalým tuhnutím, tedy ve středech tlustostěnných odlitků se uhlík nabaluje na tyto sloučeniny. V těchto místech tedy nedochází k utváření chunky grafitu. Díky sloučeninám Mg_3Sb_2 bude v tuhnoucí litině větší počet krystalizačních zárodků, a tím dojde ke zvýšení počtu vyloučených kuliček grafitu. Na obr. 22 vidíme závislost tloušťky stěny na počtu vyloučených kuliček grafitu. Dle obr. 22 vede zvýšený obsah Sb (0,004 hm. %) ke zvýšení počtu kuliček grafitu na mm^2 o 15 až 20 %. Přítomnost antimonu v tlustostěnných odlitcích (>45mm) může být tedy i žádoucí, z důvodů potlačení chunky grafitu a zvýšenému počtu nukleačních zárodků [21, 22, 23].



Obr. 22: Graf závislosti počtu vyloučených grafitových kuliček na tloušťce odlitku bez a s přidáním antimonu [23].

Je ovšem potřeba mít na paměti, že i přes všechny klady antimonu řečené v předchozích odstavcích, jde stále o rušivý prvek způsobující degradaci grafitu. Experiment [21] zkoumá vliv antimonu na výslednou matici a množství vyloučených kuliček grafitu v závislosti na tloušťce odlitků. Z experimentu je jasně patrné, že bylo ve slitině přítomno zhruba stejné velké množství kovů vzácných zemin (ceru a lanthanu), jako antimonu, aby se úspěšně zabránilo tvorbám degradovaných forem grafitu. Kromě důkazu o neutralizačních účincích kovů vzácných zemin byl dále zjištěn významný vliv tloušťky odlitků na výslednou strukturu. Zcela perlitická struktura se vyskytovala u odlitku o tloušťce stěny 3 mm, přičemž podíl Sb ve slitině činil 0,01 hm. %. Zatímco u masivnějších odlitků, jejichž tloušťka stěn se pohybovala od 25 do 100 mm, byl zjištěn podíl perlitu v rozmezí 92 až 84 %. Měnil se také počet vyloučených kuliček grafitu. Tento počet klesal v závislosti na vzrůstající tloušťce odlitků (delší dobou tuhnutí) [21, 23].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část je zaměřena na posouzení degradačních účinků olova a antimonu v litině s lupínkovým grafitem. Experiment porovnává množství těchto prvků v závislosti na zhoršení mechanických vlastností a také hodnotí souvislost mezi Pb a Sb a s výsledným tvarem vyloučeného grafitu z metalografické zkoušky. Množství přidávaných nežádoucích prvků v experimentu bylo zvoleno na základě literatury [10]. Vzorky byly hodnoceny na základě tahové zkoušky, zkoušky útlumových vlastností a v poslední řadě již zmíněné metalografické zkoušky.

Na porovnání vlastností bylo odlito 8 vzorků s tím, že do prvního vzorku nebyly přidány nežádoucí prvky, následující 3 vzorky byly obohaceny o olovo, a zbylé 4 vzorky obsahovaly kombinaci olova i antimonu.

5.1 Příprava a provedení experimentu

V první fázi experimentální části bylo nataveno zhruba 120 kg litiny s lupínkovým grafitem v elektrické indukční peci CONSARC. Vsázka se skládala ze surového železa, vratu (litina s lupínkovým grafitem), oceli a nauhličovala. Dále bylo přidáno 0,2 kg očkovač FeSi75. Vsázka byla roztavena a zahřáta na teplotu kolem 1500 °C. Odlévání bylo prováděno ručně, a to pánví o kapacitě kolem 10 kg. Přítomnost jednotlivých prvků v litině byla změřena pomocí spektrální analýzy (analyzátořem Q4 TASMAN). Chemické složení základní taveniny bez přidání olova a antimonu je uvedeno v tabulce 5. Hmotnostní procenta přidávaných nežádoucích prvků stanovených v jednotlivých vzorcích jsou v tabulce 6.

Tab. 5: Chemické složení taveniny v hm. % u litiny s lupínkovým grafitem.

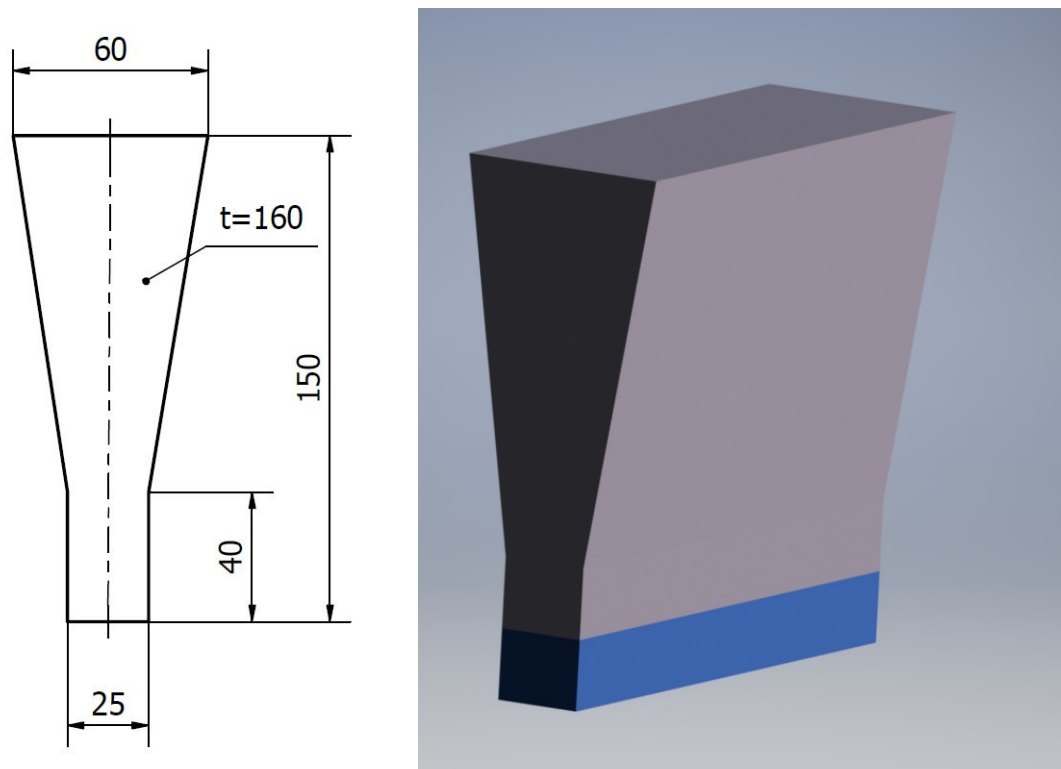
Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
hm. % prvku	2,97	2,21	0,46	0,03	0,076	0,127	0,055	0,058
Prvek	Ti	Mg	Ce	La	Pb	Sb	Sn	Al
hm. % prvku	0,016	<0,005	<0,005	<0,001	0,005	<0,005	0,032	<0,001

Tab. 6: Množství Pb a Sb v hm. % naměřené v jednotlivých vzorcích.

Odlitek	1	2	3	4	5	6	7	8
Pb [hm. %]	0,005	0,007	0,010	0,013	0,016	0,011	0,0065	0,0073
Sb [hm. %]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,019

V tab. 6 si můžeme povšimnout, že přístroj nezaznamenal přítomnost antimonu u vzorků 5 až 7. Do vzorku č. 5 bylo přidáno 0,0055 hm. % Sb, což je vzhledem ke hmotnosti pánve 0,58 g čistého Sb. Vzorek č. 6 obsahoval 0,015 hm. % Sb, toto množství pak odpovídá 1,74 g Sb. Množství Sb ve vzorku č. 7 odpovídá vzorku předcházejícímu (č. 6). Odlévání bylo provedeno do stejných forem ve tvaru Y.

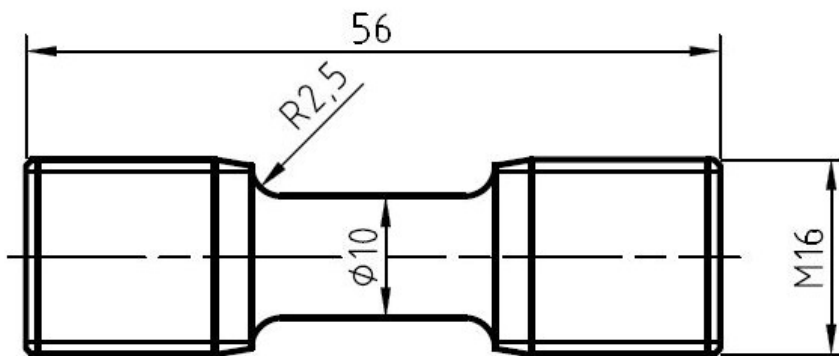
Po odlití a zatuhnutí byly odlitky vyjmuty z formy a otryskány. Ze všech bloků byly po zatuhnutí odebrány vzorky ze spodní části (označené modrou barvou obr. 23), místo odběru zmíněných vzorků a rozměry bloků jsou patrné na obr. 23. Tyto vzorky byly poté nařezány do potřebných rozměrů ke zkouškám. U takové zkoušky byly rozměry 20x20x60 mm, vzorky na tuto zkoušku byly ještě soustruženy na požadovaný rozměr. Podobně i vzorky na útlum, jejich rozměry po nařezání činily 7x10x65 mm a v tomto případě bylo dokončovacím operací broušení. Finální rozměry vzorků na útlum pak byly 5x7x60 mm. Pro metalografickou zkoušku byly použity koncové (závitové) části zkušebních tyčí po jejich přetržení.



Obr. 23: Rozměry odlévaných bloků a místo odběru vzorků pro tahovou a útlumovou zkoušku.

5.2 Tahová zkouška

V tahové zkoušce byla hodnocena závislost meze pevnosti na množství přidávaných nežádoucích prvků. Zkouška byla provedena na trhacím stroji Zwick/Roell Z250. Tvar a rozměry zkušebních těles jsou uvedeny na obr. 24. U litiny s lupínkovým grafitem nehodnotíme poměrné prodloužení, jelikož tato litina má velmi nízkou tažnost. Jednotlivé vzorky a jejich výsledné meze pevnosti jsou pak uvedeny v tab. 7.

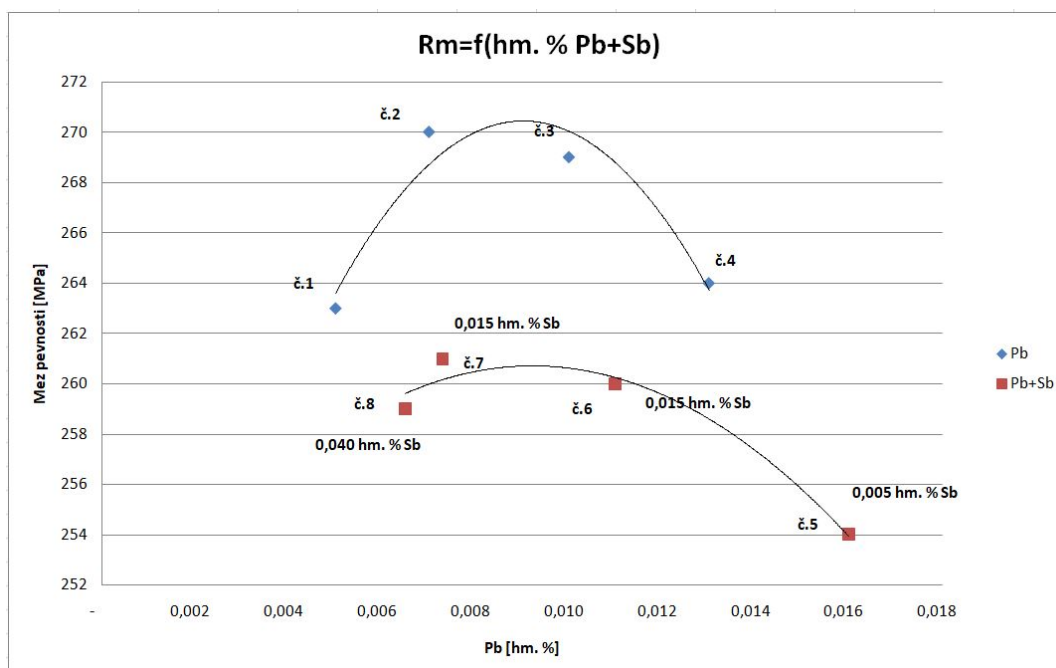


Obr. 24: Rozměry a tvar vzorků pro tahovou zkoušku.

Tab. 7: Výsledky meze pevnosti pro vzorky s obsahem Pb a Pb + Sb.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8
Mez pevnosti [MPa]	263	270	269	264	254	260	259	261

Dle tab. 7 je patrné, že k výraznému zhoršení vlastností nedocházelo ani u jednoho ze vzorků, jež byly kontaminovány olovem, respektive antimonem. Pro lepší přiblížení je zde uveden obr. 25, na kterém je znázorněn graf závislosti meze pevnosti na množství přidaného olova či antimonu u jednotlivých vzorků. Vzorky s olovem jsou zde vyznačeny modrou barvou, vzorky obsahující kombinaci Pb a Sb pak barvou červenou. Jak již bylo řečeno, přidané množství Pb a Sb v experimentální části vycházelo z literatury [10], která uvádí, že k degradaci grafitu a zhoršení mechanických vlastností by mělo dojít již při přidání 0,0005 hm. % Pb. Podle tab. 6 můžeme říci, že nedocházelo k výraznějšímu poklesu meze pevnosti ani při několikanásobném překonání této hodnoty. K mírnému poklesu meze pevnosti dochází u vzorku číslo 5, do něhož také bylo přidáno největší množství olova a současně malé množství antimonu. Mírné snížení pevnosti tohoto vzorku bylo nejspíše spojeno se vznikem degradovaných forem grafitu. To, že pokles meze pevnosti byl pouze nízký, mohlo být způsobeno vlivem očkovačla, které do taveniny bylo přidáno z důvodů grafitizace.



Obr. 25: Graf závislosti meze pevnosti na množství přidaného Pb a Sb v hm. %.

5.3 Zkouška tlumících vlastností

Díky svým vhodným tlumícím vlastnostem se litina s lupínkovým grafitem hojně využívá jako materiál potlačující vibrace (např. u obráběcích strojů). Z tohoto důvodu byla na každém ze vzorků provedena zkouška útlumu excitační metodou, na přístroji RFDA professional. Tato zkouška probíhala tím způsobem, že vzorek příslušných rozměrů (5x7x60 mm) byl umístěn na 2 podpory a následně v něm ručně pomocí kladívka vybudena frekvence. Byla sledována výchylka amplitud v závislosti na čase, z těchto hodnot byla určena rychlost útlumu a následně samotný útlum pomocí rovnice (5.1). Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tab. 8, které byly vyneseny do grafu závislosti Pb a Pb + Sb na hodnotě útlumu, viz obr. 26.

$$Q^{-1} = \frac{\ln \left(\frac{A_i}{A_{i+n}} \right)}{\pi \cdot n} \quad [-] \quad (5.1)$$

Kde:

Q^{-1} – útlum

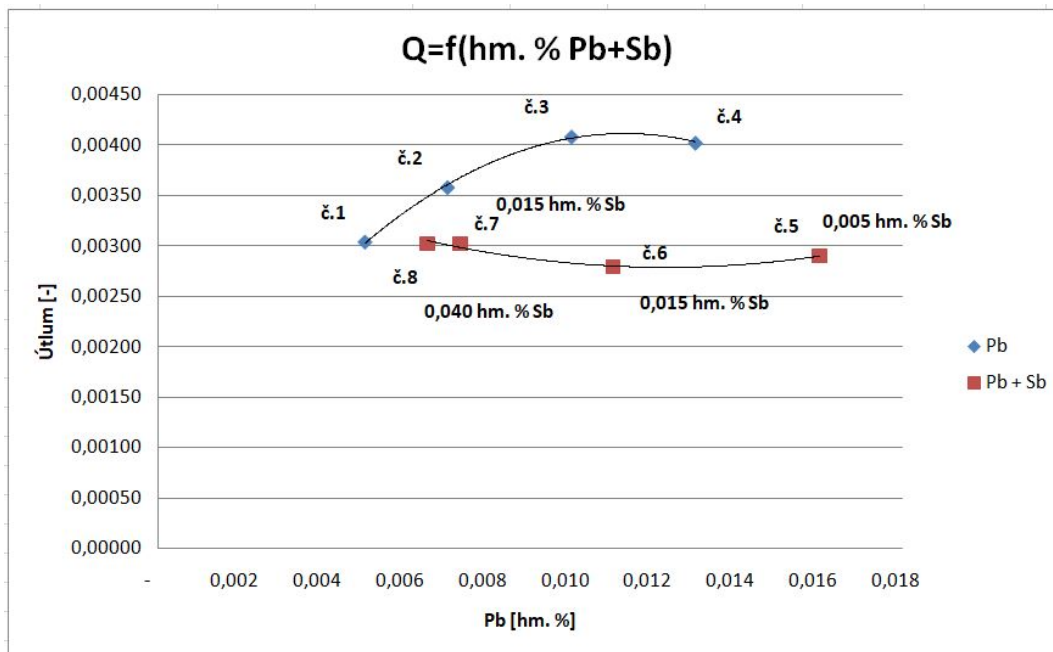
A_i – výchylka amplitudy

A_{i+n} – výchylka amplitudy po určitém čase

n – čas mezi výchylkami

Tab. 8: Výsledky zkoušky tlumících vlastností.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	Ocel
Útlum [-]	0,00304	0,00358	0,00408	0,00402	0,00290	0,00279	0,00302	0,00302	0,0002-0,0003



Obr. 26: Graf závislosti útlumu na množství přidaného Pb a Sb v hm. %.

Čím nižší je hodnota útlumu Q^{-1} , tím horší má materiál tlumící vlastnosti. U této zkoušky už je rozdíl patrný více, ve srovnání s tahovou zkouškou. Rozdíl tlumení mezi některými vzorky (3 a 6) je více než 30 %. Podle tab. 8 můžeme říci, že postupným přidáváním většího množství olova docházelo ke zlepšení tlumení v tomto materiálu. Nicméně u vzorků do nichž byl přidán také antimon (vzorky 5 až 8), došlo k mírnému poklesu útlumu (zhruba o 7 %), nebo zůstala hodnota skoro nezměněná (vzorky 7 a 8). Na základě výsledků této zkoušky tedy lze potvrdit, že nežádoucí příměsové prvky mají silnější degradační účinek, pokud jsou obsaženy současně, jak uvádí [8]. Ke zlepšení tlumících vlastností nejspíše dochází díky vzniku degradovaných forem. Grafit, který je jinak vyloučený (např. Widmanstättenův grafit) totiž nejspíše potlačuje šíření vibrací v materiálu. Pokud jde o vzorky, kde bylo přítomno Pb i Sb, tak u těchto vzorků je tlumení potlačeno nejspíše vlivem antimonu. Grafit totiž degradoval jiným způsobem (pavoučkový grafit).

5.4 Metalografické výbrusy

Bylo provedeno metalografické zhodnocení vzorků a posouzeno zda v litině došlo ke vzniku degradovaných forem grafitu. Hledanou degradací grafitu byl především Widmanstättenův grafit, případně jiné formy jako např. pavoučkový grafit. Jak již bylo zmíněno v úvodu experimentu, vzorky na tuto zkoušku byly odřezány na kotoučové pile z koncových závitových částí přetržených tyčí, použitých na tahovou zkoušku. Tyto vzorky byly poté postupně zalisovány do pryskyřice ve formě prášku a tlakem a teplotou (180 °C) slisovány. Takto připravené vzorky byly dále broušeny a následně také leštěny, aby bylo dosaženo co možná nejhladší plochy, vhodné pro pozorování na světelném mikroskopu. Pozorování bylo provedeno na mikroskopu Neophot 32.

Bylo uděláno metalografické zhodnocení vzorku č. 1, výsledek je uveden na obr. 27(a). Jak si lze povšimnout u tohoto vzorku je grafit vyloučen pravidelně ve formě lupínek. Nejsou patrné žádné výraznější formy degradovaného grafitu. Je zde patrný náznak růžic, případně přechlazeného grafitu.

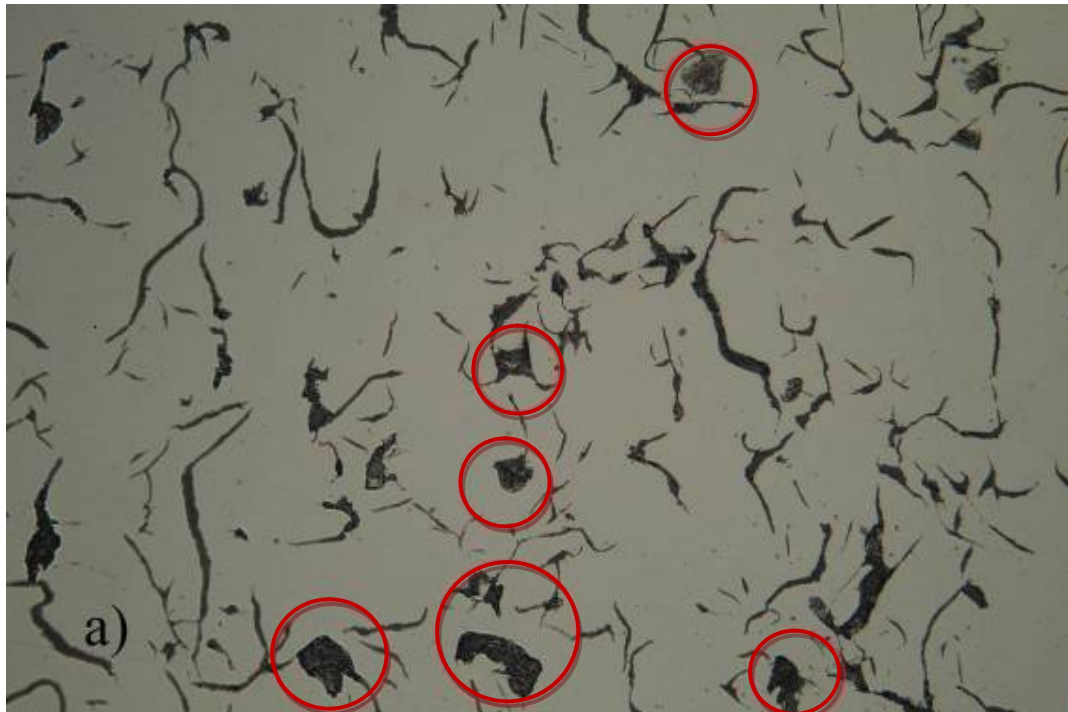


Obr. 27(a): Metalografický výbrus vzorku č. 1.



Obr. 27(b): Metalografický výbrus vzorku č. 1.

U vzorku č. 2 je již patrný pavoučkový grafit, který je uveden na obr. 28(a). Grafit je nerovnoměrně rozložen v mezidendritických oblastech. Grafit také vytváří větší množství grafitových shluků označených červeně na obr. 28(a). Na první pohled zde nebyl pozorován Widmanstättenův grafit. Literatura [9] však uvádí, že k rozpoznání této degradované formy je



Obr. 28(a): Metalografický výbrus vzorku č. 2.

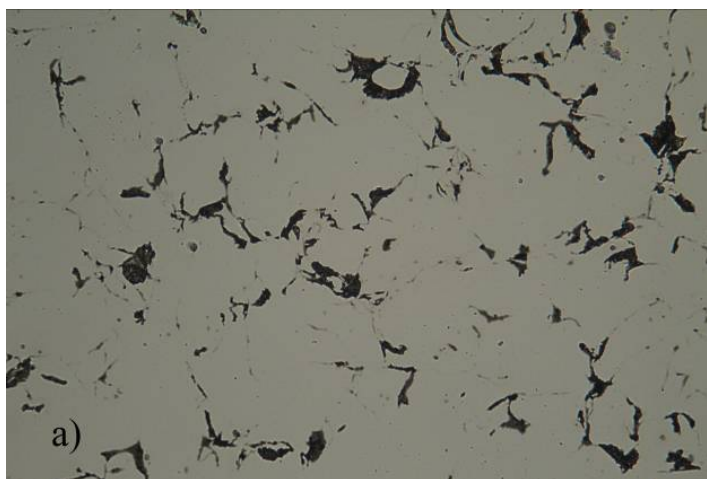
zapotřebí v některých případech zvětšení 400 až 500x. Z tohoto důvodu byla provedena kontrola tohoto i následujících vzorků při větším zvětšení, viz obr. 28(b). Při tomto zvětšení můžeme na některých místech pozorovat výběžky ze základního lupínku, které naznačují vznik Widmanstättenova grafitu už při 0,007 hm. %.



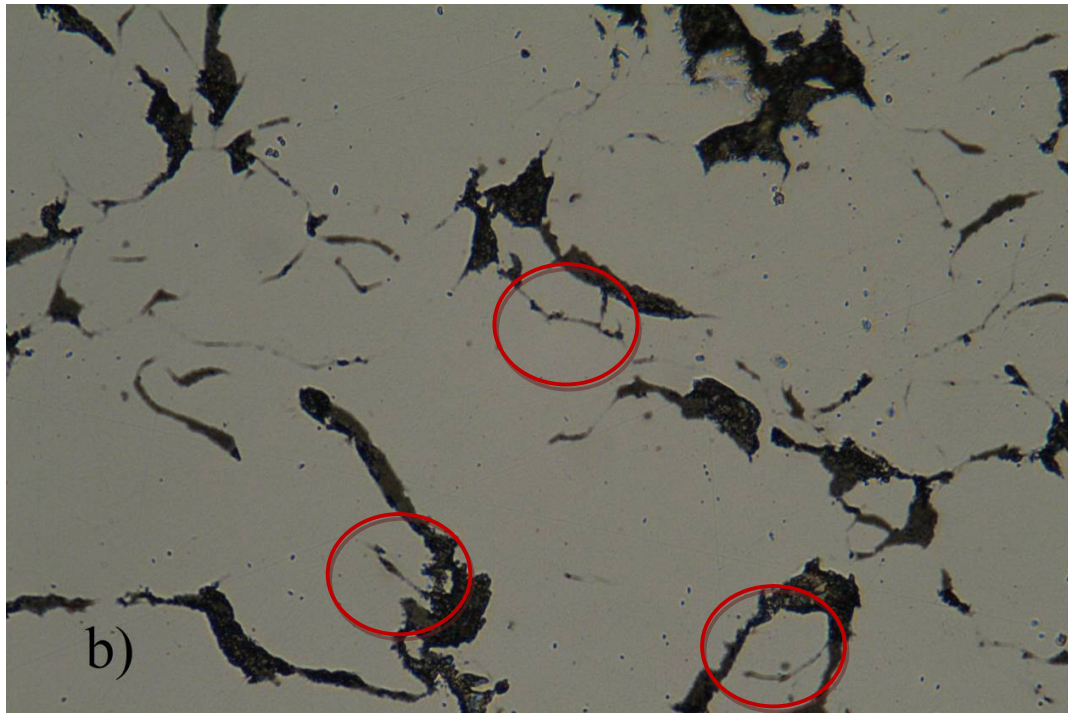
Obr. 28(b): Metalografický výbrus vzorku č. 2.

Metalografický vzorek č. 3 se již svou morfológií od předcházejících dvou výbrusů mírně liší, viz obr. 29. Dochází k nerovnoměrnému vyloučení grafitu a tento grafit je také rozměrově menší. Dále dochází ke vzniku pavoučkového grafitu. Při větším přiblížení (obr. 29(b)) si pak opět lze povšimnout Widmanstättenovy struktury.

Patrně to, že se grafit vyloučil v těchto dvou degradovaných formách zároveň, nejspíše způsobilo zlepšení tlumících vlastností u tohoto vzorku.

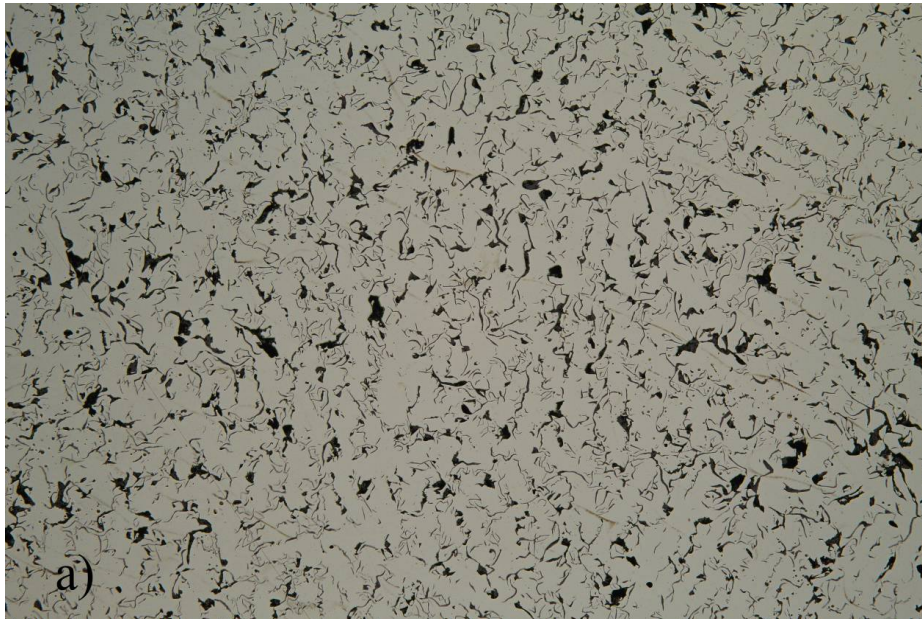


Obr. 29(a): Metalografický výbrus vzorku č. 3.

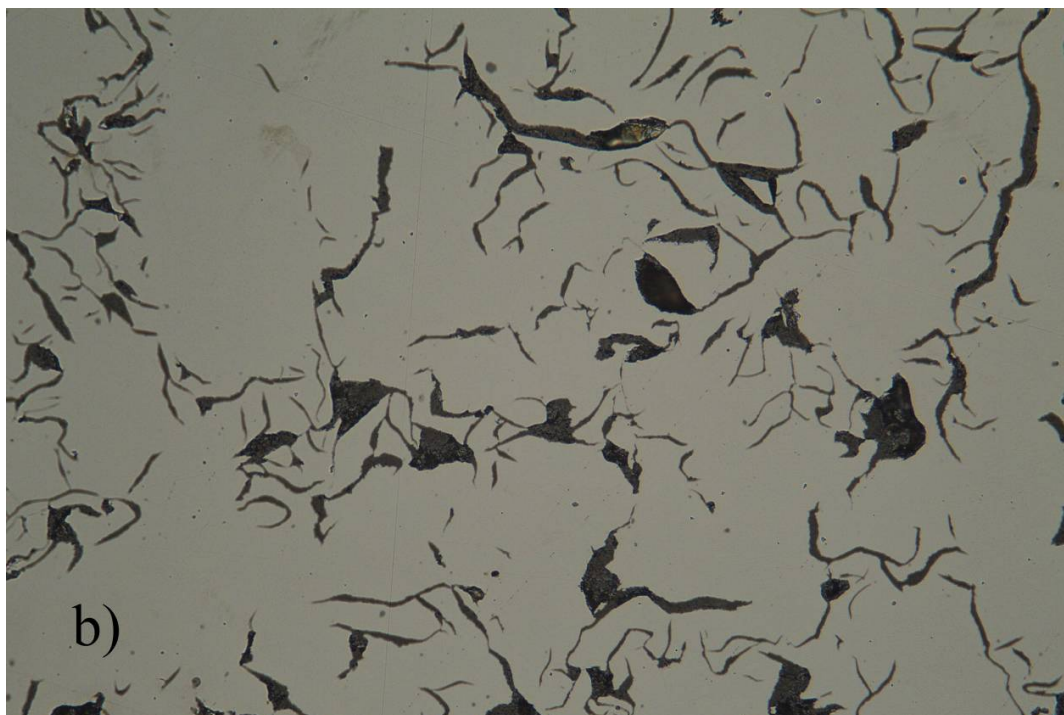


Obr. 29(b): Metalografický výbrus vzorku č. 3, pavoučkový grafit.

U vzorku č. 4 byly nalezeny podobné grafitové útvary jako u vzorků č. 2 a to i za přítomnosti 0,013 hm. % Pb. Grafit není vyloučen rovnoměrně a je přednostně vyloučen v mezidendritických oblastech, viz obr. 30(a). Stejně jako u vzorku č. 2 dochází ke vzniku grafitových shluků patrných na obr. 30(b). Dochází také ke vzniku pavoučkového grafitu, ale ten není tak výrazný, jako tomu bylo u vzorku č. 3. Widmanstättenův grafit se zde vyskytuje také, nicméně i při větším přiblížení je takřka nepatrný.



Obr. 30(a): Metalografický výbrus vzorku č. 4.



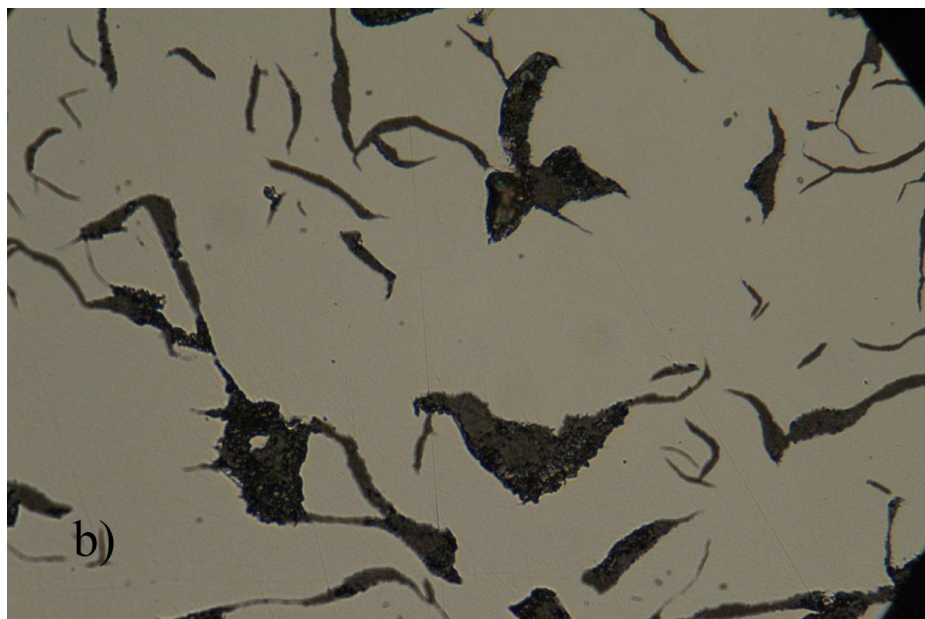
Obr. 30(b): Metalografický výbrus vzorku č. 4, patrné grafitové shluky a pavoučkový grafit.

Výsledky metalografického vzorku č. 5, do kterého bylo přidáno 0,016 hm. % a malého množství antimonu (0,005 hm. %), došlo k vyloučení grafitu podobným způsobem jako u vzorku č. 4, viz obr. 31. Grafit je opět nerovnoměrně vyloučen, dále pak dochází ke vzniku



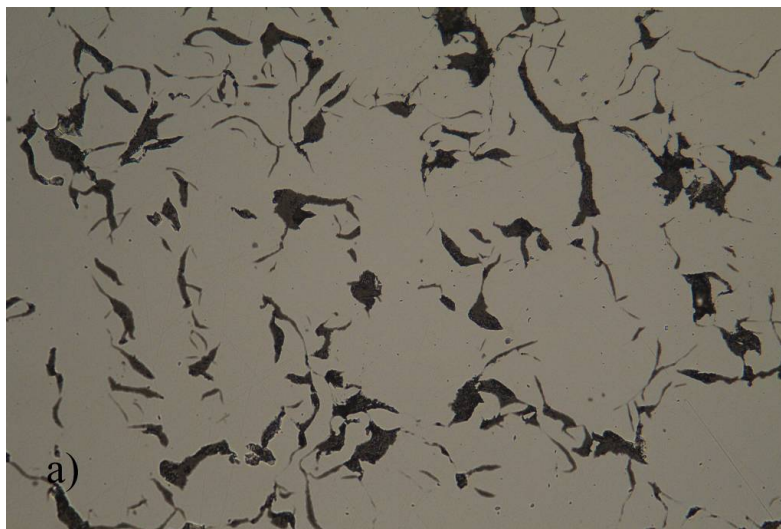
Obr. 31(a): Metalografický výbrus vzorku č. 5.

grafitových shluků a stejně jako u předcházejících vzorků je zde patrný pavoučkový grafit. Widmanstättenův grafit zde nebyl pozorován. U tohoto vzorku došlo ke zhoršení tlumících vlastností. Potlačení vzniku výraznějšího Widmanstättenova grafitu podpořil nejspíše antimon, který zde již byl v nízké koncentraci.

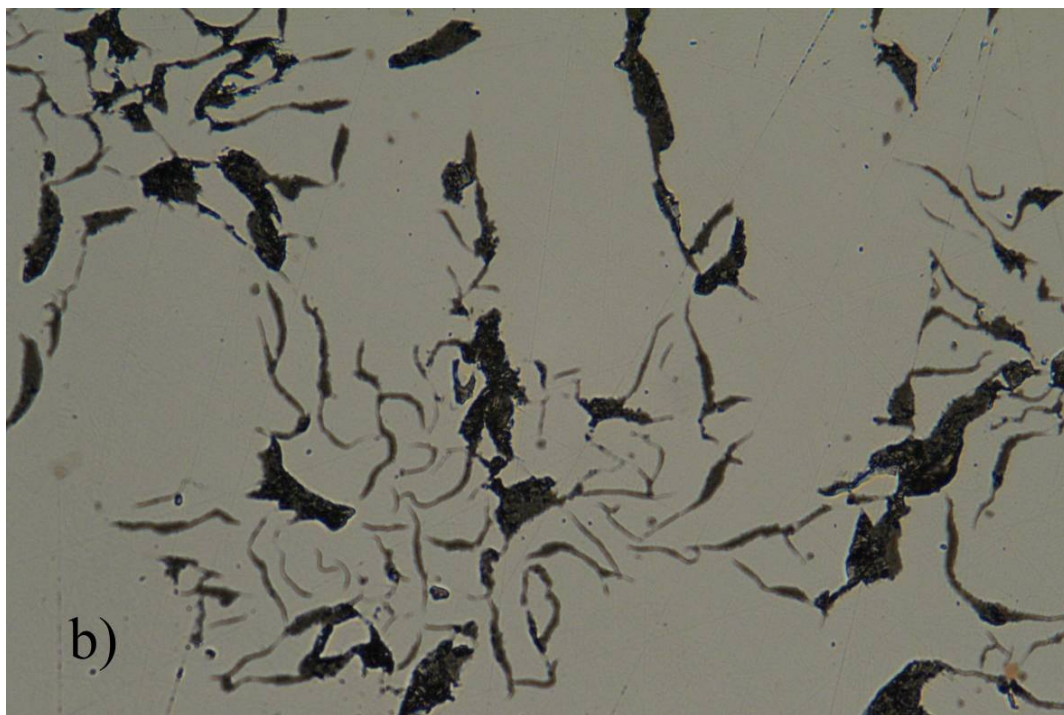


Obr. 31(a): Metallografický výbrus vzorku č. 5.

U metallografického výbrusu vzorku č. 6 byl výsledek obdobný jako u vzorku předcházejícího, čili vzorku č. 5. Zde však nebylo přítomno takové množství olova, na rozdíl od toho zde bylo zhruba trojnásobné množství antimonu tedy 0,015 hm. %. Grafit je nerovnoměrně vyloučen v mezidendritických oblastech. Tvoří se také pavoučkový grafit. Widmanstättenův grafit zde nebyl nalezen. To, jak je grafit vyloučen můžeme vidět na obr. 32(a), lépe potom na obr. 32(b), kde drobné lupínky tvoří rozvětvený nebo síťovitý útvar (růžice).

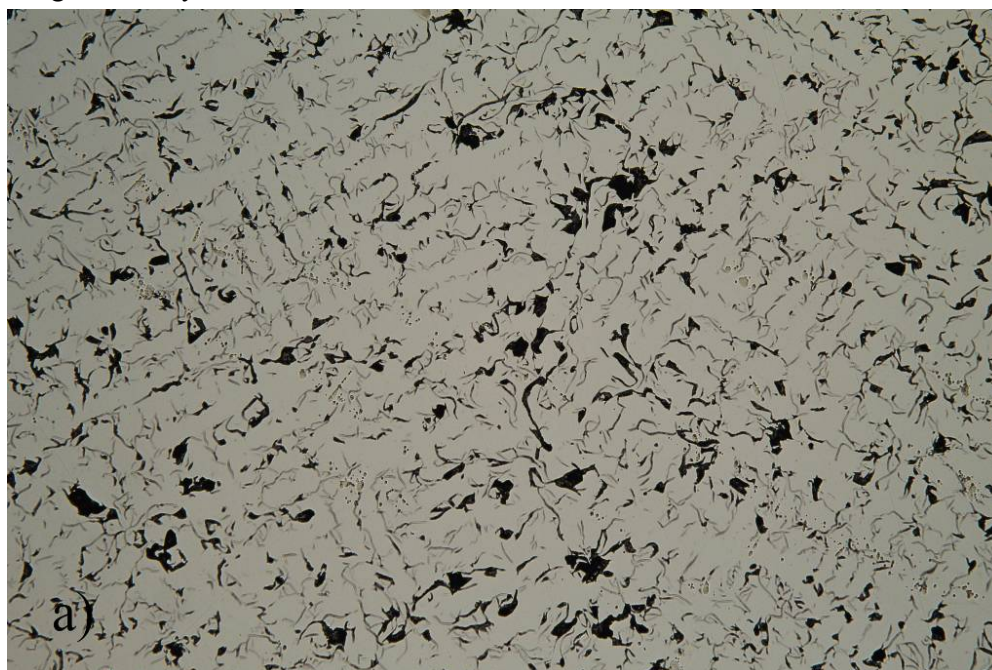


Obr. 32(a): Metallografický výbrus vzorku č. 6.

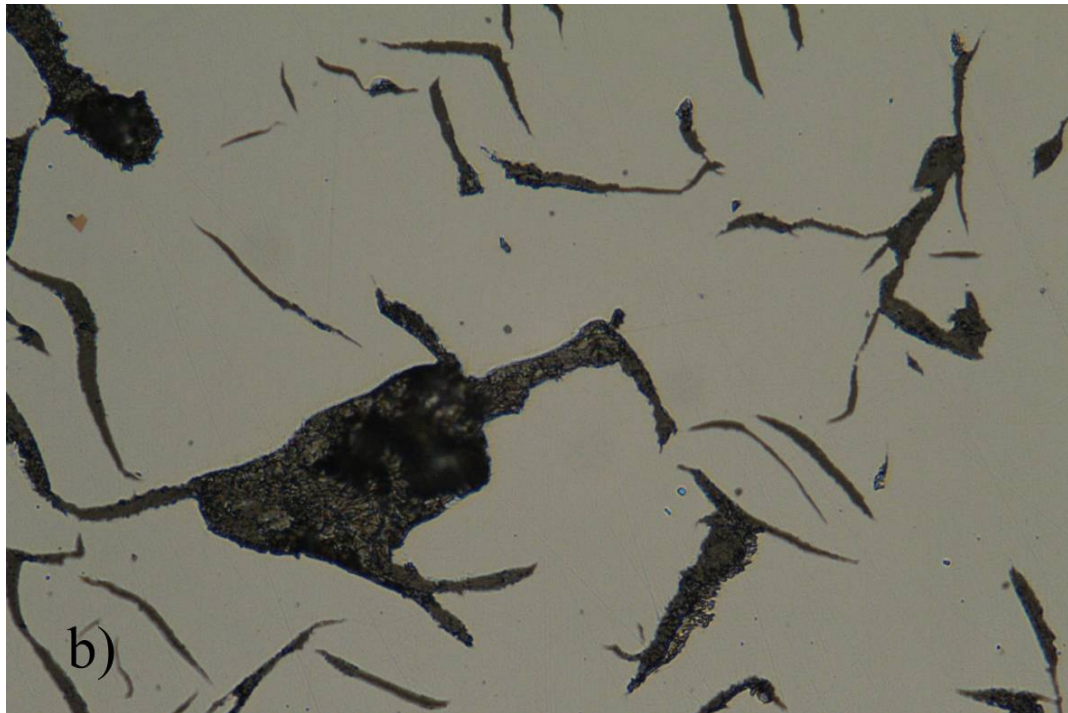


Obr. 32(b): Metalografický výbrus vzorku č. 6.

Morfologie grafitu u vzorku č. 7 byla obdobná jako u vzorku předcházejícího (č. 6), tj. dochází opět k nerovnoměrnému vyloučení grafitu, jako mezidendritický usměrněný grafit (obr. 33(a)) a také ke tvorbě pavoučkového grafitu. Navíc stejně jako u předchozích vzorků je zde možné pozorovat větší množství grafitových shluků, viz obr. 33(b). Widmanstättenova struktura grafitu nebyla detekována.

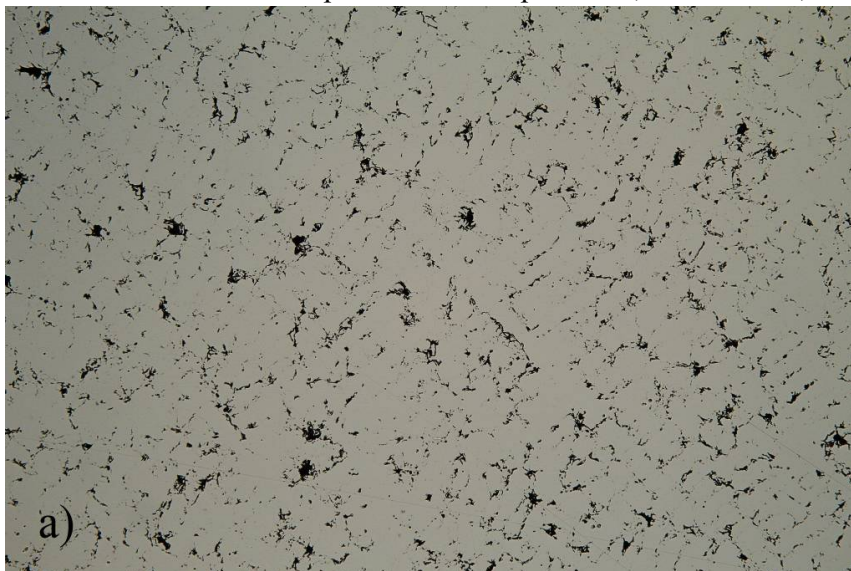


Obr. 33(a): Metalografický výbrus vzorku č. 7.

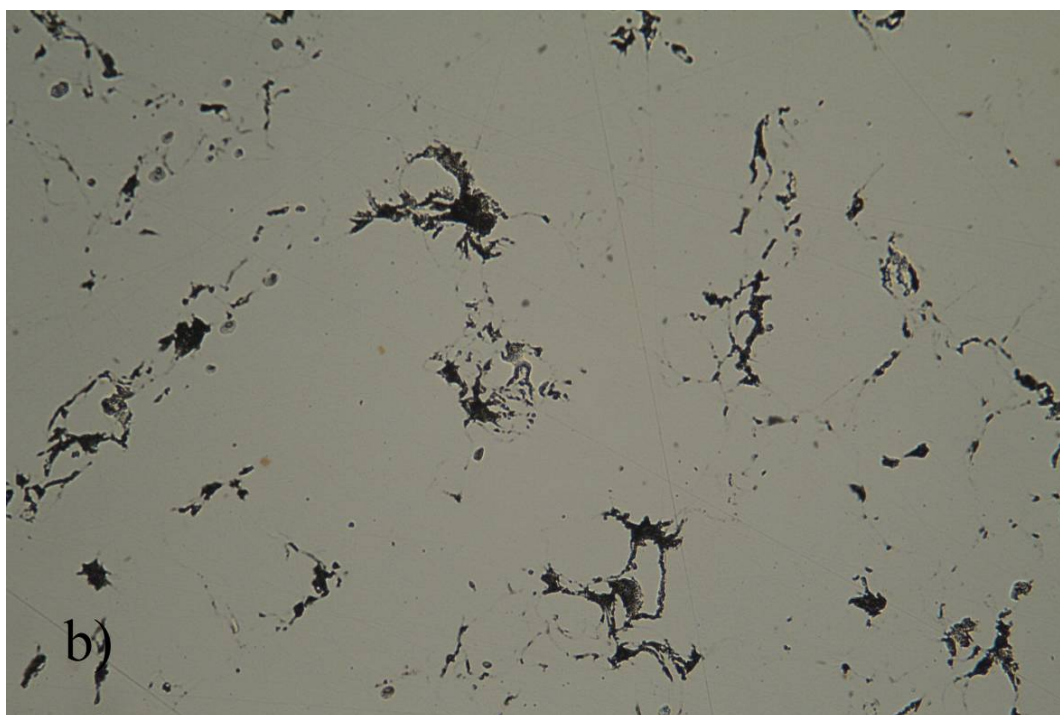


Obr. 33(b): Metalografický výbrus vzorku č. 7.

Nejspíše nejzajímavější výsledku u metalografické zkoušky, bylo dosaženo u vzorku č. 8. U tohoto vzorku byl pozorován degradovaný typ grafitu, který lze vidět na obr. 34. Grafit se zde vůbec nevyklučuje ve formě lupínků, nýbrž ve formě pavoučkového grafitu v mezidendritických oblastech. Grafit je nesouvislý a jsou zde vyloučeny jak malé, tak velké útvary. Tento typ vyloučeného grafitu však neměl výraznější vliv na zkoušené mechanické vlastnosti, jelikož mez pevnosti a hodnota útlumu byla srovnatelná se vzorkem č. 1. Tato degradace grafitu byla nejspíše způsobena vysokým množstvím antimonu (0,04 hm. %) v kombinaci s olovem (0,007 hm. %). Nutno podotknout, že pomocí spektrální analýzy bylo ve vzorku č. 8 naměřeno množství Sb pouze množství poloviční, čili zhruba 0,02 hm. %.



Obr. 34(a): Metalografický výbrus vzorku č. 8.



Obr. 34(b): Metalografický výbrus vzorku č. 8, pavoučový grafit.

5.5 Vzorek s extrémní koncentrací Pb

Z toho důvodu, že ani u jednoho ze vzorků z experimentální části nedošlo k výraznému poklesu meze pevnosti, byla provedena tavba ještě jednoho vzorku. Tento vzorek měl vyšší koncentraci olova spolu s malým množstvím antimonu. Rozdíl je také v množství uhlíku, jelikož u tohoto vzorku byla hodnota zhruba o 1 hm. % vyšší, než u vzorků předcházejících. Tahle skutečnost také patrně ovlivnila propad mechanických vlastností, ale zde se zaměříme zejména na účinky Pb a Sb. Přesné hodnoty hm. % jednotlivých prvků a celého chemického složení jsou uvedeny v tab. 9. Odlévání, stejně jako u předchozích vzorků, proběhlo ručně a hmotnost taveniny byla taktéž kolem 10 kg. Hodnota olova v tab. 9 je zhruba dvojnásobná a hodnota antimonu víceméně shodná ve srovnání se vzorkem č. 5.

Tab. 9: Chemické složení taveniny v hm. % u vzorku s extrémní koncentrací Pb.

Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
hm. % prvku	3,95	2,08	0,23	0,03	0,045	0,045	0,050	0,074
Prvek	Ti	Mg	Ce	La	Pb	Sb	Sn	Al
hm. % prvku	0,023	<0,005	<0,005	0,002	0,034	0,0055	0,022	<0,001

Odlitek měl stejné rozměry jako vzorky 1 až 8, rovněž místo odběru vzorků pro zkoušky se nezměnilo. Rozdíl nebyl ani v provedených zkouškách. Byla provedena jak tahová zkouška, tak i zkouška útlumu a také metalografické zhodnocení. Rozdílné však bylo zkušební těleso pro tahovou zkoušku, které mělo v trhací části průměr 14 mm. Tělesa v první části experimentu měla tento průměr 10 mm.

I při výrazně větší ploše zkušebního vzorku o extrémní koncentraci Pb, činila naměřená hodnota meze pevnosti u tahové zkoušky pouhých 125 MPa. Jde o hodnotu zhruba dvakrát nižší, než tomu bylo u kteréhokoli ze zkoumaných vzorků. Můžeme tedy potvrdit, že vyšší

dávka olova v kombinaci s malým množstvím antimonu způsobí propad meze pevnosti o více než 50 %, jak uvádí např. [8]. Na základě těchto výsledků však nelze přesně určit hodnotu olova, která by způsobila výrazný propad meze pevnosti. Lze však říci, že pro toto chemické složení odliktů se kritická koncentrace olova pohybuje mezi 0,016 až 0,034 hm. %.

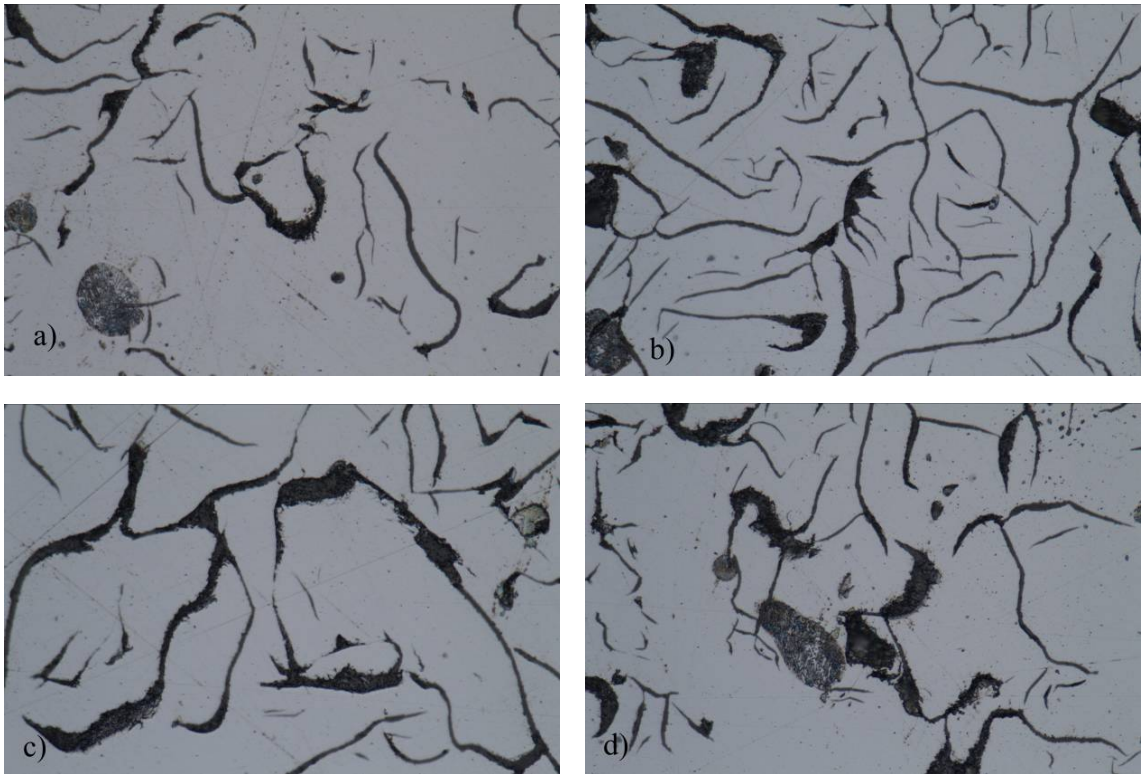
Zkouška tlumících vlastností tohoto vzorku přinesla také velmi zajímavé výsledky. Zkušební těleso pro tuto zkoušku bylo také rozměrově odlišné od vzorků 1 až 8. Rozměry vzorku s přídatkem extrémní dávky Pb činily 6x22x96 mm. Na rozdíl od tahové zkoušky, zde rozměry vzorku nehrají tak zásadní roli pro určení hodnoty útlumu. Budící frekvence byla ve vzorku vybudena opět ručně, pomocí uderu kladívkem. Naměřená hodnota útlumu byla necelá jedna setina, přesněji 0,0099. Je tedy patrné, že litina s obsahem velkého množství olova (výraznější degradací grafitu) má mnohem lepší tlumící vlastnosti, než vzorek, ve kterém je olovo přítomno pouze ve stopovém množství. Pokud bychom tento vzorek srovnali např. se vzorkem č. 1, ve kterém bylo olovo přítomno pouze v 0,005 hm. %. Dospějeme k závěru, že hodnota útlumu u vzorku s extrémní koncentrací Pb je zhruba 3x vyšší než ve vzorku bez něj, nicméně tento jev byl také nejspíše spojen s vyšší koncentrací C. Toto zlepšení tlumících vlastností nejspíše úzce souvisí se vznikem degradovaných forem (Widmanstättenova grafitu), které podpoří tlumení materiálu. Pokud jde o tlumící vlastnosti litiny, tak na základě tohoto experimentu můžeme říci, že olovo je žádoucí.

Stejně jako u předchozích vzorků, i u tohoto vzorku bylo provedeno metalografické zhodnocení. Vzorek pro tuto vizuální zkoušku byl odebrán opět z koncové závitové části přetržené zkušební tyče. Výsledek této zkoušky pak můžeme vidět na obr. 35. Na první pohled jsou patrné degradace grafitu (obr. 35(a)), grafit je vyloučen nerovnoměrně, vznikají kompaktnější útvary grafitu a v některých místech lokalizované do mezidendritických oblastí. Při větším zvětšení (obr. 36) je již patrný pavoučkový grafit, který byl také nalezen u předcházejících vzorků.



Obr. 35: Metalografický výbrus vzorku s extrémní koncentrací Pb.

Při větším zvětšení na obr. 36 jsou patrné malé výčnělky ze základního lupínku značící přítomnost Widmanstättenova grafitu. Nicméně jak uvádí literatura [9], tak ani v tomto případě není degradace příliš výrazná a snadno ji můžeme přehlédnout. Proto je proveden detail obr. 36(a) a 36(c), kde již lze rozpoznat hledaný Widmanstättenův grafit.



Obr. 36: Metalografický výbrus vzorku s 0,034 hm. % Pb.



Obr. 36(a) detail: Widmanstättenův grafit na základním lupínku u vzorku s 0,034 hm. % Pb.



Obr. 36(c) detail: Widmanstättenův grafit.

ZÁVĚRY

Litina je materiál s širokým spektrem využitelnosti. Možnosti použití tohoto materiálu závisí na jeho mechanických vlastnostech, ale také na vlastnostech fyzikálních, jako jsou tepelná vodivost či tlumení vibrací. Vlastnosti litiny pak ovlivňuje více faktorů, ať už je to způsob výroby, chemické složení, tepelné zpracování a další. Tato práce se zabývala především chemickým složením litin, přítomnými nežádoucími prvky a s nimi spojenou degradací grafitu.

Nežádoucími prvky mohou být Pb, Sb, nebo také Bi a obecně všechny antiglobulizační prvky. Kromě těchto prvků však mohou degradace grafitu způsobovat i jiné prvky, jako jsou např. kovy vzácných zemin (Ce). Princip vzniku všech degradovaných forem grafitu se zdá být obdobný. Zmíněné nežádoucí prvky totiž segregují na mezifázovém rozhraní (grafit-tavenina) a reagují zde s prvky, které napomáhají utváření mezifázového napětí mezi grafitem a taveninou. Nedostatek žádoucích prvků (např. Ca) na mezifázovém rozhraní způsobí poruchu mezifázového napětí na určitých místech. V místech těchto poruch pak snáze dochází k difuzi C a tím i ke vzniku nežádoucích tvarů grafitu.

Maximální množství nežádoucích prvků způsobujících degradaci grafitu se může lišit. Toto množství totiž závisí jak na typu litiny, tak také na ostatních prvcích přítomných ve slitině nebo na jiných faktorech. Obecně můžeme říci, že u litiny s kuličkovým grafitem se maximální hodnota prvků způsobujících degradaci grafitu pohybuje v řádech tisícín hm. %. Zatímco u litiny s lupínkovým grafitem to mohou být také tisíce, ale spíše setiny hm. %. Maximální množství je také výrazně ovlivněno dobou tuhnutí odlitku. Čím delší je doba tuhnutí, tím menší musí být koncentrace nežádoucích prvků. Při dlouhé době tuhnutí mají nežádoucí prvky více času se segregovat na mezifázovém rozhraní (grafit-tavenina) a utvářet zde sloučeniny.

V experimentální části byl ověřen vliv Pb a Sb na degradaci grafitu a snížení mechanických vlastností litiny s lupínkovým grafitem. Na základě provedeného experimentu lze potvrdit, že dochází ke vzniku degradovaných forem grafitu (Widmanstättenova grafitu, pavoučkového grafitu) již při přítomnosti olova v tisícínách hm. %. Zvýšená koncentrace olova měla za následek nerovnoměrné vyloučení grafitu, tvorbu mezidendriticky usměrněného a neusměrněného grafitu, a také vznik pavoučkového grafitu. Při vyšší koncentraci Pb v kombinaci s Sb (0,0073 hm. % Pb a 0,019 hm. % Sb) došlo u vzorku č. 8 ke vzniku nežádoucího pavoučkového grafitu. Lze tedy potvrdit, že pokud jsou nežádoucí prvky přítomny v litině současně, dochází k výraznější degradaci grafitu. Ke většímu poklesu meze pevnosti materiálu s Pb (do 0,016 hm. %) nebo s Pb a Sb však za sledovaných podmínek nedošlo. Na rozdíl od zkoušky tlumících vlastností, kde se přítomností olova zvýšilo tlumení vibrací o více než 30 %.

U vzorku, do kterého bylo přidáno extrémní množství Pb (0,034 hm. %) a malé množství Sb (0,0055 hm. %) již k poklesu meze pevnosti došlo. Propad meze pevnosti zde byl o více než 50 %. Pomocí metalografického zhodnocení tohoto vzorku byl také nalezen Widmanstättenův grafit a pavoučkový grafit. Díky vysoké dávce Pb a s tím spojeným vznikem degradovaných forem grafitu došlo u tohoto vzorku ke zlepšení tlumících vlastností zhruba o trojnásobek vzhledem ke standardní litině s lupínkovým grafitem. Pb a Sb tedy nemusí působit pouze negativně a lze je použít pro výrobu litin se speciálními tlumícími vlastnostmi.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. KROUŽIL, Martin, Martin MRÁZEK a Alena SELUCKÁ. *Průzkum a ošetření předmětů z litiny, Metodický materiál* [online]. In: . Technické muzeum v Brně, Purkyňova 105, 612 00 Brno: Metodické centrum konzervace, 2018, s. 1-21 [cit. 2021-5-3]. Dostupné z: <https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Litina.pdf>
2. ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie litin*. Brno: PC-DIR, 1998, 166 s. : il. ISBN 80-214-1263-1.
3. PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I.* 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s. : il. ISBN 80-7204-283-1.
4. GIRSOVIČ, Naum G. *Šedá litina*. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1955. Řada strojírenské literatury.
5. ZEMČÍK, Ladislav. *Fyzikální metalurgie*. Brno: VUT Brno, 1990, 191 s. ISBN 80-214-0248-2.
6. OTÁHAL, Vlastislav. *Šedá litina: litina s lupínkovým grafitem*. Brno, 2007, 311 s.
7. BHRIG, Lydia, Stephen G. HICKEY a Alexander EYCHMÜLLER. Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment – a review. *CrystEngComm* [online]. 2014, **16**(40), 9408-9424 [cit. 2021-5-3]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C4CE00882K
8. BAI, Jia-xin. Selection of raw materials and control of trace elements for production of high-quality SG iron. *China Foundry*. 2019, **Mar. 2019**(16), 79-87. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s41230-019-9006-9>
9. LOPER, Carl R a Junyoung PARK. Mechanism of Widmanstätten graphite formation in flake graphite cast irons. *International Journal of Cast Metals Research: Proceedings of the Seventh International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron* [online]. Taylor & Francis, 2003, **16**(1-3), 59-64 [cit. 2021-3-19]. ISSN 1364-0461. Dostupné z: doi:10.1080/13640461.2003.11819559
10. ECOB, Chris M. Common Metallurgical Defects in Grey Cast Irons Causes and Cures. *Elkem, Defects* [online]. 2019, **2019**, 1-9 [cit. 2021-1-28]. Dostupné z: <https://foundrygate.com/upload/artigos/Common%20Metallurgical%20Defects%20in%20Grey%20Cast%20Iron.pdf>

11. ELBEL, Tomáš, Fratišek HAVLÍČEK, Petr JELÍNEK, Petr LEVÍČEK, Jan ROUS a Karel STRÁNSKÝ. 680 JINÉ VADY MIKROSTRUKTURY. *Vady odlitků ze slitin železa: (klasifikace, příčiny a prevence)*. 1. Brno: MATECS, 1992, s. 266-269. Slévárenský bulletin.
12. OTÁHAL, Vlastislav. *Tvárná litina: Litina s kuličkovým grafitem*. Brno, 2006, 562 s.
13. TONN, Babette, Jacques LACAZE a Stephanie DUWE. Degenerated Graphite Growth in Ductile Iron. *Materials Science Forum* [online]. 2018, **June 2018**(925), 62-69 [cit. 2021-1-28]. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.925.62
14. ODEHNAL, Josef, Jiří HAMPL a Kateřina KONEČNÁ. Chunky grafit v těžkých odlitcích z litiny s kuličkovým grafitem. *Slévárenství* [online]. 2016, **64**(5-6), 154-160 [cit. 2021-1-28]. ISSN 0037-6825. Dostupné z: <https://www.pablikado.cz/dokument/RVYtHG43SacRqhOB>
15. OTÁHAL, Vlastislav. *Vady odlitků: Atlas Vad*. 1. Brno, Horská 27, 2008, 393 s.
16. DEKKER, Lutz, Babette TONN a Gerhard LILIENKAMP. Effect of Antimony on Graphite Growth in Ductile Iron. *International Journal of Metalcasting* [online]. 3. 2020, **14**(3), 827-835 [cit. 2021-5-3]. ISSN 1939-5981. Dostupné z: doi:10.1007/s40962-020-00434-1
17. ŠENBERGER, Jaroslav, Antonín ZÁDĚRA, Jiří PLUHÁČEK a Vladimír VYDARENÝ. *Zpráva LKG 2/12: Vyhodnocení III. série výroby odlitků z litiny s kuličkovým grafitem ve slévárně Vítkovice HM a.s.* Brno, 2012, 17 s.
18. GERGHU, Roxana, Lena MAGNUSSON ÅBERG a Jacques LACAZE. A Possible Mechanism for the Formation of Exploded Graphite in Nodular Cast Irons. *Materials Science Forum* [online]. Trans Tech Publications, 2014, **790-791**, 435-440 [cit. 2021-3-19]. ISBN 9783038350934. ISSN 0255-5476. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.790-791.435
19. LACAZE, Jacques, Damien CONNÉTABLE, CASTRO-ROMÁN a Jesus MANUEL. Effects of impurities on graphite shape during solidification of spheroidal graphite cast ions. *Materialia* [online]. 2019, **2019**(8), 9-18 [cit. 2021-2-1]. ISSN 25891529. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtla.2019.100471
20. MASCHKE, Werner. Chunkygrafit - sein Auftreten und sein Vermeidung. *Giesserei*. 2015, **2015**(12), 36-41.

21. GLAVAŠ, Zoran, Anita ŠTRKALJ a Jurica JANDEL. Effect of Antimony on Austenite Transformation and the Metallic Matrix Structure in Different Wall Thicknesses of Ductile Iron Castings. *INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL* [online]. 2018, **2018**(14), 12-14 [cit. 2021-5-3]. ISSN 2534-8477. Dostupné z: <https://stumejournals.com/journals/ms/2018/1/12.full.pdf>

22. DEKKER, Lutz a Tonn BABETTE. Keimbildende Wirkung von Antimon in dickwandigem GJS zur Vermeidung von Chunky-Graphit. *Giesserei-Rundschau*. 2010, **2010**(11/12), 218-221.

23. Uses of antimony in cast iron. *BCIRA Broadsheet 284* [online]. 1988, **1988**(284), 1-2 [cit. 2021-2-14]. Dostupné z: <https://castingstechnology.com/wp-content/uploads/2016/03/Use-of-antimony-in-cast-iron.pdf>

24. GUANGYIN, Yuan, Sun YANGSHAN a Ding WENJIANG. Effect of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2001, **2001**(308), 38-44 [cit. 2021-2-14]. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(00)02043-8

25. SERTUCHA, Jon, Garikoitz ARTOLA a Urko DE LA TORRE. Chunky graphite in low and high silicon spheroidal graphite cast irons—occurrence, control and effect on mechanical properties. *Materials* [online]. 2020, **2020**(13), 1-27 [cit. 2021-2-14]. ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13235402

26. ABORN, Robert. H. What antimony may do for you in gray and ductile iron. *AFS Transactions* [online]. 1977, **1977**(84), 503-506 [cit. 2021-2-16]. Dostupné z: [http://foundrygate.com/upload/artigos/What antimony may do for you in gray and ductileiron.pdf](http://foundrygate.com/upload/artigos/What%20antimony%20may%20do%20for%20you%20in%20gray%20and%20ductile%20iron.pdf)

27. VOORT, George V. Metallographic Procedures for Cast Irons. *Vac Aero International Inc.* [online]. 2015 [cit. 2021-3-29]. Dostupné z: <https://vacaero.com/information-resources/metallography-with-george-vander-voort/1444-metallographic-procedures-for-cast-irons.html>