

**BADANIE CZYNNIKÓW ZMIENIAJĄCYCH STAN FIZYKOCHEMICZNY CIEKŁEGO
ŻELIWA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI TWORZYWA**

**THE STUDY OF FACTORS ALTERING PHYSICAL AND CHEMICAL STATE OF LIQUID
CAST IRON AND A SELECTION OF THE MATERIAL PROPERTIES**

Mieczysław Kuder

*Instytut Odlewnictwa, Zakład Stopów Żelaza, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków
Foundry Research Institute, Department of Ferrous Alloys, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

E-mail: mieczyslaw.kuder@iod.krakow.pl

Streszczenie

Badania przeprowadzono w kierunku określenia wpływu sposobu sferoidyzacji i modyfikacji, wartości CE, zawartości magnezu i lantanu na skłonność do tworzenia wad typu skurczowego, struktury i właściwości wytrzymałościowych żeliwa sferoidalnego na cienkościennych odlewach. Stwierdzono, że żeliwo jest w zakresie 4–25 mm czułe na grubość ścianki, szczególnie przy zbyt niskich stężeniach magnezu. Najbardziej efektywnym modyfikatorem okazał się stop z zawartością baru. Nie stwierdzono znaczącego wpływu lantanu na właściwości żeliwa, wprowadzanego w zaprawie sferoidyzującej, jak i w modyfikatorze.

Słowa kluczowe: żeliwo, sferoidyzacja, modyfikacja, struktura, wytrzymałość

Abstract

The study was conducted to determine the effect of spheroidization and modification method, of the CE value, the content of magnesium and lanthanum on susceptibility to form shrinkage defects, structure and resistance properties of ductile cast iron on thin-walled castings. It was stated that cast iron in the range 4–25 mm is sensitive to wall thickness, especially at very low concentrations of magnesium. It turned out that the most effective modifier was the alloy with barium content. There was no significant effect of lanthanum on the properties of cast iron introduced in spheroidizing mortar as well as in the modifier.

Keywords: cast iron, spheroidization, modification, structure, resilience

Wprowadzenie

Realizowany w Fabryce Armatury JAFAR SA projekt celowy, mający na celu modernizację typoszeregu żeliwnych zaworów zwrotnych, zakłada między innymi znaczne „odchudzenie” wyrobów. Wiąże się to z koniecznością opracowania technologii otrzymywania cienkościennych odlewów z żeliwa sferoidalnego, gdyż np. w przypadku kuli zamykającej DN125, ścianka osiąga tylko 4,2 mm grubości. Operacja wulkanizacji warstwy ochronnej, prowadzona pod wysokimi naciskami prasy hydraulicznej, wymusza uzyskanie wysokich właściwości odlewniczych i wytrzymałościowych materiału kul.

Żeliwo sferoidalne to rodzina materiałów oferująca szeroki zakres właściwości uzyskiwanych na drodze doboru struktury stopu. Wysokie właściwości plastyczne, tworzywo to zawdzięcza w znacznej

Introduction

The targeted project carried out in Fabryka Armatur JAFAR SA aiming at modernising the range of cast iron reflux valves, assumes, among others, significant „slimming” of the products. It is connected with the need to develop a technology for manufacturing thin-walled castings made of ductile cast iron, as for example in the case of the locking ball DN125 its wall is only 4.2 mm thick. The process of vulcanisation of the protective layer carried out under high pressure of hydraulic press, forces high casting and mechanical properties of the material of the balls.

Ductile cast iron is a group of materials offering a wide range of properties obtained by the choice of the structure of the alloy. The high plastic properties the material largely owes to spherical (spheroidal) form of graphite precipitates. The properties of

mierze kulistej (sferoidalnej) postaci wydzielen grafitu. Właściwości wydzielen grafitu – ilość, rozłożenie i kształt są zdeterminowane warunkami krzepnięcia stopu i w znaczącym stopniu nie mogą być, w przeciwieństwie do osnowy metalowej, zmienione na drodze obróbki cieplnej. Podstawowym czynnikiem określającym rodzaj żeliwa sferoidalnego jest struktura osnowy metalowej. W przypadku żeliwa w stanie odlanym, osnowa składa się z mieszaniny perlitu i ferrytu w różnych proporcjach. Strukturę osnowy można zmienić na drodze obróbki cieplnej, między innymi drogą wyżarzania można uzyskać strukturę czysto ferrytyczną o maksymalnej plastyczności lub przez normalizowanie, strukturę perlityczną o dużej wytrzymałości. Głównymi czynnikami wpływającymi na strukturę niestopowego żeliwa sferoidalnego w stanie odlanym są:

- skład chemiczny, w tym wartość CE i poziom magnezu resztkowego,
- obróbka ciekłego metalu (rodzaj, ilość i sposób wprowadzania sferoidyzatora i modyfikatora),
- szybkość krzepnięcia i stygnięcia odlewu,
- zjawisko zaniku efektów sferoidyzacji i modyfikacji.

Sferoidyzacja to zabieg przeprowadzany na ciekłym stopie przy użyciu magnezu lub jego stopów, mający na celu zmianę postaci wydzielającego się grafitu z płatkowego na sferoidalny. Zadaniem modyfikacji jest wprowadzenie zarodków krystalizacji dla uzyskania pożądanej ilości i wielkości wydzielen grafitu sferoidalnego, a także zapobiegnięcie pojawieniu się cementytu, który zdecydowanie obniża właściwości plastyczne stopu.

Szybkość krzepnięcia i stygnięcia odlewu zależy od jego konstrukcji, przede wszystkim grubości ścianek oraz od materiału formy. Żeliwo jest materiałem czułym na szybkość krzepnięcia i stygnięcia; większa szybkość krzepnięcia skutkuje wydzieleniem większej ilości drobniejszych wydzielen grafitu, rozdrobnieniem ziaren ferrytu i perlitu, a przy zbyt niskiej sile zarodkowania (niewystarczający stopień modyfikacji) pojawieniem się bardzo szkodliwej fazy węglkowej (cementytu). Duża szybkość krzepnięcia powoduje, że do uzyskania grafitu sferoidalnego wystarcza niższy poziom magnezu resztkowego w żelwie [1, 2, 10].

W kształtowaniu struktury żeliwa sferoidalnego ważną rolę odgrywają zjawiska wypalania magnezu i zanik efektów modyfikacji. Pomimo działania różnych mechanizmów, ich intensywność zależy bardzo silnie od przelewania metalu, temperatury i czasu przetrzymywania żeliwa w kadzi przed wlaniem do formy [3].

Bardzo ważnym zjawiskiem w odlewnictwie jest krystalizacja żeliwa, która posiada unikalny charakter. Dla stopów pod i nadeutektycznych wraz ze spadkiem temperatury, po osiągnięciu temperatury likwidus, następuje wydzielanie austenitu lub grafitu pierwotnego i stopniowy wzrost oporów przepływu metalu

graphite precipitates – quantity, layout and shape are determined by the conditions of solidification of the alloy and to a significant extent can not, in contrast to metal matrix, be modified by heat treatment. The basic factor defining the type of ductile cast iron is the structure of metal matrix. In the case of molded cast iron the matrix consists of a mixture of perlite and ferrite in various proportions. The structure of the matrix can be changed by heat treatment, among others a purely ferritic structure of maximal plasticity can be obtained through annealing or a perlitic structure of high resilience through normalisation. The main factors influencing the structure of unalloyed molded ductile cast iron are:

- chemical composition including the content of CE and the level of residual magnesium
- treatment of liquid metal (type, quantity and the way of introducing the spheroidising component and modifier)
- solidification and cooling rate of the casting
- the phenomenon of disappearing of spheroidisation and modification effects.

Spheroidization is a treatment carried out on liquid alloy with the use of manganese of its alloys aiming at changing the form of precipitating graphite from scale to spheroidal. The purpose of modification is the introduction of condensation nuclei to obtain a desired amount and size of spheroidal graphite precipitates, and also to prevent the occurrence of cementite, which strongly reduces the plastic properties of the alloy.

The rate of solidification and cooling of the casting depends on the structure, in particular wall thickness and the material of the mold. Cast iron is a material very sensitive to the rate of solidification and cooling; higher rate of solidification results in precipitation of a larger amount of finer graphite precipitates, fragmentation of ferrite and perlite grains, and when the nucleation strength is too low (not sufficient modification rate) it results on appearance of a very harmful carbide phase (cementite). High rate of solidification makes lower level of residual magnesium in cast iron sufficient for obtaining spheroidal graphite [1, 2, 10].

In shaping the structure of ductile cast iron the effect of magnesium erosion and loss of the effects of modification play a very significant role. Irrespective of many mechanisms operating, their intensity depends largely from pouring the metal, temperature and time spent in the ladle before pouring into the mould [3].

Crystallisation of cast iron is a very important phenomenon in casting, which is of unique character. For hypoeutectic and hypereutectic alloys along with the drop of temperature, after reaching liquidus temperature, occurs precipitation of austenite or kish graphite and gradual increase of the flow of metal supply. Lack of supply in this phase of solidification causes formation of focused voids – shrinkage cavities or depressions. This type of defects can be

zasilającego. Brak zasilania w tej fazie krzepnięcia powoduje powstanie skupionych pustek – jam skurczowych lub obciągnięć. Tego typu wad można uniknąć przez właściwą konstrukcję układu wlewowego i zasilającego. Dalszym etapem krzepnięcia jest wydzielanie grafitu i austenitu eutektycznego. Powinno mieć charakter zrównoważony, tak by ilość wydzielonego grafitu stanowiła kompensację dla skurczu pozostałej fazy ciekłej i austenitu [4]. Zbyt duża początkowa szybkość wydzielania grafitu, przy zbyt małej sztywności formy, może spowodować rozszerzenie objętościowe stopu i spuchnięcie odlewu, rozepchnięcie lub uszkodzenie ścianek. W konsekwencji późniejsze zbyt małe wydzielanie grafitu będzie prowadzić do pojawienia się mikroporowatości i rzadzizn [5, 6]. Wady te są zwykle zlokalizowane blisko centrum ciepłego odlewu i mogą być ujawnione podczas obróbki skrawaniem. Są często przyczyną „pocenia się” odlewów podczas próby ciśnieniowej.

Mikroporowatości i rzadzizny są problemem metalurgicznym, gdyż w znacznym stopniu zależą od składu chemicznego i parametrów prowadzenia procesu otrzymywania żeliwa sferoidalnego. W ostatnim czasie, badacze zwracają uwagę na korzystny wpływ lantanu na właściwości odlewnicze żeliwa poprzez wspieranie krzepnięcia równoosiowego kosztem kolumnowego, co polepsza przepływ strugi metalu przez cienkie przekroje i zasilanie odlewu w pierwszym etapie stygnięcia odlewu – skurczu w stanie ciekłym, to jest w zakresie od temperatury zalewania do temperatury eutektycznej [7, 8, 9].

Celem badań było opracowanie wytycznych produkcji żeliwa sferoidalnego na cienkościenne odlewy armaturowe, przy uwzględnieniu wpływu składu chemicznego, rodzaju sferoidyzatorów, modyfikatorów i sposobu ich wprowadzania na skłonność do tworzenia wad skurczowych, strukturę oraz właściwości wytrzymałościowe żeliwa.

Realizacja badań

- Metodologia realizacji wytopów doświadczalnych.
- Zróżnicowany równoważnik węglowy – w zakresie $CE = 4,1-4,5\%$, gdzie $CE = C + \frac{1}{4} Si + \frac{1}{2} P$.
- Wytopy prowadzono w piecu indukcyjnym tyglowym, średniej częstotliwości o wyłożeniu obojętnym.
- Ilość wytapianego żeliwa – 20 kg.
- Temperatura zabiegów metalurgicznych i spustu – $1420^{\circ}C$.
- Wsad:
 - surówka specjalna,
 - złom stalowy niskomanganowy,
 - nawęglacz syntetyczny,
 - żelazostopy: FeSi75, FeMn80.
- Sferoidyzacja – zabieg prowadzono w tyglu pieca po osiągnięciu zakładanej temperatury

avoided by the correct design of gating and supply system. The next phase of solidification is precipitation of graphite and eutectic austenite. It should be balanced so that the quantity of the precipitated graphite was a compensation for the remaining liquid phase shrinkage and austenite [4]. If the initial rate of graphite precipitation is too high and at the same time the mould is not stiff enough it can cause volumetric expansion of the alloy and swelling of the casting, expansion or damage to the walls. In consequence the further too small precipitation of graphite will lead to microporosity and micro-shrinkages [5, 6]. Those defects are usually localised close to the hot spot of the casting and can be disclosed during cutting. They are often the reason for „sweating” of castings during pressure tests.

Microporosity and micro-shrinkages are a metallurgical problem because to a great extent they depend from the chemical composition and parameters of the process of producing ductile cast iron. Recently the scientists pay attention to the favourable influence of lanthanum on the casting properties of cast iron through supporting equiaxed solidification at the expense of columnar, what improves the flow of the metal stream through thin sections and the supply of the cast in the first phase of its cooling – the shrinkage of the liquid metal, that is in the range from pouring temperature to eutectic temperature [7, 8, 9].

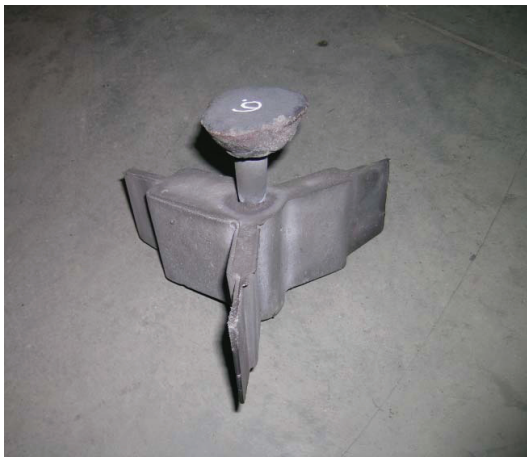
The aim of the research was to develop the guidelines for ductile cast iron production meant for thin-walled armature castings taking into consideration the influence of the chemical composition, type of spheroidising components, modifiers and the method of their introduction on the tendency to form shrinkage defects, the structure and mechanical properties of cast iron.

Implementation of the research

- Methodology of producing experimental castings.
- Diversified carbon equivalent – in the range of $CE = 4.1-4.5\%$, where $CE = C + \frac{1}{4} Si + \frac{1}{2} P$.
- Casts were produced in a crucible induction furnace, of medium frequency with neutral lining.
- Amount of cast iron – 20 kg.
- Temperature of metallurgical treatment and pouring – $1420^{\circ}C$.
- Charge:
 - special pig iron,
 - low-manganese steel scrap,
 - synthetic carbonisers,
 - iron alloys: FeSi75, FeMn80.
- Spheroidization – treatment was carried out in the crucible of the furnace after reaching the assumed temperature with mortars:

zaprawami:

- krzemowo-magnezową FeSiMg – woty 1–6,
 - krzemowo-magnezowo-lantanową FeSiMgLa – woty 11–16.
 - Modyfikacja – zabieg prowadzono w tyglu pieca bezpośrednio po zaniknięciu efektów pirotechnicznych sferoidyzacji, dozując 0,6% modyfikatora lub „na strugę” podczas spustu do kadzi, modyfikatorami złożonymi z zawartością:
 - baru,
 - strontu,
 - lantanu.
 - Odlewanie (na wilgotno w masie bentonitowej):
 - próbek do oznaczania składu chemicznego wyjściowego i końcowego,
 - wlewka rozetowego o grubości ścianek: 3, 4, 6, 13, 25 i 50 mm (rys. 1), przy czym umyślnie zastosowano wlew główny o średnicy 20 mm, aby stworzyć warunki utworzenia jamy skurczowej w najgrubszej ścianie (50 mm),
 - wlewków próbných oddzielnie odlewanych o grubości 25 i 12,5 mm (rys. 2).
- silicon-magnesium FeSiMg – casts 1–6,
 - silicon, magnesium and lanthanum FeSiMgLa – casts 11–16.
 - Modification – the treatment was carried out in the crucible of the furnace immediately after the disappearance of pyrotechnic effects of spheroidization, dosing 0,6% of the modifier or „to the stream” during pouring to the ladle, with complex modifiers containing:
 - barium,
 - strontium,
 - lanthanum,
 - Cast (in wet bentonite substance):
 - samples for marking the initial and final chemical composition,
 - rosette ingots of wall thickness: 3, 4, 6, 13, 25 and 50 mm (Fig. 1), wherein the main ingot with a diameter of 20 mm was deliberately used, to create conditions for the formation of shrinkage cavity in the thickest wall (50 mm),
 - test coupons 25 and 12.5 mm thick cast separately (Fig. 2).



Rys. 1. Wlewka rozetkowy
Fig. 1. Rosette ingot



Rys. 2. Wlewki oddzielnie odlewane o grubości 25 i 12,5 mm

Fig. 2. Test coupons 25 and 12.5 mm thick cast separately

Skład chemiczny zastosowanych sferoidyzatorów i modyfikatorów zestawiono w tabeli 1.

Dla oceny skłonności żeliwa do tworzenia jamy skurczowej, wlewki rozetkowe przecinano przez ściankę o grubości 50 mm, w miejscu leżącym w pobliżu wlewu, gdzie istnieje największe prawdopodobieństwo utworzenia się tej wady. Dla określenia wpływu grubości ścianki na kształtowanie się struktury żeliwa, dla zastosowanych sferoidyzatorów i modyfikatorów, z centralnych miejsc ścianek o grubości: 25, 13, 6 i 4 mm wycięto próbki do badań metalograficznych. Badania metalograficzne prowadzono w zakresie oceny wydzielenia grafitu oraz osnowy metalowej.

The chemical composition of the used spheroidising components and modifiers is presented in Table 1.

To evaluate the tendency of iron to form shrinkage cavity, rosette ingots were cut through 50 mm wall close to the filler where there is the biggest probability of occurrence of this defect. For the assessment of the influence of the thickness of the wall on forming the structure of cast iron, for the used spheroidising components and modifiers, from the central parts of the walls of thickness: 25, 13, 6 and 4 mm samples for metallographic tests were cut out. The metallographic tests were conducted to assess the graphite precipitates and metal matrix.

Tabela 1. Skład chemiczny stosowanych sferoidyzatorów i modyfikatorów
 Table 1. The chemical composition of the used spheroidising components and modifiers

Oznaczenie materiału Mark of material	Granulacja, mm Granulation, mm	Zawartość pierwiastka, %wag. / Content of the element, wt. %							
		Si	Ca	Al	Mg	inne/ RE	Ba	Sr	Fe
FeSiMg	10–30	46,9	1,14	0,22	5,60	RE 0,09			reszta the rest
FeSiMgLa	1–10	46,0	0,50	1,00	5,60	La 0,32			reszta the rest
FeSiBa	0,2–0,7	72,7	0,91	0,85			1,58		reszta the rest
FeSiSr	0,2–0,7	77,9	0,03	0,38				0,93	reszta the rest
FeSiLa	0,2–0,7	47,5	2,00	1,00		La 2,00			reszta the rest

Z wlewków próbnych, oddzielnie odlewanych, po odcięciu nadlewów, zostały wykonane próbki do oznaczania właściwości wytrzymałościowych. Z bloczków o grubości 25 mm wykonano próbki o średnicy pomiarowej $d = 14$ mm, natomiast z bloczków o grubości 12,5 mm – próbki o średnicy $d = 8$ mm.

From test coupons, separately cast, after cutting out the feedheads, samples for tensile properties tests were produced. From blocks 25 mm thick samples of diameter measurement $d = 14$ mm were made, and from blocks 12.5 mm thick – samples of diameter $d = 8$ mm.

Wyniki badań i oznaczeń

W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń składu chemicznego żeliwa z wytopów doświadczalnych, wraz z krótkim opisem sposobu prowadzenia zabiegów.

W ściankach o grubości 3 mm (tj. o grubości 3 mm w środkowej części, w dolnej natomiast, z uwagi na pochylenie modelu jej grubość wynosiła ok. 2 mm) wszystkich wlewków, stwierdzono wady nieciągłości materiału, takie jak: fałda, niespaw i niedolew. Przykładowe obrazy tych wad zamieszczono na rysunku 3.

Results of tests and indications

Table 2 presents the results of indicating the chemical composition of cast iron from experimental castings along with a short description of procedures.

In walls 3 mm thick (i.e. of 3 mm thickness in the middle part, and in the bottom part, due to lean of the model, its thickness was about 2 mm) of all ingots, defects of material discontinuities such as: fold, unweld and short shot. The examples of pictures of those defects are presented in Figure 3.



Rys. 3. Wady nieciągłości materiału w ściankach odlewów rozetowych o grubości 3 mm z wytopów nr 1 i 14
 Fig. 3. Defects of material discontinuity in the walls of rosette casts 3 mm thick from casts no 1 and 14

Tabela 2. Skład chemiczny żeliwa z wytopów doświadczalnych określony metodą spektrometryczną
 Table 2. Chemical composition of cast iron from experimental castings determined by spectrometry

Oznaczenie wytopu/próbki Marking of the cast/sample	Skład chemiczny, % wag. Chemical composition, wt. %							Uwagi/Notes	CE ^{*)}
	C	Si	Mn	P	S	Mg	La ^{*)}		
1	3,79	2,55	0,11	0,049	0,012	0,030	<0,001	FeSiMg + FeSiBa do tygla / to the crucible	4,45
2	3,83	2,59	0,06	0,047	0,010	0,019	<0,001	FeSiMg + FeSiSr do tygla / to the crucible	4,50
3	3,84	2,57	0,06	0,049	0,014	0,029	0,0027	FeSiMg + FeSiLa do tygla / to the crucible	4,51
4	3,55	2,90	0,10	0,05	0,010	0,050	<0,001	FeSiMg + FeSiBa do tygla / to the crucible	4,30
5	3,60	2,85	0,13	0,05	0,010	0,035	<0,001	FeSiMg + FeSiSr do tygla / to the crucible	4,34
6	3,35	3,10	0,15	0,045	0,010	0,060	0,0039	FeSiMg + FeSiLa do tygla / to the crucible	4,15
11	3,50	2,80	0,14	0,046	0,010	0,066	0,0061	FeSiMgLa + FeSiBa do tygla / to the crucible	4,22
12	3,75	2,84	0,15	0,045	0,010	0,063	0,0064	FeSiMgLa + FeSiSr do tygla / to the crucible	4,48
13	3,47	2,93	0,20	0,044	0,011	0,057	0,0084	FeSiMgLa + FeSiLa do tygla / to the crucible	4,22
14	3,57	2,82	0,13	0,044	0,010	0,036	0,0037	FeSiMgLa do tygla / to the crucible, FeSiBa na strugę / to the stream	4,30
15	3,74	2,81	0,11	0,037	0,011	0,042	0,016	FeSiMgLa do tygla / to the crucible, FeSiSr na strugę / to the stream	4,46
16	3,46	2,84	0,10	0,038	0,012	0,042	0,023	FeSiMgLa do tygla / to the crucible, FeSiLa na strugę / to the stream	4,19

^{*)} La <0,001% – poniżej progu czułości aparatu / below the sensitivity of the apparatus
^{**)} CE = %C + ¼ %Si + ½ %P

Na rysunkach 4 i 5 pokazano przekroje wlewków rozetowych przez centrum termiczne, w którym istnieje największe prawdopodobieństwo utworzenia się wad typu skurczowego – przez ściankę o grubości 50 mm, w pobliżu miejsca usytuowania wlewu. W przewidywanym obszarze ujawniono wady typu skurczowego (jamy skurczowe) i gazowo-skurczowego. W pozostałych ściankach odlewów takich wad nie stwierdzono.

W ściankach wlewków rozetkowych o grubości do 6 mm, otrzymanych z wytopów w których zabieg modyfikacji przeprowadzono w tyglu pieca przed przelaniem metalu do kadzi odlewniczej, szczególnie przy niskiej wartości równoważnika węglowego, stwierdzono utwardzenie materiału wskutek pojawienia się cementytu. Spostrzeżenia te zostały potwierdzone i uściślone wynikami badań metalograficznych.

Figures 4 and 5 present the sections of rosette ingots through the hot spot in which there is a greater probability of occurrence of shrinkage defects – through a 50-mm wall, close to the ingot. In the predicted area shrinkage defects (shrinkage cavities) and shrinkage-gas defects were found. In the remaining walls of the casts there were no such defects found.

In the walls of rosette ingots 6 mm thick, coming from castings in which the modification was carried out in the crucible of the furnace before pouring the metal into the ladle, especially at low value of the carbon equivalent, it was stated that hardening of the material occurs due to the emergence of cementite. These observations were confirmed and clarified the results of metallographic examination.

Table 3 presents the classification of graphite



Rys. 4. Wady typu skurczowo-gazowego występujące w najgrubszych ściankach wlewków rozetowych pochodzących z wytopów 1 do 6

Fig. 4. Shrinkage and gas type defects occurring in the thickest walls of rosette ingots from castings 1 to 6



Rys. 5. Wady typu skurczowo-gazowego we wlewkach rozetowych z wytopów 11 do 16

Fig. 5. Shrinkage and gas type defects occurring in the ingots from castings 11 to 16

W tabeli 3 przedstawiono klasyfikację wydzielań grafitu i osnowy żeliwa w ściankach o grubości 4; 6; 13 i 25 mm wlewków rozetowych z wybranych wytopów. Na rysunkach 6–8 przedstawiono obrazy zglądów nietrawionych i trawionych wybranych próbek. Badanie mikrostruktury grafitu przeprowadzono przez porównanie mikrostruktury próbek nietrawionych z wzorcami zamieszczonymi w normie PN-EN ISO 945-1:2009. Badanie mikrostruktury osnowy metalowej przeprowadzono przez porównanie mikrostruktury próbek trawionych z wzorcami, zamieszczonymi w normie PN-H-04661:1975P.

W tabeli 4 zestawiono wyniki oznaczeń właściwości wytrzymałościowych żeliwa z wytopów doświadczalnych, oznaczanych na próbkach o średnicy pomiarowej $d_0 = 14$ mm i $d_0 = 8$ mm. Przy czym próbki $d_0 = 14$ mm wycięto z wlewków próbnych oddzielnie odlewanych o grubości 25 mm; próbki o średnicy $d_0 = 8$ mm wycięto z wlewków o grubości 12,5 mm.

precipitates and cast iron matrix in walls of thickness 4, 6, 13 and 25 mm in the rosette ingots of the chosen castings. Figures 6 and 8 present the pictures of micro-sections of chosen digested and undigested samples. The study of microstructure of graphite was carried out by comparison of undigested samples with specimens presented in standard PN-EN ISO 945-1:2009. The study of microstructure of metal matrix was carried out by comparison of digested samples with specimens presented in standard PN-H-04661:1975P.

Table 4 compiles the results of marking of tensile properties of cast iron from the experimental castings, marked on the samples of diameter $d_0 = 14$ mm and $d_0 = 8$ mm. Wherein the samples $d_0 = 14$ mm were cut out from test coupons 25 mm thick cast separately; samples with diameter $d_0 = 8$ mm were cut out from ingots 12.5 mm thick.

Tabela 4. Właściwości wytrzymałościowe żeliwa z wytopów doświadczalnych

Table 4. Tensile strength of the cast iron from the experimental castings

Oznaczenie żeliwa / Marking of cast iron	$R_{p0,2}$, MPa	R_m , MPa	A, %	$R_{p0,2}$, MPa	R_m , MPa	A, %
	Wlewek o grubości 25 mm, próbka $d_0 = 14$ mm Ingot 25 mm thick, sample $d_0 = 14$ mm			Wlewek o grubości 12,5 mm, próbka $d_0 = 8$ mm Ingot 12.5 mm thick, sample $d_0 = 8$ mm		
1	125	143	2,3	-	182	-
2	67	77	1,2	-	184	-
3	250	299	3,8	367	447	6,1
4	376	522	16	406	555	13,7
5	317	370	3,3	344	395	2,3
6	363	454	10,4	385	501	12
11	341	472	25,2	361	490	22,5
12	345	463	13,8	361	477	18,2
13	349	416	6,5	295	334	1,5
14	343	423	7,4*)	369	492	17,8
15	351	468	17,1	370	475	17,8
16	327	454	17,1	357	469	16,9

^{*)} Widoczna wada na przelomie próbki / ^{*)} A visible defect on the section of the sample

Analiza wyników

Żeliwo niestopowe jest tworzywem odlewniczym czułym na grubość ścianki, właściwość ta przejawia się w zakresie struktury zmianami zarówno w morfologii grafitu (kształt, wielkość, ilość, rozłożenie), jak i osnowy metalowej – perlitu, ferrytu i ewentualnie cementytu. Bezpośredni wpływ na właściwości odlewnicze, proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne żeliwa ma wartość równoważnika węglowego, obliczanego na podstawie składu chemicznego. Czynnikiem wpływającym na proces

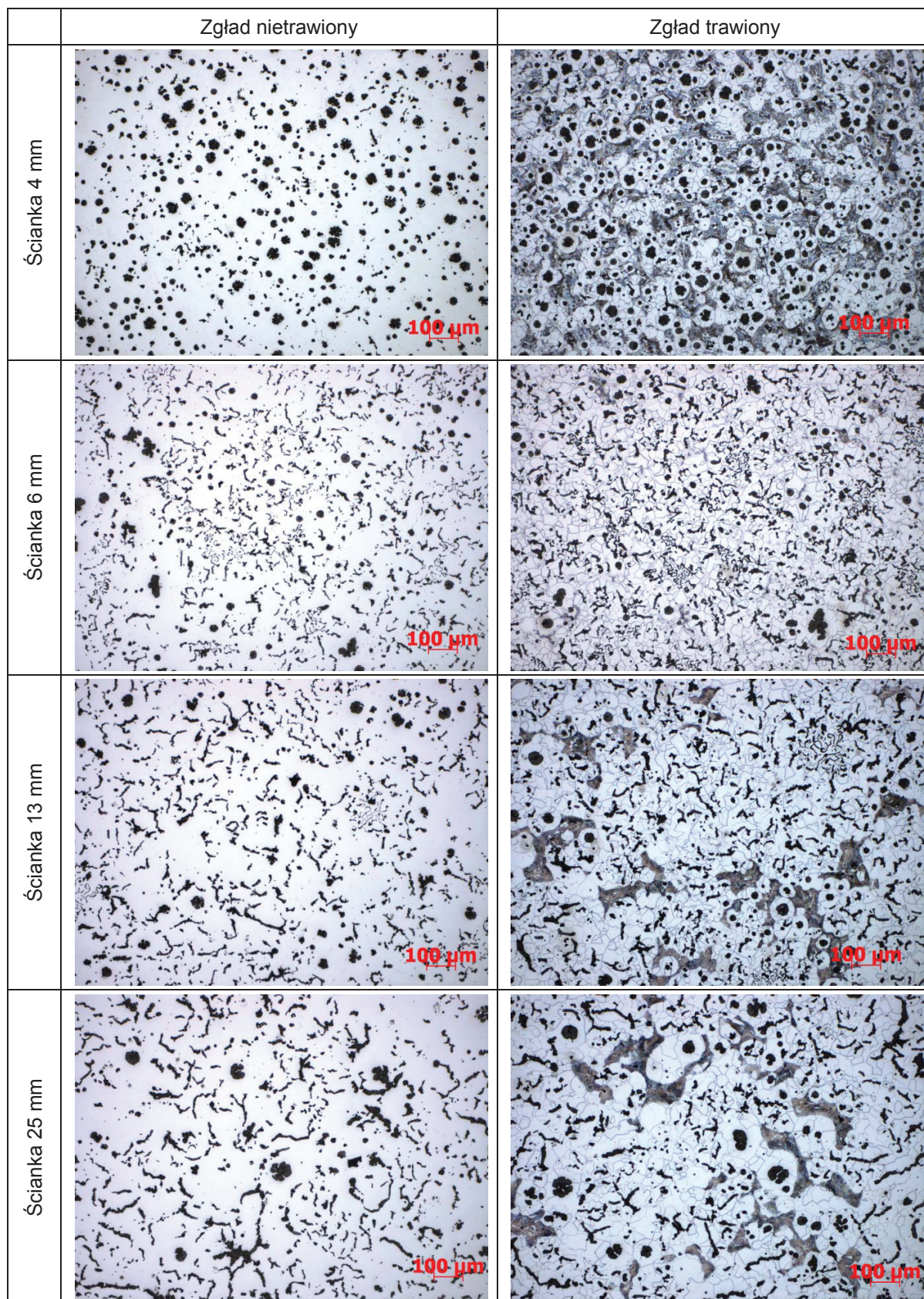
Analysis of results

The unalloyed cast iron is a casting material sensitive to wall thickness and this property shows in the structure as changes both in the morphology of graphite (shape, size, quantity, layout) and the metal matrix – perlite, ferrite and sometimes cementite. Direct effects on the casting properties, the process of crystallization, microstructure and mechanical properties of cast iron has the value of carbon equivalent, calculated on the basis of the chemical composition. The factor influencing the process of crystallization of cast

Tabela 3. Klasyfikacja mikrostruktury żeliwa w centralnych miejscach wybranych ścianek wlewków rozetowych
 Table 3. Classification of the microstructure of cast iron in the central spots of the chosen walls of rosette ingots

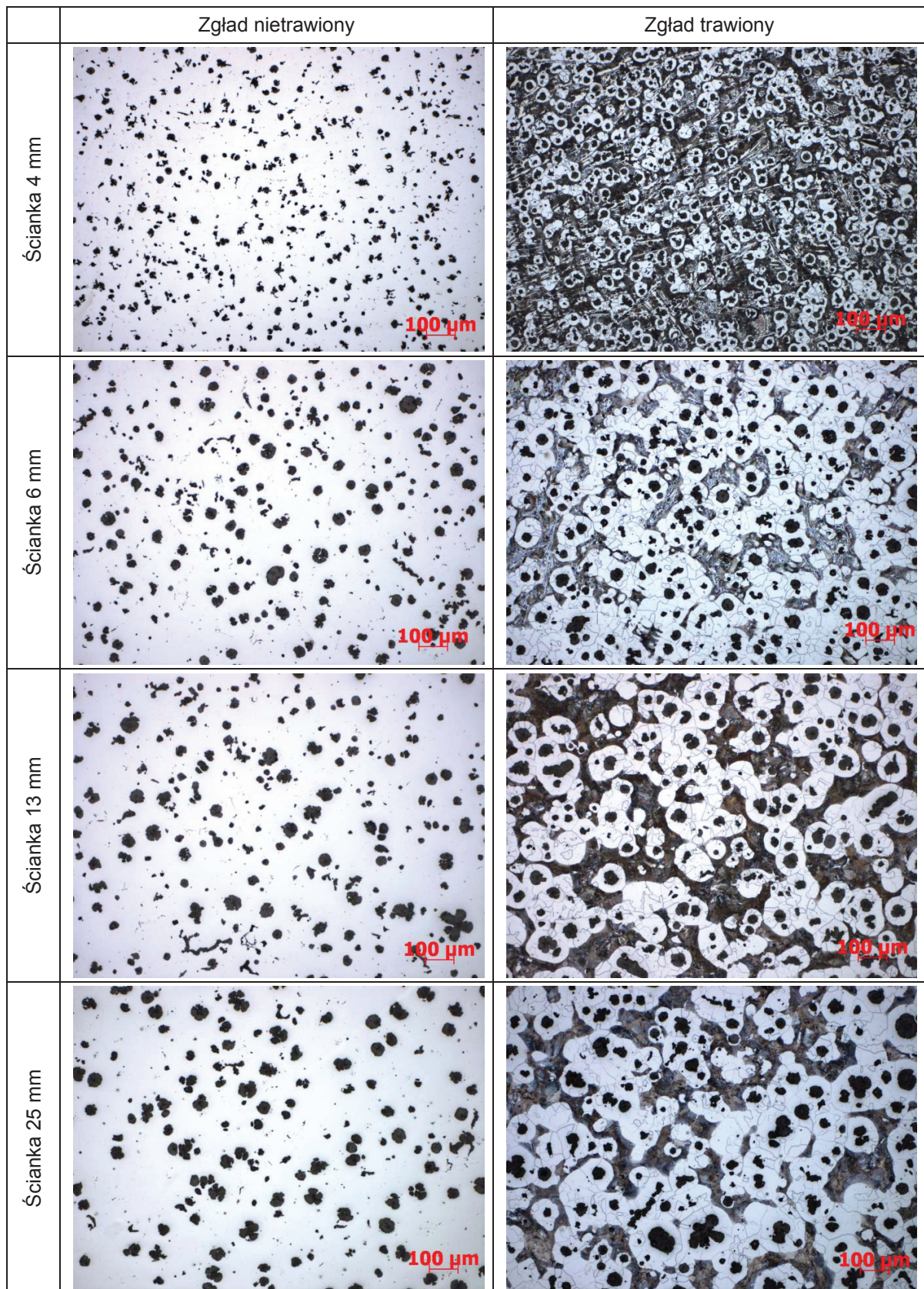
Lp. / Item	Oznaczenie próbki ¹⁾ Marking of the sample ¹⁾	Mikrostruktura grafitu Graphite microstructure	Mikrostruktura osnowy metalowej Metal matrix microstructure
1.	1/4	95%V7 + 5%III5	Pf1-P45-C25-Cw2000
2.	1/6	98%IA4 + 2%V5	Pf1-P6
3.	1/13	65%IA4 + 30%ID3 + 5%V5	Pf1-P20
4.	1/25	75%IA4 + 20%ID6 + 5%V6	Pf1-P20
5.	3/4	40%V6 + 50%VI7 + 10%III5	Pf1-P20-C10-Cw2000
6.	3/6	90%III5 + 10%VI7	Pf1-P6
7.	3/13	75%III4 + 10%V6 + 10%VI7 + 5%IB	Pf1-P6
8.	3/25	90%III4 + 10%V5	Pf1-P20
9.	4/4	40%VI7 + 60%V7	Pf1-P85-C25-Cw2000
10.	4/6	40%VI6 + 60%V6	Pf1-P20-C10-Cw2000
11.	4/13	98%V6 + 2% III5	Pf1-P20
12.	4/25	60%VI6 + 40%V5	Pf1-P20
13.	5/4	70%VI6 + 20%V5 + 10%III5	Pf1-P45-C40-Cw2000
14.	5/6	50%V6 + 50%III5	Pf1-P20-C10-Cw6000
15.	5/13	80%III5 + 20%V6	Pf1-P20
16.	5/25	90%III5 + 10%V6	Pf1-P20
17.	6/4	80%VI7 + 20%V6	Pf1-P6
18.	6/6	60%VI6 + 30%V6 + 10%III5	Pf1-P6
19.	6/13	80%V6 + 20%III5	Pf1-P20
20.	6/25	60%VI7 + 30%V6 + 10%III4	Pf1-P6
21.	14/4	95%VI7 + 5%V6	Pf1-P6
22.	14/6	80%VI7 + 20%V6	P0
23.	14/13	70%VI6 + 20%V6 + 10%III5	Pf1-P6
24.	14/25	85%VI6 + 10%V6 + 5%III5	P0
25.	15/4	90%VI7 + 10%V6	P0
26.	15/6	95%VI7 + 5%V6	P0
27.	15/13	60%VI7 + 40%V5	P0
28.	15/25	70%VI7 + 30%V5	P0
29.	16/4	90%VI7 + 10%V5	P0
30.	16/6	95%VI7 + 5%V5	P0
31.	16/13	85%VI6 + 10%V5 + 5% III5	Pf1-P6
32.	16/25	80%VI6 + 10%V6 + 10%III5	P0

¹⁾ Oznaczenie próbek: pierwszy człon oznacza numer wytopu, natomiast drugi podaje grubość ścianki, z której pobrano próbkę.
 / Marking of the sample: the first element defines the number of the cast and the second gives the thickness of the wall from which the sample was taken.



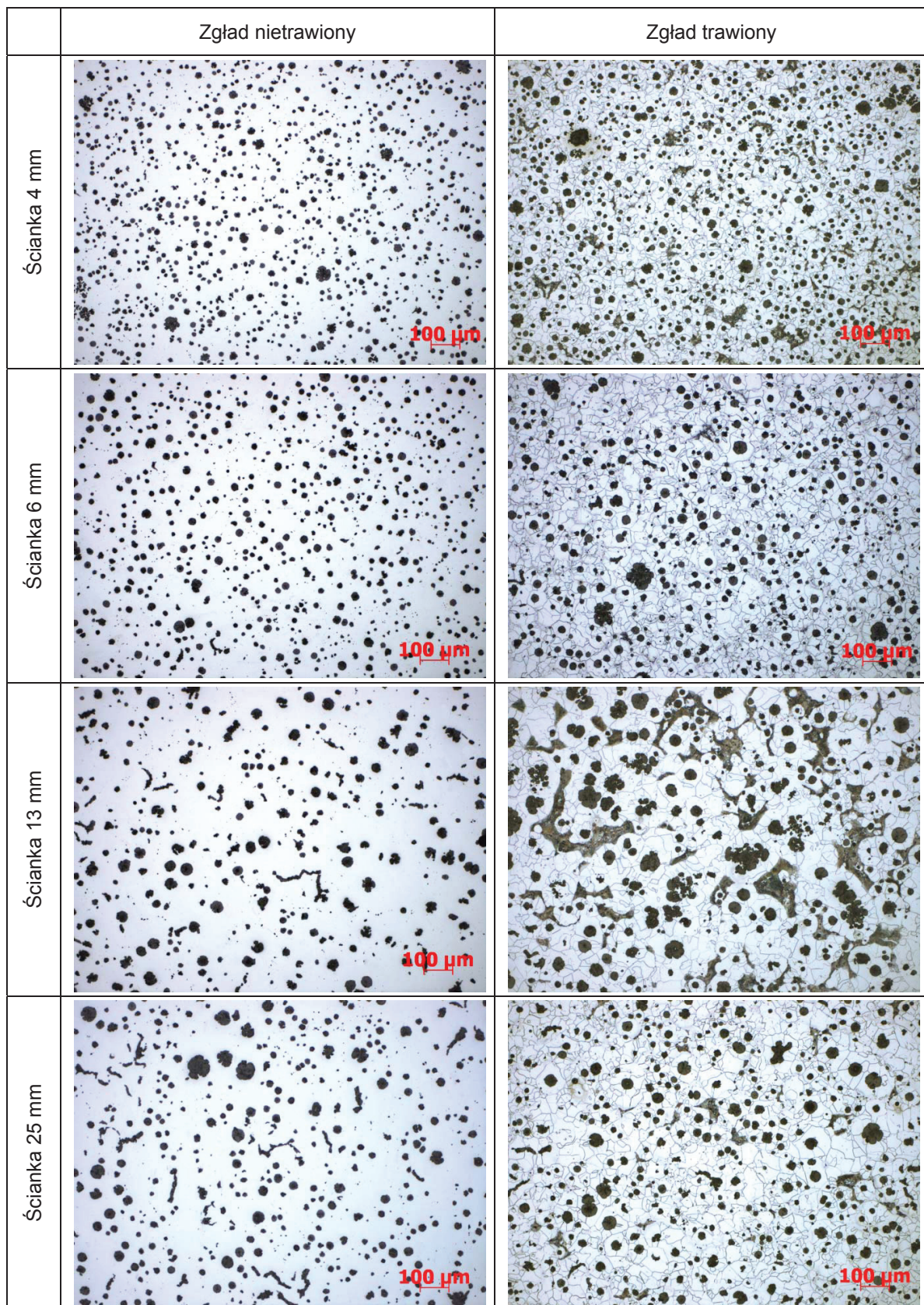
Rys. 6. Mikrostruktura żeliwa z wytopu 3 w ściankach o grubości od 4 do 25 mm

Fig. 6. Microstructure of cast iron from casting 3 in walls 4 to 25 mm thick



Rys. 7. Mikrostruktura żeliwa z wytopu 4 w ściankach o grubości od 4 do 25 mm

Fig. 7. Microstructure of cast iron from casting 4 in walls 4 to 25 mm thick



Rys. 8. Wytop 14; mikrostruktura żeliwa w ściankach o grubości od 4 do 25 mm

Fig. 8. Microstructure of cast iron from casting 14 in walls 4 to 25mm thick

krystalizacji żeliwa jest również zawartość gazów i pierwiastków rezydualnych, które nie są uwzględniane przy obliczaniu tego wskaźnika, a często w znacznym stopniu zakłócają przebieg krzepnięcia. Dla żeliwa sferoidalnego i wermikularnego istotne znaczenie mają parametry prowadzonych zabiegów, zmieniających stan fizykochemiczny ciekłego stopu.

W ramach prowadzonych wytopów doświadczalnych, zabiegi sferoidyzacji wykonywano wyłącznie w tyglu pieca indukcyjnego. Modyfikację prowadzono w tyglu pieca bezpośrednio po ustaniu efektów pirotechnicznych sferoidyzacji lub podczas spustu, dozując modyfikator na strugę metalu. Wyniki badań metalograficznych i wytrzymałościowych wskazują, że ta druga metoda zapewnia uzyskanie jednorodnej ferrytycznej struktury, brak śladów wydzielenia cementytu nawet w najcieńszych ściankach oraz wysokie i stabilne właściwości wytrzymałościowe i wydłużenie. Najbardziej stabilnym działaniem wykazał się modyfikator z zawartością baru; niezależnie od sposobu wprowadzenia uzyskano najwyższą plastyczność. Pozostałe modyfikatory dawały znacznie zróżnicowane wyniki. W zakresie struktury czy skłonności do tworzenia wad typu skurczowego, nie stwierdzono wpływu rodzaju zastosowanego sferoidyzatora.

Dla odlewania wlewków rozetowych, celowo dobrano wlew o stosunkowo niewielkim przekroju, tak aby krzepł wcześniej niż ścianka na której został osadzony i nie zasilał odlewu podczas krzepnięcia. Z postaci i wielkości powstałej jamy skurczowej można wywnioskować o skłonności tworzywa do tworzenia tego typu wad. Obserwacja, przekrojów wlewków rozetowych wykonanych przez ściankę o grubości 50 mm, będącą centrum ciepłym tych odlewów, wykazała zależność wielkości jamy skurczowej od postaci grafitu. W przypadku żeliwa z grafitem płatkowym (1, 2), nie stwierdzono żadnych jam skurczowych a jedynie niewielkie obciążenia bezpośrednio przy wlewie. Przy strukturze wermikularnej (żeliwo 3 i 5) wystąpiły stosunkowo niewielkie pustki pochodzenia skurczowo-gazowego. W pozostałych przypadkach ujawniono pustki znacznych wielkości usytuowane nie tylko bezpośrednio pod wlewem, lecz również w środkowych rejonach ścianki 50 mm (4, 6, 12, 14, 16), dla wytopów żeliwa o szerokim zakresie wskaźnika CE – od 4,15 do 4,48. Położenie i wielkość jamy skurczowej w tych odlewach wskazują na konieczność zapewnienia dobrego zasilania odlewów i zapewnienie krzepnięcia eutektycznego.

Proces metalurgiczny otrzymywania żeliwa w ramach realizacji wytopów doświadczalnych był prowadzony w stałej temperaturze – 1420°C. Temperaturę zalewania określono w przybliżeniu na 1340°C. Dokonując obserwacji powierzchni surowej odlewów rozetowych, o zróżnicowanej grubości ścianek, stwierdzono we wszystkich przypadkach, w najcieńszej ściance, w dolnych rejonach gdzie jej grubość wynosi 2,5 mm, występowanie wad ciągliwości typu niedolew,

iron is also the content of elements and residual gases which are not taken into account when calculating this index, but often significantly interfere with the coagulation process. The parameters of treatments changing the physical and chemical status of the liquid alloy are significant for ductile cast iron and vermicular iron.

Within the conducted experimental castings the spheroidization was carried out only in the crucible of an induction furnace. Modification was carried out in the crucible of the furnace immediately after the disappearance of pyrotechnic effects of spheroidization or during pouring, dosing the modifier on the stream of metal. The results of metallographic and tensile tests show that the latter method provides a homogeneous ferritic structure, no traces of precipitates of cementite even in the thinnest wall and high and stable strength and elongation. It turned out that the most stable effect was that of the modifier with barium content; irrespective of the method of introduction the highest plasticity was obtained. The other modifiers gave significantly varied results. In terms of structure or tendency to create shrinkage defects, there was no influence of the type of used spheroidising component.

For casting the rosette ingots a gate of a relatively small cross-section was deliberately chosen, so that it solidified earlier than the wall on which it was deposited and not supplied the casting during solidification. From the form and size of the obtained shrinkage cavity the tendency of the material to form such defects can be inferred. The observation of the sections of rosette ingots produced through a 50-mm thick wall being the hot spot of those castings, showed the dependence of the size shrinkage cavity from the form of graphite. In the case of iron with scale graphite (1, 2) no shrinkage cavities were found but only small shrinkage depressions close to the ingot. In the case of vermicular structure (cast iron 3 and 5) there were relatively small shrinkage and gas voids.

In other cases voids of significant size were found not only immediately under the ingot but also in the middle part of the 50-mm thick wall (4, 6, 12, 14, 16), for cast iron characterised by a wide range of CE index – from 4.15 to 4.48. The localisation and size of the shrinkage cavity point to the need to provide good supply for the castings and to provide eutectic solidification.

The metallurgic process of producing cast iron within the production of the experimental castings was carried out in constant temperature – 1420°C. The pouring temperature was set to about 1340°C. During observation of the raw surface of rosette castings of varied wall thickness in all cases it was found that in the thinnest wall, in the bottom area where its thickness is 2.5 mm, there were defects of material discontinuity such as folds, unwelds and short shots. Such defects occur in the case of too low pouring temperature on faulty construction of the gating system. In the case of the present research it was undoubtedly

fałda, niespaw. Tego typu wady występują przy zbyt niskiej temperaturze zalewania lub złej konstrukcji układu wlewowego. W przypadku obecnych badań była to z pewnością zbyt niska temperatura. W warunkach przemysłowych, przy znacznie większych porcjach metalu poddawanego obróbce i zalewanych z kadzi o pojemności co najmniej 500 kg, nie ma problemu z utrzymaniem wyższej temperatury. Dodatkowo należy zauważyć, że najcieńsze odlewy czasz kul, planowane do wykonania, posiadają grubość 4,2 mm. W ściance o tej grubości w żadnym doświadczalnym odlewie nie stwierdzono wyżej wymienionych wad.

W ramach realizacji badań, oceniono zmiany struktury żeliwa w ściankach o grubości 4, 6, 13 i 25 mm wlewka rozetowego, dla wybranych wytopów doświadczalnych oraz określono właściwości wytrzymałościowe we wlewkach o grubości 25 mm i 12,5 mm.

Wyniki badań metalograficznych ujawniły, że dla wszystkich wytopów, w ściance o grubości 4 mm uzyskano grafit sferoidalny. Ze wzrostem grubości ścianki, w zależności od końcowej zawartości magnezu, postać grafitu ulegała zmianie w grafit płatkowy (żeliwo 1), wermikularny (żeliwo 3 i 5) lub pozostaje sferoidalnym (dla pozostałych). W przypadku osnowy metalicznej stwierdzono w najcieńszych ściankach nieco większy udział perlitu niż w grubszych. W żeliwie modyfikowanym w tyglu pieca (1, 3, 4, 5), w ściankach o grubości 4 mm, w strukturze stwierdzono znaczne ilości cementytu. W dwu przypadkach pewne jego ilości były również obecne w ściance o grubości 6 mm (4 i 5). W przypadku wytopów modyfikowanych „na strugę”, nawet w ściankach o grubości 4 mm nie stwierdzono śladów cementytu i równocześnie ilość perlitu była bliska zeru.

Analiza mikrostruktury żeliwa w ściankach odlewu o zróżnicowanej grubości wykazała, że żeliwo z niską zawartością magnezu (poniżej 0,030% wag.), jest bardzo czułe na szybkość krzepnięcia – w ściance o grubości 4 mm występował grafit sferoidalny i duża ilość perlitu. Przy wzroście grubości ścianki, już od 6 mm, pojawiał się grafit płatkowy (żeliwo 1) lub wermikularny (żeliwo 3 i 5), a ilość perlitu szybko spadała (tab. 4 i rys. 6). W przypadku wyższych zawartości magnezu, gdy grafit występował w przeważającej ilości jako sferoidalny, żeliwo wykazywało mniejszą czułość na grubość ścianki; już w ściankach o grubości 4 mm było go maksymalnie kilkanaście procent. Występujący w najcieńszych ściankach cementyt, znacznie obniżający plastyczność stopu, okazał się w mniejszym stopniu zależny od wartości CE (w granicach występujących w wytopach doświadczalnych), a bardziej od parametrów zabiegu modyfikacji.

Badania na rozciąganie próbek wykonanych z wlewków o grubości 12,5 mm, wykazały wyższe wartości wytrzymałości R_m i $R_{p0,2}$ niż w przypadku wlewków o grubości 25 mm, przy nieco niższym

the very low temperature. In industrial conditions with significantly larger portions of metal being treated and poured from the ladle of at least 500 kg volume, there is no problem with maintaining higher temperature. Additionally it should be noted that the thinnest castings of the bowls of the balls, planned for production, are 4.2 mm thick. In a wall of this thickness in any experimental casting there was no such defects found.

Within the scope of studies changes of the structure of cast iron in 4, 6, 13 and 25 mm thick walls of a rosette ingot were evaluated for the chosen experimental castings and tensile properties of 25 and 12.5 mm ingots were determined.

The results of the metallographic studies revealed that for all the castings in 4 mm walls there was spheroidal graphite. With the increase in wall thickness, depending from the final content of magnesium, the form of graphite changed into scale graphite (cast iron 1), vermicular (cast iron 3 and 5) or remained spheroidal (the rest). In the case of metal matrix in the thinnest walls the proportion of perlite was slightly higher than in thicker. In the cast iron modified in the crucible of the furnace (1, 3, 4, 5), in the 4-mm thick walls significant quantities of cementite were found. In two cases some quantity of it was also present in a wall 6 mm thick (4 and 5). In the case of the castings modified to the stream even in the 4-mm thick walls there were no traces of cementite and at the same time the quantity of perlite was close to zero.

The analysis of the microstructure of cast iron in casting walls of varied thickness showed that cast iron with low magnesium content (below 0,030 wt. %) is very sensitive to coagulation rate – in a 4-mm thick wall there was spheroidal graphite and a large amount of perlite. When thickness of walls increased, already from the thickness of 6 mm scale graphite (cast iron 1) or vermicular (cast iron 3 and 5) appeared and the amount of perlite dropped quickly (Table 4 and Fig. 6). In the case of higher contents of magnesium, where graphite was mostly spheroidal, the cast iron showed less sensitivity to thickness of walls; in 4-mm thick walls there was already maximum of several percent of it. The cementite present in the thinnest walls, significantly lowering the plasticity of the alloy, turned out to be less dependant from the value of CE (occurring within the experimental casts) and more from the parameters of the modification treatment.

Tensile tests of samples produced from the 12.5 mm thick ingots showed lower values of resistance R_m and $R_{p0,2}$ than in the case of 25 mm ingots at slightly smaller elongation. It can be assumed with a high degree of probability that the resistance of cast iron in a 4.2-mm wall in the designed bowl for the smallest valve DN125 will be also higher than the one estimated for calculations according to the standard for cast iron EN-GJS-400-15 which will eliminate the danger of deformation or damage of bowls during vulcanisation.

wydłużeniu. Można założyć z dużą dozą prawdopodobieństwa, że wytrzymałość żeliwa w ściance 4,2 mm, w projektowanej czaszy do najmniejszego zaworu DN125, będzie również większa niż przyjęta do obliczeń wg normy dla żeliwa EN-GJS-400-15, co wyeliminuje zagrożenie deformacji lub uszkodzenia czasz podczas prowadzenia zabiegu wulkanizacji.

Zastosowane modyfikatory, należące do grupy złożonych o bardzo silnym działaniu, wykazały podobny wpływ zarówno na strukturę, jak też skłonność do tworzenia jamy skurczowej. Jedynie niewielki ujemny efekt zaobserwowano przy modyfikacji zawierającym stront, polegający na pojawieniu się pewnej ilości grafitu o zdegradowanej postaci – tzw. grafitu eksplodowanego (żeliwo 15). Jednak nie spowodował on zauważalnego spadku właściwości wytrzymałościowych tego żeliwa. W warunkach przemysłowych najczęściej stosuje się zaprawy sferoidyzujące z zawartością metali ziem rzadkich (misch-metalu), w skład którego wchodzi cer, który posiada właściwości neutralizacji szkodliwego wpływu niektórych pierwiastków rezydualnych. Zastosowanie takiej zaprawy powinno wyeliminować problemy z degradacją postaci grafitu.

Wnioski

W oparciu o uzyskane wyniki badań można sformułować następujące wnioski:

1. W zakresie objętym badaniami, nie stwierdzono znaczącego wpływu lantanu na właściwości odlewnicze, strukturę i wytrzymałość tworzywa.
2. Żeliwo o zbyt niskiej zawartości magnezu jest bardzo czułe na grubość ścianki, co objawia się gwałtownym zanikiem grafitu sferoidalnego przy zwiększeniu grubości ścianki odlewu.
3. Istnieje wpływ sposobu modyfikacji na strukturę żeliwa, w tym na postać grafitu, udział perlitu w osnowie i obecność cementytu w cienkich ściankach.
4. Dla uniknięcia zabeleń w najcieńszych ściankach odlewu, należy prowadzić modyfikację dwustopniową: właściwą, w kadzi po zabiegu sferoidyzacji modyfikatorem o przedłużonym działaniu (z zawartością baru) i modyfikację wtórną, na strugę metalu zalewanego do formy.
5. Dla uniknięcia wad skurczowych i nieciągłości materiału w cienkościennych odlewach, niezbędne jest zapewnienie eutektycznego składu chemicznego, właściwej konstrukcji układu wlewowego i odpowiednio wysokiej temperatury zalewania.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach projektu celowego nr ROW-III-239/2012: Opracowanie i wdrożenie

The used modifiers, belonging to the group of complex modifiers of very strong impact, showed a similar influence both on the structure and on its tendency to form shrinkage cavity. Only a slight negative effect was observed in the case of a modifier containing strontium i.e. some amount of a degraded form of graphite appeared – so called exploded graphite (cast iron 15). However, it did not cause any visible decrease of tensile properties of the cast iron. In industry, most often used are spheroidising mortars with the content of rare earth metals (misch metal) which contains cerium which is able to neutralise the dangerous impact of some residual elements. The use of such a mortar should eliminate the problems of degrading the form of graphite.

Conclusions

Based on the obtained results, the following conclusions can be drawn:

1. Within the scope of the study, there was no significant effect of lanthanum on the properties of the casting properties, structure and strength of the material.
2. Cast iron with too low magnesium content is very sensitive to thickness of walls, which results in rapid disappearance of the spheroidal graphite with an increase of the wall thickness.
3. There is an influence of the method of modification on the structure of cast iron including the influence on the form of graphite, the proportion of perlite in the matrix and the presence of cementite in thin walls.
4. To avoid hard spots in the thinnest walls of the cast the modification should be carried out in two steps: the primary modification in the ladle after spheroidization with a modifier of prolonged function (containing barium) and the secondary modification, on the metal stream poured to a mould.
5. To avoid shrinkage defects and material discontinuity in thin-walled castings it is necessary to provide eutectic chemical composition, the right construction of the gating system and sufficient temperature of pouring.

Acknowledgments

The study was performed in the target project no ROW-III-239/2012: Development and implementation

nowej konstrukcji węzła uszczelniająco-zwrotnego typoszeregu żeliwnych zaworów zwrotnych, spełniającego wymagania normy PN-EN 1074-3: 2002 (zlec. 2203/03).

of the new structure of the sealing and reflux node in the range of cast iron reflux valves that meets the requirements of PN-EN 1074-3:2002" standard.

Literatura/References

1. Bockus S., Venckunas A., Zaldarys G. (2008). Relation between Section Thickness, Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Iron Castings. *Materials Science*, 14(2), 1392–1420.
2. Fallon M.J. (2004). The Structures and tensile properties of irons containing mixtures of compacted and spheroidal graphite, determined from step plates. *Foundry Trade Journal*, 178(3613), 165–168.
3. Huerta E., Popovski V. (2005). A study of Hold Time, Fade Effects and Microstructure in Ductile Iron. *Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference*, Sept. 29–30, 2005, Schaumburg, Illinois, 43–55.
4. Sillen R.V. (2007). Production of ductile iron casting without feeders. *Foundry Trade Journal*, 181(3644), 147–150.
5. Zhu P., Smith R.W. (1995). Thermal Analysis of Nodular Graphite Cast Iron. *AFS Transactions*, 103, 95–52, 601–609.
6. Vauchert A., Jacquet P., Rossi F., Lagardette P. (2009). *Optimizing the inoculation of a ductile iron using thermal analysis*. International PhD Foundry Conference, 3rd June 2009, Brno University of Technology, Czech Foundrymen Society – CFS, 1–9.
7. Kanno T. (2008). Effect of pouring temperature, composition, mould strength and metal flow resistance on shrinkage cavities in spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(1–4), 2–6.
8. Siclari R., Margaria T., Berthelet E., Fourmann J. (2003). *Micro-shrinkage in Ductile Iron / Mechanism & Solution*. 3rd Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron, October 20–23, 2003, Hilton Head, South Carolina.
9. Skaland T. (2004). A new method for chill and shrinkage control in ladle treated ductile iron. *Casting Plant + Technology International*, 20(2), 12–25.
10. Pirowski Z., Olszyński J. (2003). *Sprawozdanie z pracy statutowej pt.: „Wstępne badania przydatności nowych tworzyw odlewniczych na elementy maszyn rolniczych”*. Kraków: Instytut Odlewnictwa (zlec. 2053/00).