

Rozbory vzorků odebraných z kanonů z 18. a počátku 19.
století

Materiálové analýze byl podroben soubor sedmi vzorků odebraných z kanonů vyrobených v 18. a počátkem 19. století. Vzorky byly odsekány z odlitků v místech, kde to nebylo na újmu vzhledu odlitku a odebraná množství se pohybovala řádově kolem 1 gramu. Pro snazší orientaci byly odebrané vzorky označeny pořadovými čísly takto:

| <u>číslo vzorku</u> | <u>původ (dřívější označení)</u> |
|---------------------|--|
| 1 | 1795, z hlavně F, Špilberk |
| 2 | Kanon 1795, XXXI zpod čepu, Špilberk |
| 3 | Kanon 27.0.12, Špilberk |
| 4 | Velký kus, ozn. +, odsekáno z ulomené části čepu |
| 5 | Litinová roura (dvůr TM), malá roura z níž je kus v Josefově |
| 6 | Vzorek většího kusu z Měnínské brány (podobný slavkovským) |
| 7 | Slavkov, lx z výztuhy jádra (větší kus), lx z bočního čepu (menší kus), analyzován menší kus |

Metodika analýz

Z odebraných vzorků byly nejprve zhotoveny metalografické výbrusy a to tak, že jednotlivé úlomky byly zalisovány za tepla do speciální elektricky vodivé hmoty (grafit, železné piliny, pojivo) v zařízení Prontopres a v této hmotě byly vybroušeny za mokra na brusných metalografických papírech a poté vyleštěny na diamantových pastách.

Tvar grafitu byl sledován a hodnocen na nenaleptaných vzorcích. K vyvolání struktury bylo použito 3 % nitalu (tj. roztoku HNO_3 v ethanolu). K hodnocení sloužil metalografický mikroskop Zeiss - Neophot II.

Po metalografické analýze byly vzorky přeštěněny na diamant-

tové pastě a použity k mikroanalýze na energiově disperzním rtg. mikroanalyzátoru. Touto metodou byly analyzovány tyto prvky: Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Ti, Al a Fe. Pracovalo se s rastující svazkem na ploše 1 mm^2 , s dobou expozice 200 s a u každého vzorku byla analyzována dvě místa. Použité zařízení Tracor ve spojení s elektronovým rastrovacím mikroskopem JSM-U3 pracuje při použití programu SSQ s citlivostí 1, při urychlovacím napětí 25 kV a uvedených podmínkách měření s těmito mezemi detekovatelnosti: 0,030 hmotnostních % pro Al a Si a pro zbývající prvky s hodnotou 0,020 hmotn. %.

Po mikroanalýze byla na vzorcích změřena tvrdost podle Brinella kuličkou o průměru 2,5 mm za podmínek, které určuje norma ČSN 42 0371. U každého vzorku byla tvrdost změřena ve třech různých místech. Použit byl tvrdoměr HPO 20.

Výsledky a jejich zhodnocení

Z metalografické charakteristiky grafitu a struktur uspořádané v tab. I je patrné, že ve všech případech jde o litinové výrobky - odlitky ze surového železa, či jak se dříve hovořilo - z litiny I. tavení. Ve strukturách nebyl nalezen jiný tvar grafitu než lupínkový (obr. 1 až 14). Že jde o litinové výrobky potvrzují také výsledky mikroanalýzy a zkoušek tvrdosti uvedené v tab. I.

Je pozoruhodné, že odlitky č. 1, 2 a 7 jsou charakterizovány velmi nízkým obsahem fosforu. Jak plyne z tab. II, je obsah fosforu v těchto odlitcích v průměru nanejvýš 0,10 %. Dá se usoudit, že k výrobě těchto odlitků bylo použito ve vsázce železných rud s velmi nízkým obsahem fosforu.

Odlitky č. 3, 5 a 6 mají obsah fosforu v rozmezí 0,31 až 0,42 %, což je běžný obsah v komerčních litinách současné provenience. Z celého souboru se vyděluje odlitek č. 4, který vysokým obsahem 2,54 % fosforu ukazuje na to, že litina mohla být záměrně druhována pro složité, umělecké odlitky, u kterých se klade požadavek vysoké zabíhavosti kovu na přední místo.

Poněvadž většina železných rud na území Čech a Moravy je bohatá na fosfor, např. nučická ruda má 0,95 % P /1/, limonity a krevele Moravského krasu jsou také provázeny zvýšenou pří-

mění fosforu, je pravděpodobné, že odlitky č. 1, 2 a 7 s velmi nízkým obsahem fosforu nejsou tuzemského původu.

Metalografická analýza (tab. I) a změřené hodnoty tvrdosti ukazují dále na to, že odlitky č. 4, 5, 6 a 7 chladly (alespoň v povrchové vrstvě z níž byly odebrány vzorky) velmi rychle, takže ve struktuře zůstal zachován vysoký podíl volného eutektického cementitu. Podíl této fáze je nejvyšší v odlitcích č. 6 a 7 (cca 75 %), dále v odlitku č. 4 (cca 50 %) a také v odlitku č. 5 se pohybuje kolem 25 %. Odlitky s touto strukturou měly sice vysokou tvrdost i pevnost v tahu, podle tab. II se tvrdost pohybovala v rozmezí 208 až 293 HB, avšak byly také neobyčejně křehké. Je však velmi pravděpodobné, že tato struktura je v těchto odlitcích příznačná pouze pro povrchové vrstvy.

Pozornosti si dále zaslouží odlitky č. 5 a 6 a to pro vysoký obsah chromu a niklu (0,86 % Cr a 0,41 % Ni v odlitku č. 5 a 0,30 % Ni v odlitku č. 6 - viz tab. II). Tak vysoké přísady prvku se dnes pokládají za legovací a je proto velmi pravděpodobné, že při druhování litinové vsázky mohly být oba prvky, zvláště u odlitku č. 5, přisazeny s určitým záměrem. Chrom stabilizuje cementit a nikl zlepšuje prokalitelnost a také houževnatost perlitu a bainitu. Obdobně je překvapující vysoký obsah manganu v odlitku č. 4 (1,77 %). Tento prvek vyniká schopností vázat na sebe síru, stabilizuje cementit a zlepšuje houževnatost feritu.

V odlitcích č. 1, 2, 3 a 5 je zarážející poměrně vysoký obsah síry 0,070 až 0,115 %, který naznačuje, že mohlo být jako paliva ve vysoké peci použito již černého uhlí nebo koksu a nemusí tedy jít o dřevouhelnou šedou litinu.

V tab. II je dále uveden stupeň eutektičnosti Sc, pevnost v tahu R_m a obsah uhlíku. Tyto charakteristiky byly vypočteny z korelačních vztahů uvedených v poznámce u tab. II, platných pro šedě tuhnoucí - grafitické litiny. Tento požadavek není u vzorků odebraných z odlitků č. 4 až 7 splněn, takže zde mají uvedené charakteristiky pouze informativní, formálně-statistický význam. Vzorky z odlitků č. 1 a 2 byly zase natolik malé, že nemohla být tvrdost změřena zatížením ve shodě se směrnici v citované ČSN 42 0371. Pouze u odlitku č. 3 jsou splněny předpoklady pro platnost zmíněných korelačních vztahů. V tomto

případě jde o mírně nadeutektickou šedou litinu ($Sc = 1,16$) s pevností v tahu kolem 109 MPa. Tato litina odpovídá podle současných ČSN značce 42 2410, tj. litině o nejnižší zaručené pevnosti v tahu 100 MPa.

Závěr

Rozbory vzorků odsekaných z kanonů z konce 18. a začátku 19. století, při nichž byla použita světelná mikroskopie, energiově dispersní rtg. spektrální mikroanalýza a zkoušky tvrdosti, poskytly tyto hlavní informace:

1. Ve všech případech běží o odlitky z litin s lupínkovým grafitem. Prvé tři odlitky (č. 1 až 3) byly odlity ze šedé litiny, zbývající odlitky (č. 4 až 7) mají smíšenou grafiticko-cementitickou strukturu.
2. Žádný z odlitků nebyl podroben tepelnému zpracování po odlití, avšak struktura odlitků č. 1 až 3 nevylučuje možnost, že tyto odlitky mohly být namáhány tepelnými rázy. Svědčí o tom zvýšený podíl sferoidizovaného perlitu.
3. Podle obsahu fosforu je možno odlitky rozdělit do tří skupin. První skupinu tvoří odlitky č. 1, 2 a 7, které mají nejnižší obsah fosforu (v průměru nanejvýš 0,10 %). Druhou skupinu tvoří odlitky č. 3, 5 a 6, u nichž se obsah fosforu pohybuje v rozmezí 0,31 až 0,42 %. Do třetí skupiny náleží jediný odliček - č. 4, který má 2,54 % fosforu.
4. Poněvadž se hmotnost odebraných vzorků pohybovala u každého odlitku řádově v jednotkách gramů a vzorky byly odebrány z povrchu odlitků, je zapotřebí při práci s těmito výsledky zvážit možnou strukturní a chemickou heterogenitu odlitků. Povrchové vrstvy popřípadě tenčí části odlitku mohou mít zákalku, zatímco v tlustších částech odlitků může být již struktura příznačná pro šedě tuhnoucí litiny.

Literatura

- 1/ Quadrat, O.: Základy metalurgie železa. SNTL, Praha, 1983, s. 29

Tab. I Metalografická charakteristika

| Pořadové číslo | Hodnocení grafitu - tvar - rozložení - velikost / μm /ČSN 420 461/ | Hodnocení struktury | Obr. |
|----------------|---|---|---------|
| 1 | - lupínkový - mezidendritický neusměrněné a různocovitě - 15 až 120, /ID 5/7 a IB 5/7/ | převážně feritická s malým podílem lamelárního a místy globulárního velmi jemného perlitu | 1 a 2 |
| 2 | - lupínkový - smíšené a různocovitě - 16 až 180, /IC 4/7 a IB 4/7/ | převážně feritická s malým podílem lamelárního a místy globulárního perlitu | 3 a 4 |
| 3 | - lupínkový - smíšené a různocovitě - 24 až 160, /IC 4/7 a IB 4/7/ | perlitiko-feritická s převážně lamelárním, místy sferoidizovaným velmi jemným perlitem, steadit tvoří jednotlivé útvary | 5 a 6 |
| 4 | - lupínkový - různocovitě - 100 až 280, /IB 3/5/ | perlitiko-feritická s převážně lamelárním, pouze místy sferoidizovaným velmi jemným perlitem a s velkým podílem (50%) eutektického cementitu a steaditu | 7 a 8 |
| 5 | - lupínkový - různocovitě - 32 až 160, /IB 4/6/ | perlitická, přecházející až k hornímu bainitu se značným podílem (25 %) eutektického cementitu, steadit je v jednotlivých útvarech | 9 a 10 |
| 6 | - lupínkový - různocovitě a dendritický neusměrněné - 12 až 32, /IB 6/8, ID 6/8/ | perlitická, přecházející až k hornímu bainitu, s vysokým podílem mezi dendriticky usměrněně orientovaného eutektického cementitu (75 %) a steaditu | 11 a 12 |
| 7 | - lupínkový - mezidendritický neusměrněné a různocovitě - 16 až 40, /ID 6/7, IB 6/8/ | perlitická, přecházející až k hornímu bainitu, s vysokým podílem mezidendriticky usměrněně orientovaného eutektického cementitu (75 %) a steaditu | 13 a 14 |

Tab. II Výsledky analýz vzorků litin

| Označení vzorku | Chemické složení v hmotnostních % | | | | | | | | | | Tvrdost $\frac{HB}{x}$ s_x | Pevnost v tahu (R_m) / MPa / | Stupeň eutaktič- nosti (Sc) |
|--------------------|-----------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------------------------------------|---|--------------------------------------|
| | (C) | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Ti | Al | | | | |
| 1 | (4,56) | 0,42 | 1,39 | 0,04 | 0,085 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,015 | 121* | ± 8 | (92,7) | (1,199) |
| 2 | (5,10) | 0,41 | 1,34 | 0,07 | 0,115 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,000 | 86* | ± 24 | (49,3) | (1,339) |
| 3 | (4,42) | 0,56 | 1,02 | 0,32 | 0,070 | 0,02 | 0,02 | 0,18 | 0,080 | 132 | ± 10 | (108,9) | (1,155) |
| 4 | (2,62) | 1,77 | 1,32 | 2,54 | 0,000 | 0,02 | 0,04 | 0,11 | 0,055 | 208 | ± 36 | (252,6) | (0,853) |
| 5 | (2,56) | 0,47 | 1,29 | 0,42 | 0,110 | 0,86 | 0,41 | 0,15 | 0,000 | 249 | ± 24 | (352,3) | (0,689) |
| 6 | (1,97) | 0,46 | 1,03 | 0,31 | 0,045 | 0,01 | 0,30 | 0,00 | 0,140 | 293 | ± 35 | (476,0) | (0,514) |
| 7 | (2,19) | 0,10 | 0,99 | 0,10 | 0,045 | 0,02 | 0,03 | 0,00 | 0,000 | 281 | ± 30 | (440,6) | (0,562) |

Pozn.: * HB 2,5/62,5/15, zbytek HB 2,5/187,5/15

HB = 422 - 251 Sc (DeSy)

Sc = C/{4,23 - 0,3 (Si + P)}

R_m = 0,013 HB_{1,85}

údaje v závorkách () jsou informativní