Universitatea
Transilvania
din Brașov

ȘCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ

Facultatea: Știința și Ingineria Materialelor

Ing. Alonso Molledo GORKA

Germinarea și creșterea grafitului în fonte

Nucleation and Growth of Graphite in Cast Iron

REZUMAT/ABSTRACT

Conducător științific

Prof. Dr. ing. Aurel CRIȘAN

BRAȘOV, 2019

Universitatea Transilvania din Brașov

D-lui (D-nei) .....

COMPONENȚA

Comisiei de doctorat

Numită prin ordinul Rectorului Universității Transilvania din Braşov

Nr. 9952 din 04.07.2019

PREŞEDINTE:	Prof. Dr. Ing. Machedon Pisu Teodor Universitatea Transilvania din Braşov
CONDUCĂTOR ŞTIINŢŢIFIC:	Prof. Dr. Ing. Crișan Aurel Universitatea Transilvania din Braşov
REFERENŢŢI:	Prof. Dr. Ing. Ștefănescu Doru The Ohio State University- USA Prof. Dr. Ing. Ripoșan Iulian Universitatea Politehnica Bucuresti Prof. Dr. Ing. Chișamera Mihai Universitatea Politehnica Bucuresti

Data, ora şi locul susținerii publice a tezei de doctorat: 26.09.2019, ora 11,00, sala W III 4.

Eventualele aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării vor fi transmise electronic, în timp util, pe adresa galonso@azterlan.es

Totodată, vă invităm să luați parte la şedința publică de susținere a tezei de doctorat.

Vă mulțumim.

CUPRINS

1. INTRODUCERE **1**

2. PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE SOLIDIFICĂRII FONTEI **4**

2.1. PROCESUL DE GERMINARE 4

2.1.1. CONDIȚII PENTRU CRISTALIZAREA GRAFITULUI 4

2.2. GERMINAREA GRAFITULUI 7

2.2.1. GERMINAREA GRAFITULUI LAMELAR 7

2.2.2. GERMINAREA GRAFITULUI COMPACTIZAT 8

2.2.3. GERMINAREA GRAFITULUI SFEROIDAL 8

2.3. CREȘTEREA GRAFITULUI 10

2.3.1. SOLIDIFICAREA GRAFITULUI LAMELAR (LG) 11

2.3.2. SOLIDIFICAREA GRAFITULUI COMPACTIZAT (CG) 11

2.3.3. SOLIDIFICAREA GRAFITULUI SFEROIDAL (SG) 12

3. OBIECTIVE **14**

4. CONTRIBUȚIE TEORETICĂ **15**

4.1. DIAGRAMELE ELLINGHAM 15

4.2. CALCULELE ABATERILOR 18

4.2.1. CALCULAREA ABATERILOR PENTRU GRAFIT/TIC 18

4.2.2. CALCULAREA ABATERILOR PENTRU GRAFIT/TIN 18

4.2.3. CALCULAREA ABATERII PENTRU NITRURILE DE GRAFIT/(MG-SI-AL) 19

5. METODOLOGIA DE CERCETARE **21**

5.1. STRATEGIA EXPERIMENTALĂ 21

5.2. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT LAMELAR 22

5.2.1. INFLUENȚA ADĂUGĂRII DE SULF 28

5.2.2. INFLUENȚA ADAOSULUI DE TITAN 29

5.2.3. INFLUENȚA NUCLEELOR ASUPRA CREȘTERII GRAFITULUI 30

5.3. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT „TADPOLE“ 30

5.4. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT COMPACTIZAT 33

5.4.1. EFECTUL ADAOSULUI DE TITAN ÎN METALUL DE BAZĂ 37

5.4.2. EFECTUL PROCESULUI DE INOCULARE 40

5.4.2.1. INOCULANTUL Ce 41

5.4.2.2. INOCULANTUL ZrMn 41

5.4.3. EFECTUL TIMPULUI DE RĂCIRE RAPIDĂ 42

5.4.4. INFLUENȚA NUCLEELOR ÎN CREȘTEREA GRAFITULUI 42

5.5. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT SFEROIDAL 43

5.5.1. EFECTUL ADAOSULUI DE TITAN ÎN METALUL DE BAZĂ 47

5.5.2. EFECTUL PROCESULUI DE INOCULARE 52

5.5.2.1. INOCULANTUL Ti 52

5.5.2.2. INOCULANTUL Ba 52

5.5.2.3. INOCULANTUL Ce 52

5.5.2.4. INOCULANTUL ZrMn 53

5.5.3. EFECTUL TIMPULUI DE RĂCIRE RAPIDĂ 53

5.5.4. INFLUENȚA NUCLEELOR ÎN CREȘTEREA GRAFITULUI 54

6. CONCLUZII FINALE **56**

7. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE **58**

8. BIBLIOGRAFIE **63**

CONTENT

1. INTRODUCTION 1

2. FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION OF CAST IRON 4

2.1. PROCESS OF NUCLEATION 4

2.1.1. CONDITIONS FOR GRAPHIT CRYSTALLIZATION 4

2.2. NUCLEATION OF GRAPHITE 7

2.2.1. NUCLEATION OF LAMELLAR GRAPHITE 7

2.2.2. NUCLEATION OF COMPACTED GRAPHITE 8

2.2.3. NUCLEATION OF SPHERODIAL GRAPHITE 8

2.3. GROWTH OF GRAPHITE 10

2.3.1. SOLIDIFICATION OF LAMELLAR GRAPHITE (LG) 11

2.3.2. SOLIDIFICATION OF COMPACTED GRAPHITE (CG) 11

2.3.3. SOLIDIFICATION OF SPHERODIAL GRAPHITE (SG) 12

3. OBJECTIVES 14

4. THEORETICAL CONTRIBUTION 15

4.1. ELLINGHAM'S DIAGRAMS 15

4.2. DISREGISTRY CALCULATIONS 18

4.2.1. CALCULATION OF GRAPHITE/TiC DISREGISTRY 18

4.2.2. CALCULATION OF GRAPHITE/TiN DISREGISTRY 18

4.2.3. CALCULATION OF GRAPHITE/(Mg-Si-Al) NITRIDES DISREGISTRY 19

5. RESEARCH METHODOLOGY 21

5.1. EXPERIMENTAL STRATEGY 21

5.2. EXPERIMENTAL RESULTS. LAMELLAR GRAPHITE 22

5.2.1. INFLUENCE OF THE ADDITION OF SULFUR 28

5.2.2. INFLUENCE OF THE ADDITION OF TITANIUM 29

5.2.3. INFLUENCE OF THE NUCLEI ON THE GROWTH OF GRAPHITE 30

5.3. EXPERIMENTAL RESULTS. TADPOLE GRAPHITE 30

5.4. EXPERIMENTAL RESULTS. COMPACTED GRAPHITE 33

5.4.1. EFFECT OF THE ADDITION OF TITANIUM IN THE BASE METAL 37

5.4.2. EFFECT OF THE INOCULATION PROCESS 40

5.4.2.1. Ce inoculant 41

5.4.2.2. MnZr inoculant 41

5.4.3. EFFECT OF THE QUENCHING TIME 42

5.4.4. INFLUENCE OF THE NUCLEI IN THE GROWTH OF GRAPHITE 42

5.5. EXPERIMENTAL RESULTS. SPHEROIDAL GRAPHITE 43

5.5.1. EFFECT OF THE ADDITION OF TITANIUM IN THE BASE METAL 47

5.5.2. EFFECT OF THE INOCULATION PROCESS 52

5.5.2.1. Ti inoculant 52

5.5.2.2. Ba inoculant 52

5.5.2.3. Ce inoculant 52

5.5.2.4. ZrMn inoculant 53

5.5.3. EFFECT OF THE QUENCHING TIME 53

5.5.4. INFLUENCE OF THE NUCLEI IN THE GROWTH OF GRAPHITE 54

6. FINAL CONCLUSIONS 56

7. ORIGINAL CONTRIBUTIONS AND FUTURE RESEARCH DIRECTION 58

8. REFERENCES 63

1. INTRODUCERE

Fonta este un grup de aliaje fier-carbon cu un conținut de carbon mai mare decât 2% [1], cu o istorie de peste 1.600 de ani. Carbonul, variind între 1,8 și 4 % greutate, și siliconul, variind între 1 și 3 % greutate, sunt principalele elemente de aliere ale fontei, fiind aliaje de fier cu un conținut redus de carbon (≈0,8 % greutate), cunoscut sub numele de oțel. Deși, din punct de vedere tehnic, acest lucru face ca sistemul Fe-C-Si să fie ternar, principiul solidificării fontei poate fi înțeles din diagrama binară fier-carbon mai simplă, care poate fi stabilă (Fe grafit) sau metastabilă (Fe-Fe_3C), în funcție de un număr de factori, cum ar fi, compoziția chimică, viteza de răcire sau numărul locurilor de germinare. Cea mai recentă diagramă este prezentată în Figura 1 [2].

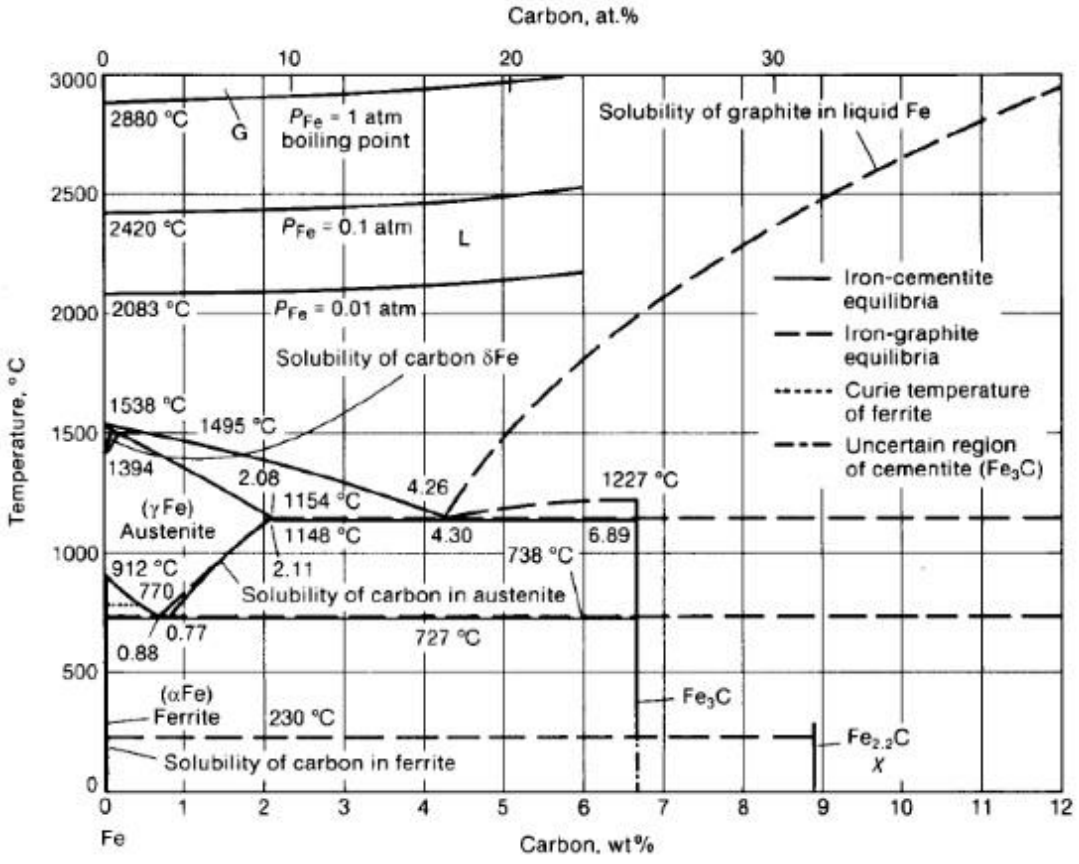


Figura 1. Diagrama stabilă și metastabilă Fe-C.

Legendă

Temperature = Temperatură

Boiling point = Punct de fierbere

Solubility of graphite in liquid Fe = Solubilitatea grafitului în Fe lichid

Solubility of carbon = Solubilitatea carbonului

Austenite = Austenită

Solubility of carbon in austenite = Solubilitatea carbonului în austenită

Solubility of carbon in ferrite = Solubilitatea carbonului în ferită

Iron-cementite equilibria = Echilibre

Fonta este cunoscută ca fiind hipoeutectică atunci când faza primară de precipitat este austenita și hipereutectica atunci când faza primară este grafitul. Pornind de la structura grafitului, se pot identifica

mai multe tipuri de fontă: fontă cenușie, fontă cu grafit compactizat, fontă ductilă, fontă albă și fontă maleabilă (Figura 2). Dintre toate acestea, fonta cenușie (cu grafit lamelar) și fonta ductilă (cu grafit sferoidal) pot fi considerate ca fiind cele două tipuri principale.

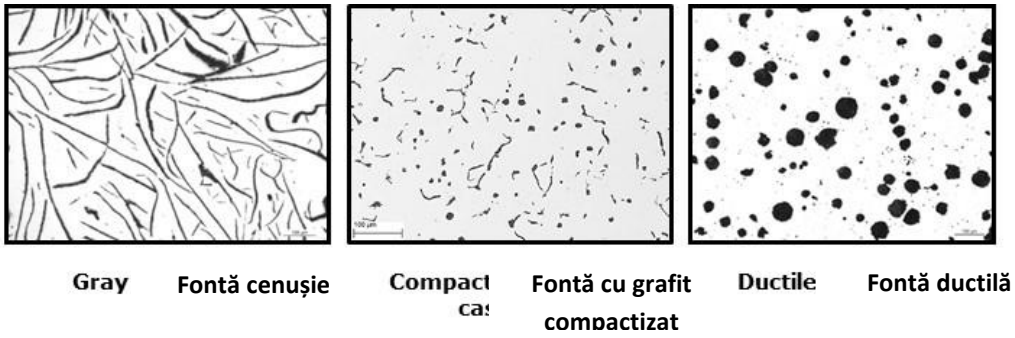


Figura 2. Tipuri de fontă.

Fontă cenușie (LGI)

Cunoscută și sub numele de fontă cu grafit lamelar, se caracterizează prin microstructura sa grafitică, care face ca fracturile materialului să aibă un aspect gri. Aceasta este cea mai frecvent utilizată fontă și cel mai utilizat material turnat pe bază de greutate. Majoritatea fontelor au o compoziție chimică de 2,5-4,0% carbon, 1-3% siliciu. În plan bidimensional, lamelele de grafit au aspectul unor linii fine cu distribuții și dimensiuni diferite și sunt interconectate cu grăunții eutectici, clasificând grafitul în cinci categorii conform standardului ASTM A-247: tip A, B, C, D și E (Figura 3).

Figura 3. Tipuri de grafit lamelar (FG).

Fontă ductilă (DI sau SGI)

Fonta ductilă, cunoscută și sub numele de fontă nodulară sau fontă cu grafit sferoidal, nu este un singur material, ci este parte a unui grup de materiale care pot fi produse cu o gamă largă de proprietăți prin controlul microstructurii lor. Caracteristica comună definitorie a acestui grup de materiale este forma grafitului, și anume nodular sau sferoidal. Formarea de noduli se realizează prin adăugarea de elemente nodulizante, magneziu (0,04% Mg) de cele mai multe ori și, mai rar în prezent, ceriu.

Fontă cu grafit compactizat (CGI)

Acest tip de fontă, cunoscută și sub numele de fontă cu grafit vermicular, este caracterizată de grăunți de grafit cu formă vermiculară, rotunjiți și interconectați între ei și în interiorul celulei eutectice în mod similar cu grăunții de grafit lamelar din fonta cenușie. Atât microstructura, cât și proprietățile se pot considera ca fiind aproximativ intermediare între fonta cenușie și cea ductilă [3.4.5]. CGI se obține printr-un tratament lichid similar cu cel aplicat în cazul SGI, având totuși un conținut mai mic de magneziu (0,02% Mg).

2. PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE SOLIDIFICĂRII FONTEI

Solidificarea este rezultatul formării unor grupuri stabile de atomi care prezintă ordine la distanță în lichid (germinare), urmată de creștere. Teoria clasică a germinării presupune că aceste grupuri de atomi sau molecule se formează spontan în materia care trece prin transformare, rezultând într-o viteză constantă de germinare. Această germinare este direct legată de procesele de inoculare a fontei utilizate pe scară largă pentru a controla dimensiunea grăunților și grafitului și, într-o măsură mai mică, morfologia grafitului.

2.1. PROCESUL DE GERMINARE

S-a presupus că, chiar în absența adăugării de carbon la topitură, grafitul poate germina pe regiunile bogate în carbon din topitură. În lichid se produc fluctuații ale densității, configurațiilor atomice, conținutului de căldură etc. sub temperatura de transformare de echilibru. Acestea fac posibilă formarea unor particule minuscule de solid cristalin (ordine la distanță) numite **embrioni**. Ca urmare, energia liberă a sistemului crește și, în absența unei subrăciri suficiente, embrionul se va retopi. Dacă topitura se subrăcește suficient, embrionul supraviețuiește și crește pentru a forma un **nucleu**. Acest tip de germinare este cunoscut sub numele de **germinare omogenă**.

Subrăcirea necesară pentru o germinare omogenă este destul de ridicată. De fapt, acest tip de germinare reprezintă cea mai dificilă cale cinetică pentru formarea cristalelor. Conform teoriei Hollomon și Turnbull (1953) [6], germinarea omogenă este posibilă doar în cazul unei suprarăciri de ordinul 0,25T_f, iar subrăcirile de această mărime nu au fost niciodată observate în aliaje comerciale de turnare, deoarece ordinea de mărimea a subrăcirii este doar câteva zeci de grade, maximum. Cu toate acestea, particulele mici de contaminare din topitură prin adăugarea de substanțe chimice în mod intenționat (numite rafinatori sau inoculanți), oxizii de pe suprafața topiturii sau contactul cu pereții unei matrițe pot cataliza germinarea la o suprarăcire mult mai mică și cu mai puțini atomi necesari pentru a forma nucleul critic. Această germinare care apare pe substraturi solide străine metalului, se numește **germinare eterogenă**.

2.1.1. CONDIȚII PENTRU CRISTALIZAREA GRAFITULUI

Dezvoltarea oricărui cristal sau cristalit solid din faza lichidă este inițiată de un nucleu. Teoria germinării eterogene, dezvoltată în ultimele decenii, se concentrează asupra incluziunilor nemetalice, care trebuie să satisfacă anumite condiții specifice pentru a acționa ca posibile locuri de germinare:

- Substratul trebuie să fie solid în topitură; punctul său de topire trebuie să fie mai ridicat decât temperatura topiturii și trebuie să nu se dizolve în topitură

- Unghiul de contact redus dintre metal și particulele nucleante sau tensiunea superficială ridicată dintre lichid și nucleant, γ_{nL}; într-adevăr, dacă $\gamma_{nL} > \gamma_{nS} + \gamma_{LS}\cos\theta$, nucleul se poate răspândi pe substrat și poate crește; pe de altă parte, dacă $\gamma_{nL} < \gamma_{nS} + \gamma_{LS}\cos\theta$, nucleul trebuie să se micșoreze și să dispară
- Nucleantul trebuie să expună o suprafață mare la lichid, iar acest lucru se poate realiza obținând o dispersie fină a nucleantului sau prin utilizarea unui nucleant cu o geometrie a suprafeței rugoasă.
- Având în vedere faptul că atomii se atașează la rețeaua solidă a substratului, cu cât este mai similară rețeaua substratului cu cea a fazei solide, cu atât mai ușoară va fi germinarea. Aceasta înseamnă că, în mod ideal, structura cristalină a substratului și cea a fazei solide ar trebui să fie identice. Structurile cristaline ale aliajului de solidificare și ale substratului pot să difere și, astfel, substratul trebuie să aibă unul sau mai multe plane cu distanțe și distribuție atomice similare celor ale unuia dintre planele solidului de germinat (interfață coerentă sau semi-coerentă), și anume o abatere liniară δ redusă [7]:

$$\delta = (\boldsymbol{a_n} - \boldsymbol{a_S})/\boldsymbol{a_S} \qquad \textbf{Ecuația 1}$$

unde a_S și a_n sunt distanțele interatomice de-a lungul direcțiilor cristaline partajate de indice redus în nucleul solid și, respectiv, nucleantul

- Rețea cu simetrie redusă (rețea complexă): deși este imposibil să se atribuie numere pentru simetria rețelelor, într-o oarecare măsură entropia fuziunii poate fi folosită ca măsură a simetriei rețelelor. În general, rețelele mai puțin simetrice au entropii mai mari de fuziune
- Capacitatea de germinare la subrăcire foarte redusă

Din toate cerințele care ar trebui să le satisfacă un nucleant eterogen eficient, majoritatea cercetătorilor au încercat să coreleze direct comportamentul de germinare eterogenă cu abaterea cristalografică, probabil datorită posibilității de cuantificare a acesteia.

Conform teoriei avansate de Turnbull și Vonnegut [7], un agent de germinare va fi eficient în promovarea germinării atunci când parametrii rețelei din planele cristalografice cu indice redus al substratului și al nucleului solid sunt similari. Totuși, Bramfitt (1970) [8] a concluzionat că această ecuație pentru abaterea liniară (Ecuația 1) impune o limitare strictă a selecției unei relații cristalografice, deoarece ecuația este limitată la alegerea planelor cu împachetare atomică similară pentru substrat și nucleul solid. Prin urmare, pentru a extinde ecuația astfel încât să fie aplicabilă combinațiilor cristalografice de două faze cu plane de aranjamente atomice diferite, s-a considerat necesar să se modifice ecuația din punct de vedere al diferenței unghiulare dintre direcțiile cristalografice și plane.

Această ecuație pentru abaterea planară poate fi prezentată în două forme diferite, dintre care prima este cea generalizată:

$$\boldsymbol{\delta = \frac{\delta_1+\delta_2+\delta_3}{3} x100}$$ **Ecuația 2**

unde δ_1, δ_2 și δ_3 sunt abaterile calculate pe cele trei direcții cu cel mai redus indice, într-un cvadrant de 90 grade al planelor nucleului solid și al substratului. A doua formă, sau cea mai specifică, a ecuației modificate este următoarea:

$$\boldsymbol{\delta^{(hkl)_s}_{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\frac{\left|\left(d_{(uvw)_s^i} \cos\theta\right) - d_{(uvw)_n^i}\right|}{d_{(uvw)_n^i}}}{3} x100}$$ **Ecuația 3**

unde $(hkl)_s$ este un plan cu indice redus al substratului, $[uvw]_s$ este o direcție cu indice redus în $(hkl)_s$, $(hkl)_n$ este un plan cu indice redus în nucleul solid, $[uvw]_n$ este o direcție cu indice redus în $(hkl)_n$. $d_{[uvw]_n}$, este distanța interatomică de-a lungul $[uvw]_n$, $d_{[uvw]_s}$ este distanța interatomică de-a lungul $[uvw]_s$ și θ este unghiul dintre $[uvw]_s$ și $[uvw]_n$.

Această ultimă ecuație oferă aceleași rezultate pentru sistemele cubice ca și Ecuația 24, dar semnificativ diferite pentru sistemele hexagonale.

Tabelul 1. Agenții de germinare pentru fierul pur.

NUCLEANT	STRUCTURA CRISTALULUI	ABATERE LINIARĂ	ABATERE PLANARĂ	SUBRĂCIRE (°C)	EFICACITATE
fără	cubică	x	x	30-55	x
TiN	cubică	3,9	3,9	1,7	ridicată
TiC	cubică	5,9	5,9	1,8	ridicată
SiC	cubică	6,0	6,0	x	moderată
ZrN	cubică	11,2	11,2	7,0	moderată
ZrC	cubică	14,4	14,4	13,6	redusă
CW	hexagonală	29,4	12,7	16,1	redusă

Așa cum se poate observa din datele privind abaterea din Tabelul 1, atunci când abaterea planară este mai mică de aproximativ 12 de puncte, agentul de germinare este puternic; dacă abaterea depășește 12 puncte, potența este slabă, fiind astfel în strâns acord cu teoria Reynolds și Tottle [9]. Trebuie remarcat faptul că pentru metalele cubice nu a existat nicio diferență între abaterea liniară și cea planară, dar pentru CW hexagonală abaterea planară a fost mult mai mică decât cea liniară.

2.2. GERMINAREA GRAFITULUI

Teoria de germinare eterogenă dezvoltată în ultimii 30 de ani se bazează pe incluziuni nemetalice prezente în toate fontele comerciale, cum ar fi oxizii, nitrurile, sulfurile și silicații care pot acționa ca posibile locuri de germinare atunci când se verifică condițiile specifice descrise anterior. Cele trei tipuri principale de grafit (lamelar, compactizat și sferoidal) germinează în aceste tipuri de substraturi, deși chimia acestora este diferită în fiecare caz.

S-au propus o multitudine de teorii cu scopul de a explica procesul de germinare a grafitului sferoidal și lamelar (SG și LG, respectiv). Cu toate acestea, mecanismul nu a fost încă clarificat în totalitate, datorită compoziției nucleelor care variază foarte mult (în principal datorită condițiilor de neechilibru în care se formează), a temperaturilor ridicate și a reacțiilor complexe care apar în timpul solidificării fontei. Toate aceste cauze fac dificilă obținerea unui răspuns clar și simplu cu privire la procesul de germinare. În cazul grafitului compactizat (CG), morfologia sa 3D complexă a împiedicat progrese semnificative în teorii similare pentru acest tip de grafit și nu există aproape nicio informație despre acesta în literatura de specialitate.

2.2.1. GERMINAREA GRAFITULUI LAMELAR

Germinarea LG poate apărea pe regiuni bogate în carbon din lichid, cum ar fi moleculele de carbon sau grafit nedizolvat. Aceste grupări bogate în carbon pot servi drept nuclee omogene pentru grafit [10.11]. Un alt exemplu al modelului de germinare într-o singură etapă este teoria de germinare a carburilor similare sărurilor avansată de Lux [12], pe baza unor experimente care au constatat că metale pure, cum ar fi litiul, calciul, bariul, stronțiul și sodiul [13], favorizează germinarea grafitului în fonta LG. Lux a sugerat că toate elementele din grupele I, II și III din tabelul periodic, atunci când sunt introduse în fontă topită, formează carburi similare sărurilor care dezvoltă plane epitaxiale, grafitul acționând ca nuclee. S-a demonstrat că alte carburi, cum ar fi TiC sau Ti(CN), acționează ca nuclee pentru LG [14], deși într-un mod destul de limitat.

Primul mecanism de germinare în mai multe etape a fost propus de Weiss, care a susținut că germinarea LG are loc pe oxizi SiO_2 formați prin cataliză heterogenă pe CaO, Al_2O_3 și oxizi ai altor metale alcaline [15]. Ulterior, Wallace [16] a arătat rolul MnS sau al complexului (MnX)S în germinarea grafitului ca urmare a nepotrivirii lor cristalografice reduse cu grafitul [17.18]. Sommerfeld și Ton [19] au constatat că sulfurile de mangan conțin elemente suplimentare, cum ar fi Al sau Mg, când se adaugă cantități mici de Mg la topitură. Particulele (MnMg)S aveau aceeași formă, culoare și distribuție ca particulele MnS. Riposan și colab.20] a sugerat că germinarea grafitului începe cu precipitarea oxizilor complecși de Al, Si, Zr, Mg, Ti, urmată de creșterea sulfurilor complexe (MnX)S, care constituie nucleele pentru grafitul lamelar.

2.2.2. GERMINAREA GRAFITULUI COMPACTIZAT

În timp ce producția de piese turnate din CGI a cunoscut o expansiune semnificativă în ultimii ani, germinarea CG în timpul solidificării fontei nu este încă pe deplin înțeleasă. Grafitul compactizat este stabil numai la niveluri reduse de oxigen și sulf, deoarece magneziul este un formator de sulfuri foarte puternic, incluziunile de sulfură de magneziu (MgS) formându-se preferențial pe sulfura de mangan (MnS). Aceste incluziuni MgS au fost identificate anterior ca nuclee bune pentru grafitul compactizat [21].

Titanul este în mod obișnuit prezent în fonte în intervalul de 0,005-0,02% Ti. Compatibilitatea dintre titan și carbonul și/sau azotul prezent în fonta topită favorizează formarea de incluziuni de carbonitrură de titan, care se formează în stare lichidă și cresc cu o formă cubică. Totuși, Sun și Loper [22] a găsit particule de carbonitrură de titan înglobate în grafit compactizat și au sugerat posibilitatea ca Ti(CN) să acționeze ca un nucleu slab.

2.2.3. GERMINAREA GRAFITULUI SFEROIDAL

Germinarea SG este chiar mai complexă decât cea a LG și există multe teorii care au încercat să explice acest fenomen în solidificarea fontei. Așa cum s-a întâmplat cu grafitul lamelar, toate teoriile postulate în categoria germinării omogene pot fi aplicate grafitului sferoidal, iar principalele diferențe apar în studiul germinării eterogene (germinare cu una sau mai multe etape).

Unele dintre aceste teorii se bazează pe formarea SG pe bulele de gaze produse prin evaporarea Mg [23,24,25] sau pe carburi similare sărurilor cu structură cubică formată din elemente din grupele I (Na, K), II (Mg, Ca, Sr, Ba) și III (Y, La) din tabelul periodic [14]. Această ultimă teorie nu ar fi susținută de termodinamică, datorită datelor prezentate în

Alte teorii se concentrează pe o structură dual de nuclee în SG, cu un miez din sulfură de Ca-Mg pentru fonta tratată cu Mg, înconjurat de o un înveliș exterior de oxid de Mg-Al-Si-Ti [21]. Aceste constatări au condus la teoria germinării SG în două etape în fontă, care sugerează că sulfurile inițiale servesc drept substraturi catalitice pentru oxizi, pe care germinează grafitul sferoidal. Deși probabil cea mai elaborată teorie a fost avansată de Skaland și colab. [23] care a susținut că majoritatea incluziunilor în fonta ductilă sunt produse primare sau secundare ale tratamentului cu Mg și au raportat că nucleele hexagonale sunt compuse din compuși cu strat dublu, și anume un miez din sulfuri (MgS și CaS) înconjurat de silicați (MgO SiO_2 și 2 MgO SiO_2) pe care apare creșterea epitaxială a grafitului.

Tabelul 2. Punctele de topire și energia liberă standard (în J/mol) de formare a unor sulfuri, carburi, nitruri, oxizi și silicați: a) Ref. [23] (la ΔG la 1327ºC); b) https://en.wikipedia.org/wiki/wiki; toate celelalte Factsage (ΔG la 1200ºC).

Compus	Temp. topire (°C)	ΔG (J/mol)	Compus	Temp. topire (°C)	ΔG (J/mol)	Compus	Temp. topire (°C)	ΔG (J/mol)
Oxizi complecși			***Oxizi***			***Nitruri***		
2MgO 2CaO 14Al_2O_3		-2.62E+07	Al_2O_3	2072 [b]	-1.21E+06	ZrN	2952 [b]	-6.10E+05
3CaO Al_2O_3 3SiO_2		-4.85E+06	Fe_3O_4		-6.49E+05	TiN	2930 [b]	-5.80E+05
2MgO CaO 2 SiO_2		-3.98E+06	SiO_2		-6.49E+05	AlN	2200 [b]	-5.38E+05
2CaO FeO SiO_2		-3.70E+06	MgO	2832 [a]	-5.85E+05	CeN		-5.32E+05
5CaO 4 TiO_2		-5.47E+06	CaO	2927 [a]	-4.78E+05	Ca_3N_2		-1.39E+05
			Ti_2O3		-1.12E+06	Mg_3N_2	1500 [b]	-1.18E+05
Oxizi dubli			***Sulfuri***			***Carburi***		
3CaO 2 SiO_2		-2.96E+06	CaS	2450 [a]	-4.25E+05	TiC		-1.63E+05
2MgO SiO_2	1898 [a]	-1.57E+06	MgS	2000 [b]	-2.94E+05	Al_4C_3		-1.23E+05
Al_2O_3 SiO_2		-1.86E+06	CeS		-4.07E+05			
SrO SiO_2	1580 [a]	-1.19E+06	SrS	2000 [a]	-3.70E+05			
BaO SiO_2	1605 [a]	-1.18E+06	BaS	2227 [a]	-3.56E+05	***Carbonitruri***		
MgO SiO_2	1577 [a]	-1.11E+06	Ti_2S_3		-6.38E+05	$CaCN_2$		-1.39E+05
2 FeO SiO_2		-1.01E+06	ZrS_3		-5.11E+05			
5CaO 4TiO_2		-5.47E+06						

2.3. CREȘTEREA GRAFITULUI

Grafitul este una dintre cele două forme naturale de carbon cristalin. Celălalt alotrop natural este diamantul. La peste 900 de grade C, structura diamantului se transformă în grafit. În timp ce diamantul are o rețea cubică cu fețe centrate, grafitul are o structură stratificată din straturi de grafen în care atomii de carbon sunt dispuși într-o rețea de tip fagure cu o separare de 0,142 nm și distanța dintre plane de 0,335 nm. Legăturile sigma puternice din straturi și legăturile Pi slabe dintre straturi produc morfologia fațetată și comportamentul înalt anizotropic al grafitului. După cum sugerează regula Bravais și teorema lui Gibbs-Wulff, grafitul crește în mod tipic mai repede de-a lungul direcțiilor axei *a* compacte [1010] decât al direcției axei *c* necompacte [0001].

Morfologia grafitului este rezultatul cristalizării controlate de cinetica de atașare, urmată de o creștere a difuziei solide. Complexitatea chimică a topiturilor de fontă și natura tranzitorie a germinării, segregarea locală și viteza de răcire reprezintă motivele unei largi varietăți de morfologii de grafit prezentate de fontele industriale. Acestea includ formele „standard": grafit lamelar (LG), compactizat/vermicular (CG), sferoidal/nodular (SG) și de recoacere (în fontă maleabilă). În plus, o anumită morfologie „degenerată", cum ar fi grafit ghimpat, explodat sau „chunky", poate rezulta din tratarea incorectă a topiturii sau condiții nefavorabile de răcire [24]. Unele exemple tipice de forme de grafit, care ilustrează morfologia complexă, sunt prezentate în Figura 4 [25.26.27.28].

Experimentele de solidificare întreruptă au arătat că elementele de bază ale agregatelor de grafit sunt pachete de grafit cu fețe hexagonale de înălțime nanometrică în direcția c și lățime micrometrică în direcția a.

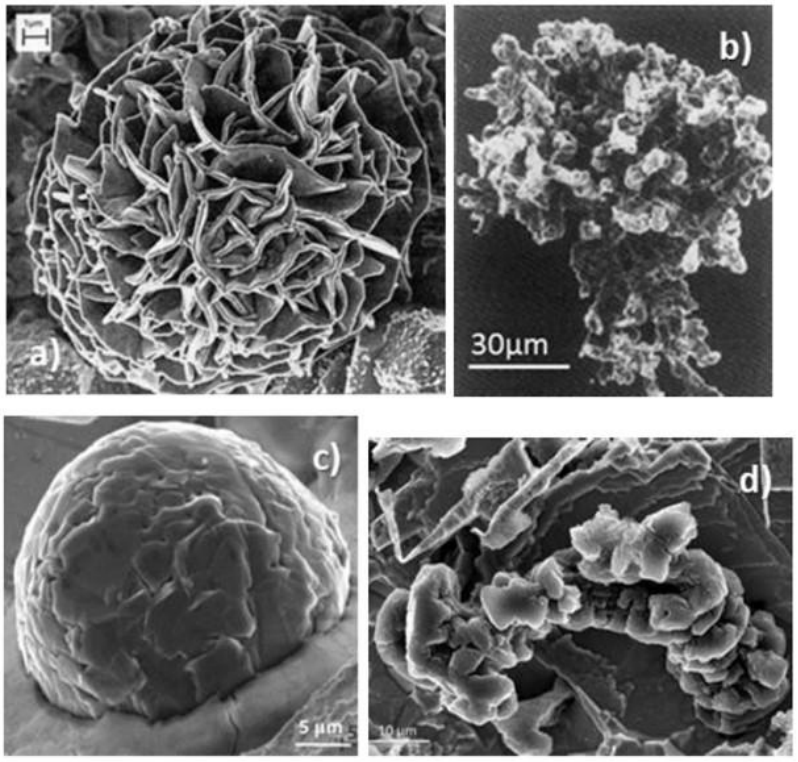


Figura 4. Forme tipice de grafit în fonte disponibile în comerț: a) agregate LG; atac adânc [5]; b) agregat CG extras [26]; c) SG; atac adânc [27]; d) grafit „chunky"; atac adânc [28].

2.3.1. SOLIDIFICAREA GRAFITULUI LAMELAR (LG)

Ramificarea dendritică în grafitul lamelar a fost descrisă de Lux și colab. [29], în care cristalele eutectice ale grafitului se ramifică în afara marginilor lamelare. Ramificațiile se îndoaie și se suprapun pe placa originală de grafit.

Analiza SEM a probelor hipoeutectice de solidificare întreruptă atacate adânc demonstrează că, în stadiul inițial, grafitul lamelar crește din lichid, la interfața γ/L, sub formă de pachete paralele hexagonale cristaline, cu morfologie de creștere în concordanță cu cea a dendritelor lamelare. Pachetele se pot apoi împacheta în plăci curbate (lamele) care cresc radial de la un centru comun.

2.3.2. SOLIDIFICAREA GRAFITULUI COMPACTIZAT (CG)

Anumite investigații [30.31] au demonstrat că CG este interconectat cu cei mai apropiați vecini în cadrul grăuntelui eutectic aproape la fel ca și grafitul lamelar, ceea ce face dificilă localizarea locurilor lor de germinare. Folosind lumină polarizată, s-a sugerat că o orientare cristalografică similară are loc în SG și în caracteristicile segmentate ale CG [32].

Pan și colab. [33] au efectuat experimente de solidificare întreruptă pe cupe de analiză termică pentru a studia solidificarea fontelor CG, obținând informații calitative despre evoluția formei de grafit. Autorii au concluzionat că grafitul inițial precipită într-o formă sferică, care degenerează devreme în timpul solidificării ulterioare și apoi se dezvoltă în CG. Concluzii similare au fost obținute de Alonso și colab. [34]. Acești cercetători au susținut că tranziția SG-la-CG s-a produs când grafitul sferoidal a dezvoltat o coadă (grafit „tadpole“). În regiunile în care SG a început să genereze cozi care devin CG, ramificarea grafitului pare să aibă loc prin defecte de limite de macle care duc la despicarea lamelelor de-a lungul planului bazal.

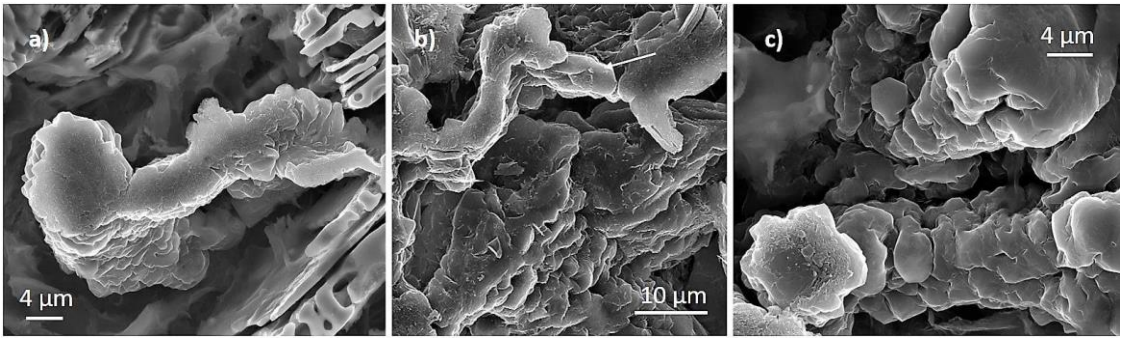


Figura 5. Împachetarea plăcilor de grafit de-a lungul direcției c pentru a produce diferite forme de grafit: a) grafit „tadpole“; b) grafit compactizat; c) grafit „chunky“ [28].

Adaosurile de Mg sau Ce modifică din ce în ce mai mult modelul de cristalizare a grafitului în funcție de nivelul de adaos. Analiza SEM a experimentelor de solidificare întreruptă a fontei cu conținut redus de magneziu (0,013-0,02% Mg) indică o schimbare treptată de la împachetarea pachetelor de-a lungul direcției *a* în configurație de acoperiș acoperit cu țiglă, la împachetarea în direcția *c*. Figura 5a prezintă un grafit „tadpole“ construit de pachete împachetate în direcția *c*. Ramificarea suplimentară a dendritei de grafit va produce grafit compactizat (Figura 5b). Împachetarea pachetelor în structuri columnare, ca în Figura 5c, poate produce grafit asemănător cu grafitul „chunky“. Forma hexagonală a pachetelor este mai puțin regulată, indicând o asprire a interfeței ca urmare a subrăcirii constituționale mai ridicate indusă de Mg.

2.3.3. SOLIDIFICAREA GRAFITULUI SFEROIDAL (SG)

Sferoidul de grafit la temperatura camerei este produsul a trei procese (Figura 6) [35]: i) germinarea și creșterea în lichid; ii) creșterea în timpul transformării eutectice prin difuzia de carbon prin învelișul de austenită; iii) creșterea în timpul răcirii la temperatura camerei, pe măsură ce solubilitatea carbonului în austenită scade. Etapa I produce agregate sferice. În timpul etapei a II-a, grafitul crește prin sectoare conice care par să germineze pe sferoidele produse în etapa I. Pentru un sferoid bine format, sectoarele cresc în contact unul cu celălalt. Sectoarele conice separate de grafit din Figura 6b indică începutul formării grafitului degenerat. În acest caz, creșterea pachetelor în direcția *a* este inhibată și sectoarele nu intră în contact între ele, captând austenită între ele. Uneori, nodulul de grafit poate avea nucleu și toate cele trei etape, așa cum se vede în Figura 6c.

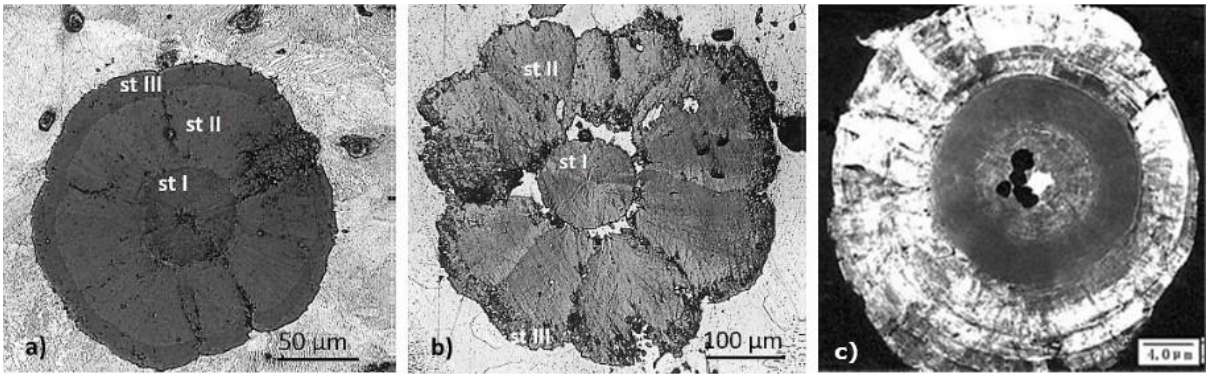


Figura 6. Creșterea în trei etape a unui sferoid de grafit: a) imagine optică a unui sferoid de grafit bine format (prin amabilitatea J. Barlow și A. Catalina, Caterpillar Inc.); b) micrografie optică a unui sferoid de grafit degenerat (explodat) (prin amabilitatea A. Udroiu) [123]; c) într-o microstructură ca și turnat; imagine TEM [36].

În ultimii ani au apărut multe lucrări utilizând microscopia electronică de transmisie pentru analiza și interpretarea microstructurii la temperatura camerei a grafitului sferoidal. Activitatea de pionierat în domeniul TEM a lui Purdy și Audier [37] a demonstrat că, după încapsularea sferoidului de grafit într-un

înveliș austenitic, creșterea grafitului continuă prin difuzia solidă a carbonului prin austenită spre frontul de creștere. Carbonul amorf depus la interfața grafit/austenită cristalizează pentru a produce pachete de grafit.

TEM work by Hara et al. [38] prezintă o structură internă triplă pentru SG, cu regiune centrală amorfă, inele circulare ale unei regiuni intermediare stratificate și o regiune exterioară compusă din pachete cristaline poligonale mari într-o structură de tip mozaic. Se pare că nu a fost necesar un miez de sulf, oxid sau nitrură pentru formarea sferoidelor de grafit.

. OBIECTIVE

După cum s-a demonstrat în analiză amplă a literaturii de specialitate din secțiunea anterioară, în ultimii 50-60 de ani au existat mulți cercetători care au încercat să explice fenomenele de germinare și creștere a grafitului, dezvoltând zeci de teorii care au oferit un răspuns mai mult sau mai puțin fiabil cu privire la aceste procese complexe.

Obiectivul principal al acestei teze este de a clarifica fenomenele de germinare în cele trei tipuri principale de grafit, lamelar (LG), compactizat (CG) și sferoidal (SG), completând concluziile la care au ajuns alți autori sau chiar dezvoltând alte teorii.

Scopul final este complex, ambițios și foarte complicat pentru o abordare directă, așa că va fi împărțit în unele mai simple, care să permită obținerea unor informații veridice. Parte dintre aceste obiective sunt:

- Dezvoltarea unor calcule teoretice (diagramele Ellingham și parametrii abaterilor) care completează informațiile deja disponibile pe această temă
- Descoperirea experimentală a principalele incluziuni care pot apărea în grafitul sferoidal, compactizat și lamelar
- Identificarea naturii locurilor de germinare pentru cele trei tipuri principale de grafit (LG, CG și SG), prin utilizarea tehnicilor avansate de microscopie electronică de baleiaj cu tun pentru emisii de câmp (FEG-SEM)
- Încercarea de a înțelege mai bine rolul unor elemente prezente în fonta de bază (precum titan și sulf) în germinarea grafitului
- Înțelegerea efectului inoculării în procesul de germinare
- Analiza influenței unor oligoelemente (Ca, Al, Zr, Ba, La, Ce) asupra tipurilor de incluziuni nemetalice (sulfuri, oxizi, carburi, nitruri și silicați) care pot acționa ca nuclee pentru grafit
- Studierea impactului locurilor de germinare asupra creșterii grafitului

4. CONTRIBUȚII TEORETICE

4.1. DIAGRAMELE ELLINGHAM

O diagramă Ellingham este un grafic care arată dependența de temperatură a stabilității compușilor. În cazul germinării grafitului, acești compuși sunt, în principal, oxizi, sulfuri și nitruri care pot acționa ca locuri de germinare dacă îndeplinesc anumite cerințe, inclusiv o stabilitate ridicată care este definită de o energie liberă standard redusă de formare.

Nu există foarte multe informații în literatura de specialitate cu privire la reacțiile unui metal cu sulf, azot și alte nemetale. Cu obiectivul de a contribui la acest domeniu și utilizând software-ul termochimic*Factsage*, s-au construit două diagrame Ellingham, una pentru sulfuri (Figura 7) și alta pentru nitruri (Figura 8). Aceste diagrame vor furniza suficiente informații pentru a studia stabilitatea comparativă a diferiților compuși într-un interval de presiuni și temperaturi parțiale

Toate reacțiile sunt normalizate pentru a consuma un mol de S2 (pentru sulfuri) și N2 (pentru nitruri) (similar oxizilor) și, în ambele cazuri, reacțiile mai apropiate de partea de sus a diagramei sunt cele mai „nobile" metale, iar sulfurile și nitrurile lor sunt instabile și ușor de redus. Pe de altă parte, cu cât poziția unei linii de metal este mai joasă în diagrama Ellingham, cu atât este mai mare stabilitatea sulfurii și nitrurii sale. În diagrama Ellingham pentru sulfuri, sulfurile P ar fi cel mai puțin stabile (nu s-au descoperit niciodată acționând ca nuclee) față de sulfura de Ca, cea mai stabilă sulfură. În cazul nitrurilor, MgN de la 1100 °C și MnN sunt cel mai puțin stabile față de TiN (un loc tipic de germinare). Cu cât este mai mare diferența dintre oricare două linii, cu atât este mai mare eficacitatea agentului reducător corespunzător liniei inferioare.

Majoritatea curbelor din diagramele Ellingham pentru formarea de sulfuri și nitruri (cu excepția ZrS) sunt în principiu linii drepte cu panta pozitivă, stabilitatea lor reducându-se odată cu creșterea temperaturii. Sulfurile de Mg, Ca și RE și nitrurile de Ti și Al prezintă cele mai reduse valori ale energiei libere standard de formare, care ar deveni în locurile de germinare cele mai potrivite pentru grafit din punct de vedere termodinamic. În cazul nitrurilor, numărul de compuși este foarte limitat, deoarece majoritatea acestora au fost instabili și au prezentat valori pozitive ale energiei formării.

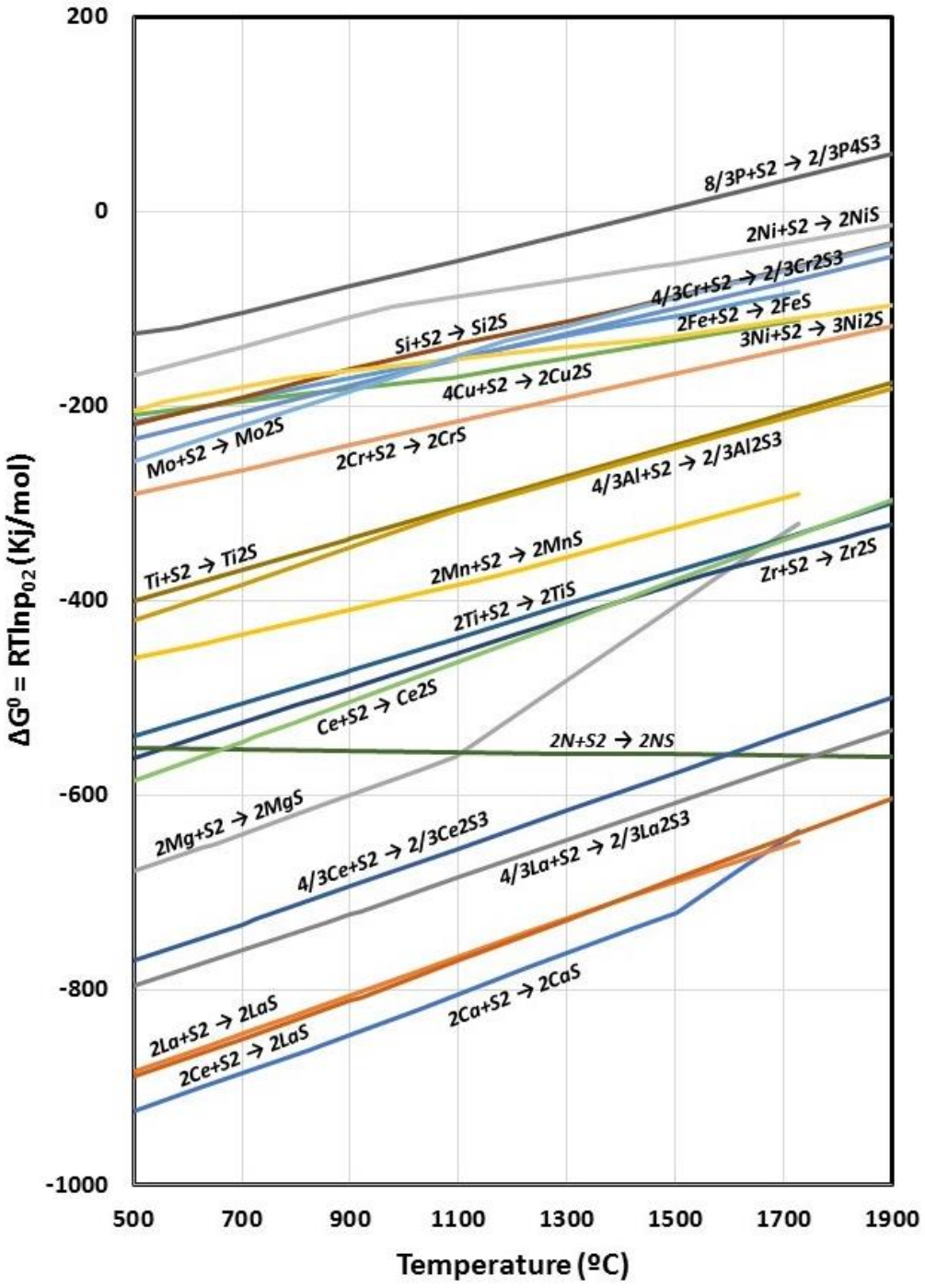


Figura 7. Energie standard liberă de formare a unor sulfuri, corespunzătoare reacției generale (2x/y)M + S2 = (2/y)MxSy.

Temperatură

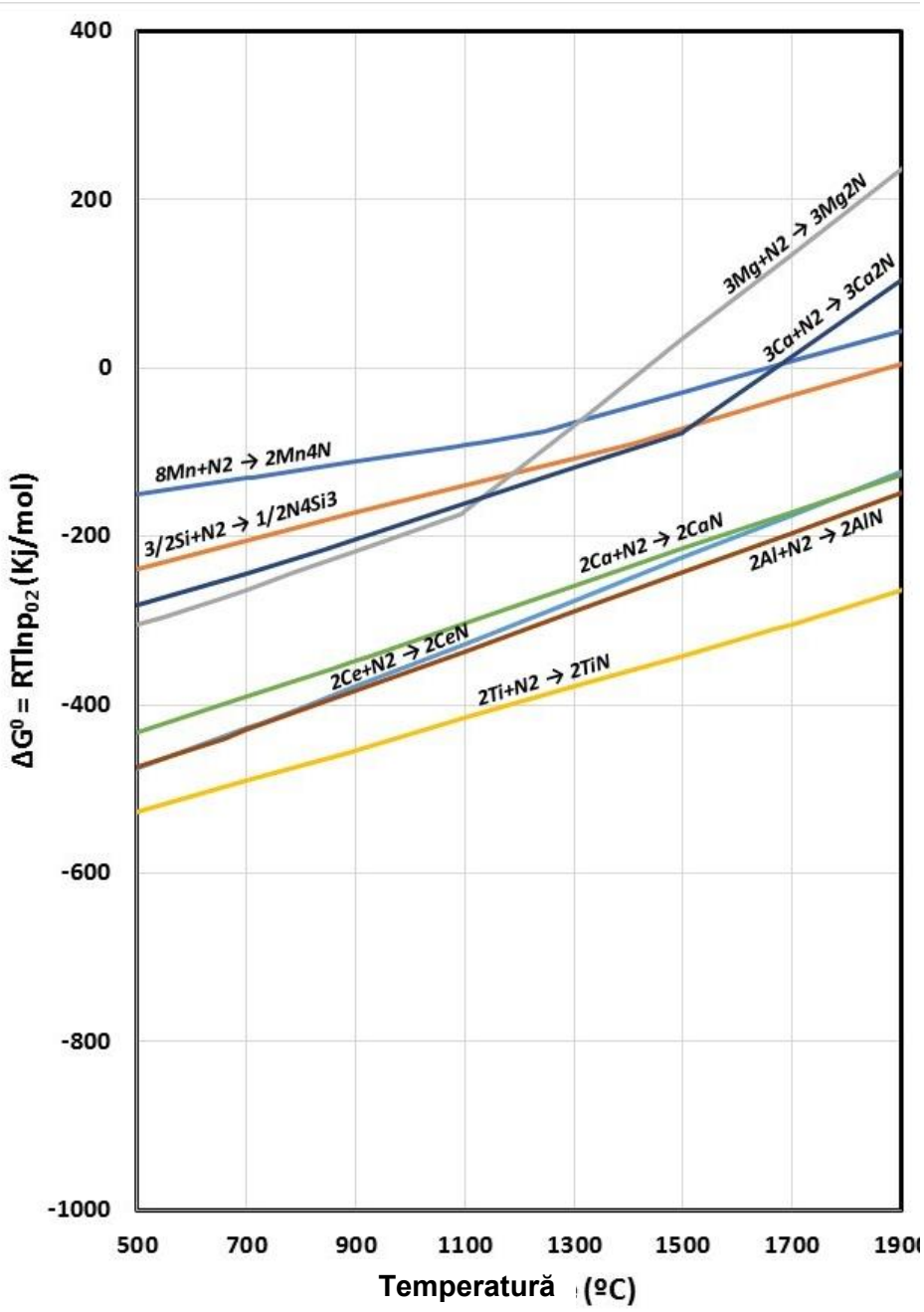


Figura 8. Energie standard liberă de formare a unor nitruri, corespunzătoare reacției generale (2x/y)M + N2 = (2/y)MxNy.

4.2. CALCULUL ABATERILOR

Un nucleant eterogen eficient necesită o interfață coerentă sau semi-coerentă între substratul de germinare și solidul în creștere. Această condiție poate fi calculată din parametrul abaterii (Ecuația 3), care este o măsură a diferenței dintre parametrul de rețea al celor două materiale. Există puține dovezi ale cuantificării acestui parametru pentru incluziuni precum carburile sau nitrurile, care joacă, de asemenea, un rol important în procesul de germinare. Această teză va încerca să rezolve această lipsă de informații.

4.2.1. CALCULUL ABATERILOR PENTRU GRAFIT/TiC

Tendința TiC de a servi drept nucleant pentru grafit a fost discutată de Sun și Loper [14] din punctul de vedere al abaterii liniare. Ei au susținut că, în timp ce structura atomică a TiC este de natură să acționeze ca nucleu pentru grafit, gradul de nepotrivire între rețele ar reduce la minimum eficacitatea sa germinativă. După cum s-a discutat anterior, ecuația Turnbull/Vonnegut pentru abaterea liniară nu poate fi aplicată combinațiilor cristalografice ale două faze cu plane cu aranjamente atomice diferite, cum ar fi Ti(CN) cubic și grafitul hexagonal. În consecință, trebuie efectuate calcule privind abaterea planară.

TiC are o structură cristalină cubică cu un parametru de rețea a = 0.4327 nm. Coordonatele poziției atomilor formează planul (010) pentru cristalele TiC și direcțiile și distanțele interatomice ale atomilor de carbon de-a lungul direcției din această celulă sunt rezumate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Parametrii pentru calculul abaterii planare pentru grafit/TiC

Nr.	Caz	$[hkl]_{TiC}$	$[hkl]_{G}$	$d_{[hkl]TiC}$	$d_{[hkl]G}$	α, deg	$d_{[hkl]TiC}$
1	$(\bar{1}012)_G \| \|(010)_{TiC}$	[100]	[0100]	0,4327	0,426	0	0,4327
2		[101]	$[\bar{1}311]$	0,6119	0,5954	40’50’’	0,6118
3		[001]	$[\bar{1}011]$	0,4327	0,416	0	0,4327

Utilizând datele din Tabelul 3 în Ecuația 3, s-a calculat $\delta_{G/TiC} = 2.69\%$ ceea ce sugerează posibilitatea formării unui strat de atomi de carbon pe suprafața TiC.

4.2.2. CALCULUL ABATERILOR PENTRU GRAFIT/TiN

În plus, pentru a forma TiC, titanul se poate combina cu azotul formând astfel TiN, care are o structură cristalină cubică, cu un parametru de rețea a = 0,4256 nm. Calculele sunt similare cu cele pentru TiC și datele sunt sintetizate în Tabelul 4. Folosind aceste date în ecuația 3, s-a constatat că $\delta_{G/TiN} = 1.11\%$.

Tabelul 4. Parametrii pentru calculul abaterii planare pentru grafit/TiN

Nr.	Caz	$[hkl]_{TiN}$	$[hkl]_G$	$d_{[hkl]TiN}$	$d_{[hkl]G}$	α, deg	$d_{[hkl]TiN}$
1	$(\bar{1}012)_G \| \|(010)_{TiN}$	[100]	[0100]	0,4256	0,426	0	0,4256
2		[101]	$[\bar{1}311]$	0,6019	0,5954	40'50''	0,6013
3		[001]	$[\bar{1}011]$	0,4256	0,416	0	0,4256

În ceea ce privește calculele pentru grafit/TiC, abaterea de ordin mic sugerează posibilitatea formării unui strat de atomi de carbon pe suprafața TiN, cu ordonarea specifică celulei pentru care s-a calculat abaterea.

4.2.3. CALCULAREA ABATERII PENTRU NITRURILE DE GRAFIT/(Mg-Si-Al)

Deși nu este posibil să se calculeze abaterea complexului (MgSiAl)N din cauza absenței datelor necesare privind structura sa cristalografică, calculul va fi efectuat pentru nitrurile de magneziu și aluminiu. Toate datele sunt sintetizate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Date pentru calcularea abaterii planare pentru grafit-Mg_3N_2.

Nr.	Abatere planară între	$[uvw]_{Mg3N2}$	$[uvw]_G$	$d^{Mg3N2}_{[uvw]}$	$d^{G}_{[uvw]}$	α, deg	$d^{Mg3N2}_{[uvw]} \cdot cos\alpha$	δ, %
1	P_0 și Mg_3N_2	[100]	[0100]	0,995	0,994	0	0,995	$\delta_0 = 0.59$
2		[101]	$[\bar{4}740]$	1,407	1,399	17'23''	1,4068	
3		[001]	$[\bar{4}040]$	0,995	0,984	0	0,995	
4	P_1 și Mg_3N_2	[100]	[0100]	0,995	0,852	0	0,995	$\delta_1 = 6.47$
5		[101]	$[\bar{4}641]$	1,407	1,344	5^o40'29	1,337	
6		[001]	$[\bar{4}041]$	0,995	0,1040	0	0,995	
7	P_2 și Mg_3N_2	[100]	[0100]	0,995	0,994	0	0,995	$\delta_2 = 0.125$
8		[101]	$[\bar{3}732]$	1,407	1,408	5'52''	1,407	
9		[001]	$[\bar{3}032]$	0,995	0,997	0	0,995	
10	P_3 și Mg_3N_2	[100]	[0100]	0,995	0,852	0	0,995	$\delta_3 = 7.57$
11		[101]	$[\bar{1}613]$	1,407	1,341	5^o34'11	1,400	
12		[001]	$[\bar{1}013]$	0,995	0,1036	0	0,995	

Valorile mici ale acestor parametri, în special δ_0 și δ_2, sugerează o coerență aproape perfectă și, prin urmare, posibilitatea de germinare de grafit pe Mg_3N_2. Cele mai favorabile sunt planele P_0 și P_2, în care s-au detectat celule cu dimensiuni aproape identice cu celula unitară de Mg_3N_2.

O analiză similară a fost efectuată pentru AlN, care are o rețea hexagonală cu parametrii *a* = 0,311 nm și *b* = 0,498 nm [39]. Utilizând Ecuația 3 și datele prezentate în Tabelul 6, s-a detectat o abatere $\delta_4 = 7.586\%$, ceea ce implică faptul că grafitul poate crește pe fețele de prismă AlN.

Tabelul 6. Date pentru calcularea abaterii planare pentru grafit-AlN.

Nr.	Abaterea planară	$[uvw]_{AlN}$	$[uvw]_G$	$d^{AlN}_{[uvw]}$	$d^{G}_{[uvw]}$	α, deg	$d^{AlN}_{[hkl]} \cdot cos\alpha$
1	P_4: $(1\bar{2}12)$ și AlN	$[10\bar{1}0]$	[0101]	0,311	0,3597	0	0,311
2		$[10\bar{1}1]$	$[\bar{2}121]$	0,5871	0,6095	4°11'9''	0,5855
3		$[1001]$	$[\bar{2}020]$	0,498	0,492	0	0,498

5. METODOLOGIA DE CERCETARE

Un studiu SEM aprofundat a fost realizat pe diferite aliaje Fe-C-Si eutectice obținute din fonte cu compoziții comerciale cu diferite cantități de titan.

5.1. STRATEGIA EXPERIMENTALĂ

Această investigație a fost efectuată pe fonte hipoeutectice, eutectice și hipereutectice, a căror diferență principală a fost, în principal, tipul de grafit și nivelul titanului din metalul de bază. Studiul s-a concentrat asupra grafitului sferoidal (SG), însă s-au realizat și unele cercetări bazate pe fonte cu grafit lamelar (LG), grafit compactizat (CG) și grafit foarte fin (SIG).

Toate încălzirile au avut loc într-un cuptor de inducție de medie frecvență cu capacitatea de 100 kg (250Hz, 100kw) în TQC TECHNOLOGIES (Controlul calității termice), un subprodus al Fundación Azterlan amplasat de asemenea în Durango (Spania). Încărcătura pentru fiecare încălzire a constat din cantități diferite de returnări de fontă ductilă și de fonte de înaltă puritate, în funcție de cercetare. La încărcăturile metalice s-au adăugat și cantități speciale dintr-un grafit comercial (98,9% greutate C, 0,03% greutate S) și aliaj de FeSi (74,6% greutate Si, 0,3% greutate Ca, 0,7% greutate Al). După topire, compoziția este verificată și la final ajustată în funcție de ținta vizată.

După supraîncălzirea la peste 1500 °C, fonta a fost transferată în oala de turnare pentru tratamentul cu Mg (când a fost necesar) cu cantități diferite de aliaj FeSiMg (47,2% greutate Si, 6,02% greutate Mg, 1,15% greutate Ca, 0,24% greutate Al, 0,30% greutate Mn și 0,88% greutate RE) prin metoda sandwich (0,55 kg pentru CG, 1,2 kg pentru SG cu 1,1% greutate din greutatea lotului). FeSiMg s-a poziționat în partea inferioară a oalei și s-a acoperit cu resturi de oțel, înainte de a evacua topitura din cuptor.

Pentru fiecare încălzire s-au turnat cupe diferite de analiză termică, iar curbele de răcire au fost înregistrate utilizând sistemul Thermolan® [40], un sistem predictiv de calitate metalurgică pentru grafit sferoidal, lamelar și compactizat, capabil să funcționeze continuu în medii agresive.

Inocularea a fost făcută direct în cupe prin adăugarea a 0,2% din diferiți inoculanți disponibili în comerț, în funcție de studiu. Solidificarea fontei în cupă a fost întreruptă prin răcirea rapidă în saramură pe durate în creștere (Figura 9), pentru a preveni creșterea excesivă a grafitului și pentru a obține informații cu privire la evoluția microstructurii în diferite etape în timpul solidificării. După răcirea la temperatura camerei, cupele sunt tăiate și pregătite pentru examinare metalografică.

Pentru a identifica posibilele locuri de germinare, a fost utilizat un echipament Ultra PLUS Carl Zeiss SMT (rezoluție de 0,8 nm la 30 kV) în modul STEM în combinație cu un detector X-Max 20 Oxford Instruments

EDX cu o rezoluție de 127 eV/mm2. Această investigație a fost suplimentată cu spectre (concentrația semnalului de raze X într-un punct), cartografiere (oferă informații despre distribuția intensității razelor X pe regiunea selectată a probei) și scanări de linie (utilizează semnalul de raze X dintr-un interval de energie specificat de-a lungul oricărei linii pentru a arăta distribuția elementelor), cu scopul de a analiza elementele principale prezente în incluziuni și de a estima compoziția lor chimică.

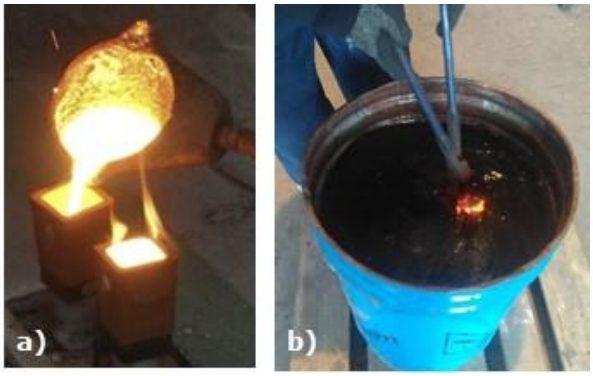


Figura 9. Experimente de solidificare întreruptă: a) cupe de analiză termică; b) răcire rapidă în saramură.

5.2. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT LAMELAR

S-au efectuat cinci încălziri diferite în cuptorul de inducție de medie frecvență cu capacitatea de 100 kg. Din fiecare topire, s-au turnat șase cupe de analiză termică standard (fără telur) și s-au înregistrat curbele de răcire. Inocularea s-a efectuat direct în cupe prin adăugarea a 0,2% dintr-un inoculant disponibil în comerț, bogat în Zr și Mn, a cărui compoziție este rezumată în Tabelul 7.

Tabelul 7. Compoziția chimică (% masă) a inoculantului.

REF.	Si	Al	Ca	Mn	Ti	Zr	Ce	Ba	Mg	Bi
ZrMn	62,6	1,01	1,79	5,96	0,13	6,77	<0,05	0,65	0,22	<0,02

Analiza chimică a tuturor fontelor experimentale și a morfologiei grafitului este prezentată în

Tabelul 8. În cazul fontelor cu conținut de Ti, raportul Mn/S a fost relativ constant la aproximativ 50 °C. În cazul probelor fără Ti, acest raport a avut trei niveluri diferite [41].

Tabelul 8. Compoziția chimică (masa %) a fontelor experimentale.

ÎNCĂLZIRE	GRAFIT	C	Si	CE	Mn	P	S	Ti	Mn/S
Q1SIG	LDG, SIG	2,94	1,92	3,50	0,58	0,022	0,011	0,180	52,7
Q2SIG	SIG	3,10	1,85	3,64	0,53	0,021	0,011	0,320	48,2
Q3LDG	LDG	3,07	1,91	3,59	0,57	0,014	0,011	0,014	51,8
Q4LDG	LDG	3,07	1,91	3,60	0,55	0,015	0,028	0,013	19,6
Q5LAG	LAG	3,02	1,90	3,55	0,53	0,019	0,120	0,013	4,4

Formele standard de grafit (Gr) rezumate în

Tabelul 8 sunt distribuite uniform de tip A (LAG), interdendritice tip D (LDG) și grafit interdendritic foarte fin (SIG). SIG este scurt (10-20 μm) și fragmentat, prezentând muchii mai rotunjite decât tipul D, similar cu grafitul coral. Se obține în fonte cu adaosuri cu conținut redus de S și moderat de Ti (de exemplu <0,01% S, 0,3-0,4% Ti)42].

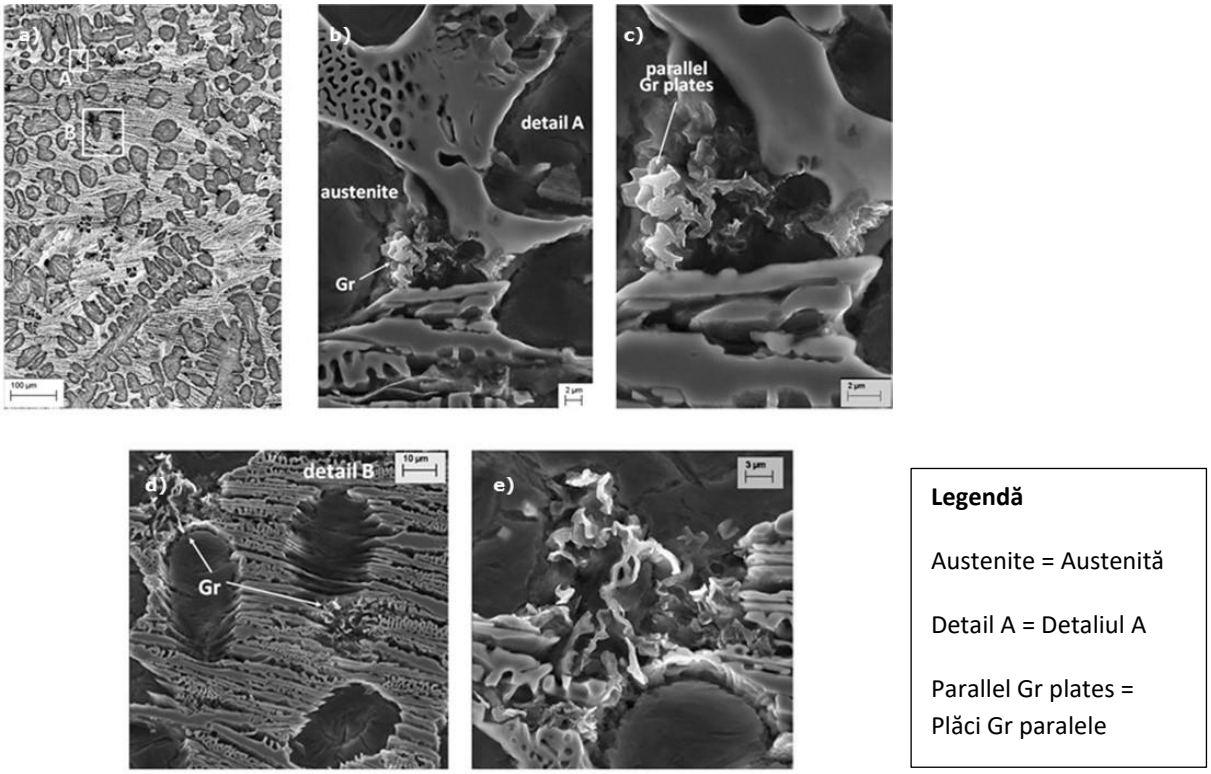


Figura 10. Imagini SEM ale solidificării pentru Q1SIG: a) grafitul întotdeauna în contact cu austenita la măriri mici; b) detaliu A: germinarea și creșterea grafitului la interfața austenită/lichid; c) măriri mai mari ale detaliului A, creșterea plăcilor de grafit paralele; d) detaliul B; e) măriri mai mari ale detaliului B [44].

În cazul fontelor SIG (încălzirile Q1SIG și Q2SIG) grafitul germinează la interfața austenită (martensită)/lichid (γ/L) în regiunile îmbogățite în carbon din cauza respingerii carbonului de către austenită și apoi cresc în lichid (carburi) (Figura 10a, b). Plăcile de grafit paralele care ies din faza γ se observă pe Figura 10c, ceea ce sugerează o creștere în cooperare γ - Gr în lichid. Orientarea Gr în apropierea austenitei pare să favorizeze o direcție paralelă cu interfața γ/L (Figura 10d, e). Aceste agregate Gr cresc apoi în lichid sub formă de grăunți sferici de grafit/austenită.

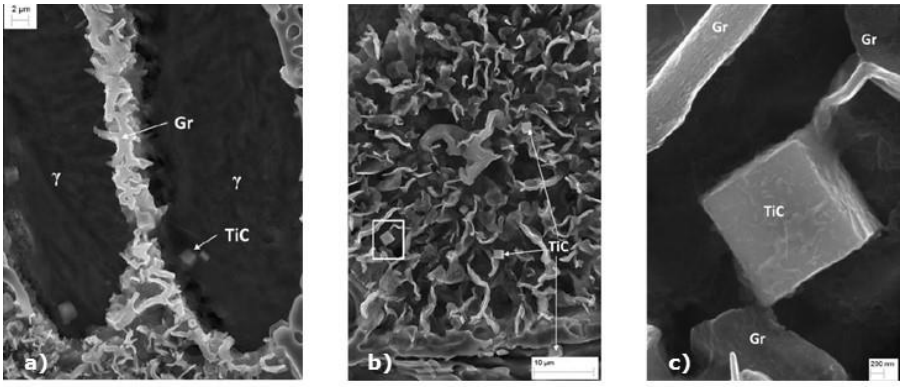


Figura 11. Imagini SEM de la încălzirea Q1SIG (0,18% Ti): a) interfața austenită/grafit și TiC în austenită; b) TiC în grăunții eutectici γ/Gr; c) TiC în contact cu lamele de grafit.

Un număr semnificativ de carburi de titan (TiC) au fost observate în microstructură (Figura 11a). Deși sunt în cea mai mare parte poziționate în dendritele austenite, există unele dovezi ale contactului lor direct cu grafitul (Figura 11b, c). Stefanescu și colab. [43] a detectat, de asemenea, numeroase TiC cuboidale în contact cu grafitul, dar autorii nu au fost siguri dacă acest lucru a reprezentat o dovadă suficientă pentru a accepta efectul de germinare al carburilor. Conform acestor noi descoperiri, este rezonabil să se presupună că carburile TiC cuboidale acționează ca nuclee de grafit. Pe de altă parte, nu s-au observat MnS.

Incluziunile complexe de titan s-au observat, de asemenea, la un nivel superior de 0,32% Ti (Q2SIG). Acestea au fost identificate mai întâi în probe metalografice neatacate cu o morfologie aciculară evidentă (Figura 12a, b). Așa cum se arată în spectrul acestor incluziuni în Figura 12c, acestea par să conțină S și Mn, denumite în continuare carburi de TiCS de tip acicular pentru a le distinge de carburile de TiC cuboidale. Acestea sunt întotdeauna în contact cu grafitul. Acest studiu SEM detaliat nu a detectat niciun MnS care să acționeze ca loc de germinare pentru SIG cu conținut redus de sulf, deci este posibil ca incluziunile TiCS să servească drept nuclee pentru grafit.

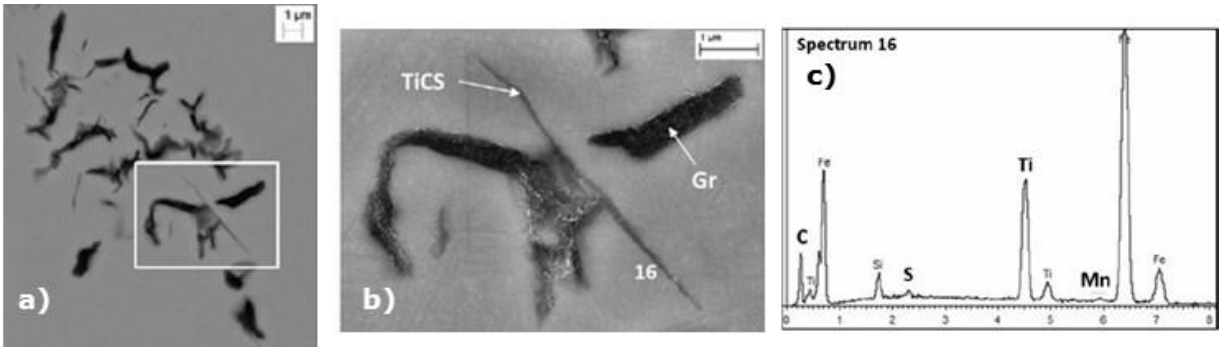


Figura 12. Imagini SEM de la încălzirea Q2SIG (0,32% Ti) fără atac a) carburi de grafit și titan la măriri mai mici; b) ac TiCS la măriri mai mari: c) spectrul WDX/SEM al acului TiCS [41].

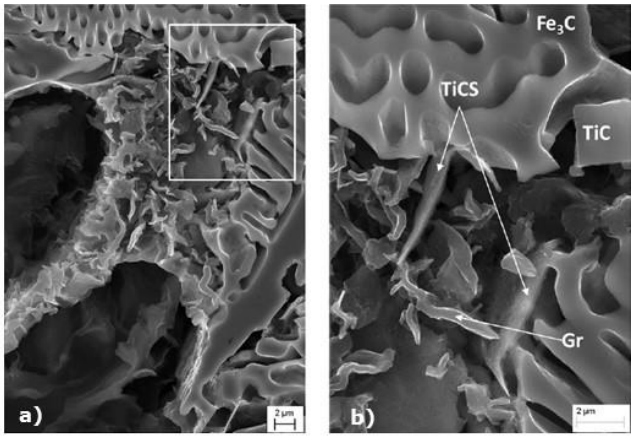


Figura 13. Imagini SEM pentru atacul adânc al acelor TiCS de fontă Q2SIG (0,32% Ti) la diferite măriri: a) mai mici; b) mai mari [41].

Aceste carburi de tip acicular nu au fost detectate anterior [44] deoarece după atacul adânc pot fi confundate cu grafitul. Cu toate acestea, după ce existența acestora a fost documentată din probe neatacate, a fost posibilă identificarea acestora pe probe SEM atacate adânc (Figura 13a, b).

În cazul încălzirii Q3LDG cu conținut redus de S și fără adaos de Ti, distribuția grafitului este similară celei din fontele SIG, dar morfologia este diferită. Plăcile de grafit sunt mai mari decât cele din SIG (Figura 14b). Nu au fost observate carburi de titan în această fontă, ceea ce era de așteptat având în vedere procentul redus de Ti (0,014%). Astfel, este rezonabil să se presupună că germinarea apare la interfața austenită/lichid (Figura 14a) în regiunile îmbogățite cu carbon, din cauza respingerii carbonului de către austenită în timpul solidificării. Această ipoteză este în concordanță cu faptul că adaosurile de grafit reprezintă un nucleant puternic în fonta cu grafit lamelar.

Legendă: Parallel Gr plates = Plăci Gr paralele

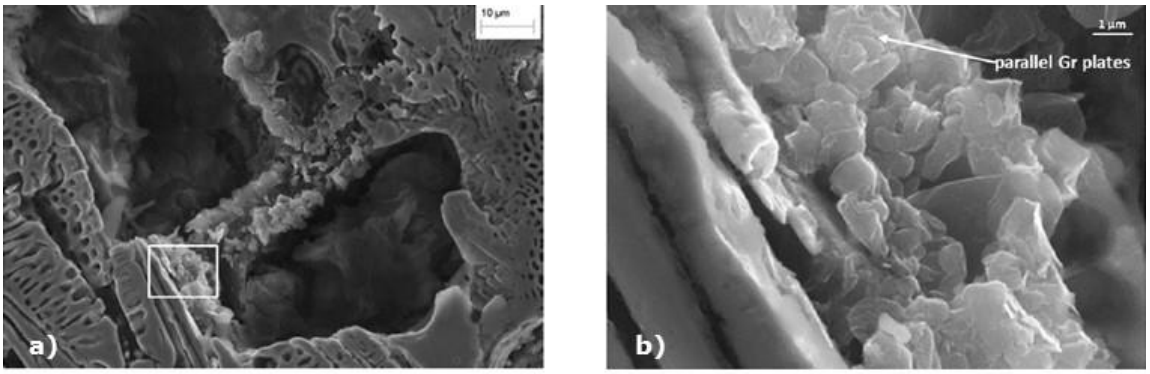


Figura 14. Solidificarea inițială la încălzirea Q3LDG a fontei cu conținut redus de sulf și fără adaos de titan (0,011% S, 0,014% Ti) la diferite măriri: a) mai mică; b) mai mare [41].

Morfologia grafitului în încălzirea Q4LDG de fontă cu conținut mediu de sulf (0,028% S) este similară cu cea a încălzirii Q3LDG care este de tip D, dar grafitul este puțin mai mare, cu o distribuție mai haotică și cu forme mai variate. Din nou, grafitul germinează la interfața austenită/lichid, dar uneori și pe MnS.

Ultima încălzire, Q5LAG, care are un conținut ridicat de sulf (0,12% S), prezintă grafit cu o morfologie complet diferită de tip A, mai uniform distribuit, cu un raport de aspect mai mare și rotunjime mai redusă (Figura 15A). Au fost observate numeroase incluziuni MnS, care prezintă o varietate de forme, de la poligonale la plăci. Nu toate sunt nuclee de grafit, dar când sunt (Figura 15b, c), grafitul înconjoară incluziunile MnS și apoi începe să se ramifice (Figura 16).

Legendă: Spectrum = Spectru; Detail A = Detaliul A

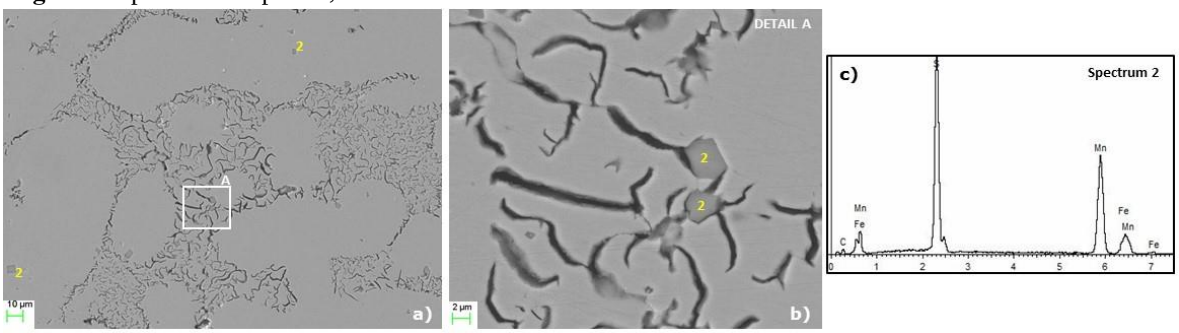


Figura 15. Solidificarea inițială pentru încălzirea Q5LAG a fontei cu conținut ridicat de sulf și fără adaos de titan (0,12% S, 0,013% Ti): a) microstructura generală neatacată; b) detaliu al grafitului germinând pe incluziunile MnS; c) spectrul WDX/SEM al MnS.

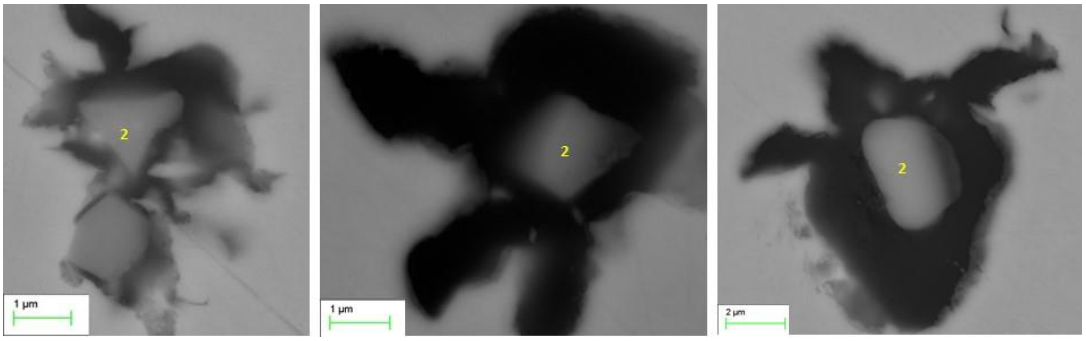


Figura 16. Ramificarea grafitului în jurul nucleelor de MnS [41].

5.2.1. INFLUENȚA ADĂUGĂRII DE SULF

Din rezultatele experimentale studiate, se poate confirma că, în fontele cu conținut foarte redus de sulf (0,011% S) cu raport Mn/S ridicat (51,8), grafitul interdendritic de tip D germinează la interfața austenită/lichid unde regiuni bogate în carbon sunt generate de respingerea carbonului din austenita de solidificare. Având în vedere faptul că conținutul de sulf crește la 0,028% și raportul Mn/S scade la 19,6, mare parte a germinării grafitului de tip D continuă să apară la interfața γ/L. Cu toate acestea, germinare limitată poate avea loc și pe incluziunile MnS.

La conținuturi mari în sulf (0,12% S) și reduse în Mn/S (4,4), atât tiparul de germinare cât și forma grafitului se modifică drastic. Incluziunile MnS care prezintă o varietate de forme devin principala sursă pentru nucleele grafitului lamelar de tip A. Grafitul crește acoperind mai întâi incluziunile și apoi se ramifică în lichid. S-au detectat oxizi și/sau sulfuri complexe de Zr, Al, Mg, Mn și Ca care acționează ca locuri de germinare pentru aceste MnSFigura 17). Această ipoteză este verificată de alți cercetători [45]. Valorile punctelor lor de topire și energiile lor libere de formare (Alte teorii se concentrează pe o structură dual de nuclee în SG, cu un miez din sulfură de Ca-Mg pentru fonta tratată cu Mg, înconjurat de o un înveliș exterior de oxid de Mg-Al-Si-Ti [21]. Aceste constatări au condus la teoria germinării SG în două etape în fontă, care sugerează că sulfurile inițiale servesc drept substraturi catalitice pentru oxizi, pe care germinează grafitul sferoidal. Deși probabil cea mai elaborată teorie a fost avansată de Skaland și colab. [23] care a susținut că majoritatea incluziunilor în fonta ductilă sunt produse primare sau secundare ale tratamentului cu Mg și au raportat că nucleele hexagonale sunt compuse din compuși cu strat dublu, și anume un miez din sulfuri (MgS și CaS) înconjurat de silicați (MgO SiO2 și 2 MgO SiO2) pe care apare creșterea epitaxială a grafitului.

Tabelul 2

Legendă: Spectrum = Spectru; Detail A = Detaliul A

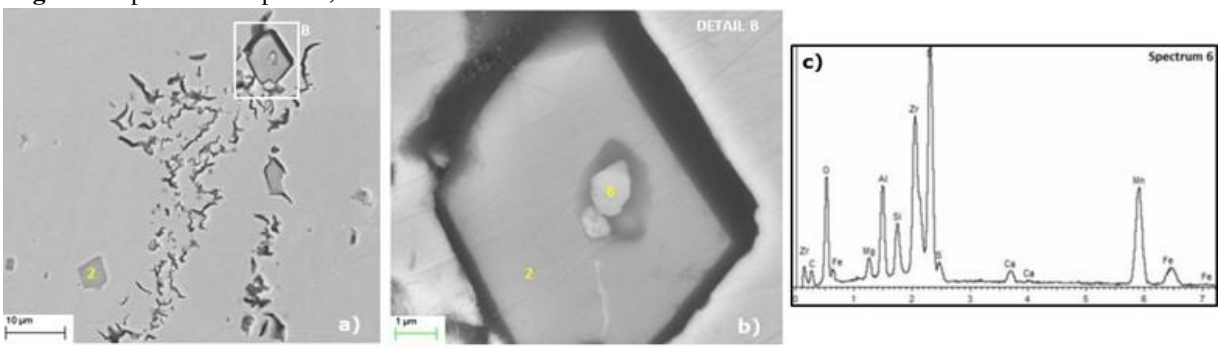


Figura 17. Germinarea și creșterea grafitului lamelar la încălzirea Q5LAG (0,12% S): a) măriri mai mici; b) detaliul al germinării grafitului într-un MnS cu alte nuclee; c) spectrul WDX/SEM al oxizilor și sulfurilor complexe [41].

5.2.2. INFLUENȚA ADAOSULUI DE TITAN

Adăugarea de titan la fontă afectează semnificativ atât forma grafitului cât și germinarea grafitului. În fontele cu conținut foarte redus de sulf (0,011% S), grafitul se transformă din interdendritic de tip D în SIG interdendritic foarte fin (Figura 18). Deși cea mai mare parte a germinării grafitului are loc în continuare la interfața γ/L, s-a observat, de asemenea, o anumită germinare pe TiC cuboidal.

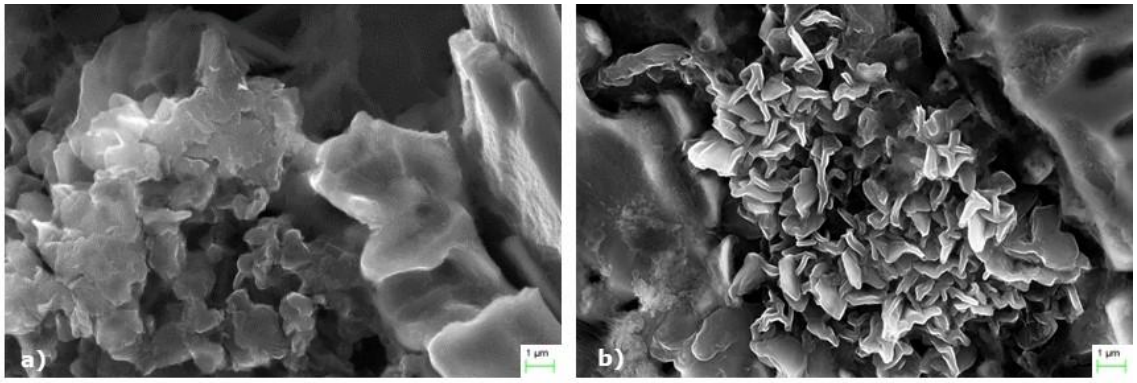


Figura 18. Forma grafitului în funcție de procentul de Ti: a) Q3LDG (0,014% Ti); b) Q1SIG (0,18% Ti).

Creșterea nivelului de Ti la 0,32% la același conținut de sulf nu pare să producă schimbări semnificative în microstructură, cu excepția formării compușilor complecși Ti-CS-Mn de tip acicular care sunt de obicei în contact cu grafitul oferind posibilitatea de a acționa ca nuclee.

5.2.3. INFLUENȚA NUCLEELOR ASUPRA CREȘTERII GRAFITULUI

După cum s-a discutat anterior, posibilitatea de a detecta o incluziune nemetalică care acționează ca loc de germinare pentru grafit în fonte cu procent redus de sulf este limitată. Această situație este total diferită atunci când acest nivel de sulf crește și, în cazul încălzirilor cu 0,12% S, MnS reprezintă principalele nuclee pentru grafit. Aceste sulfuri Mn au o formă poligonală clară (dreptunghiulară, triunghiulară, pentagonală) așa cum este prezentat în Figura 19. Acestea par să joace un rol important în creșterea grafitului, deoarece, conform imaginilor, în stadiile inițiale de solidificare, grafitul precipită în jurul lor, urmând cu fidelitate forma incluziunilor, stabilind direcțiile de creștere.

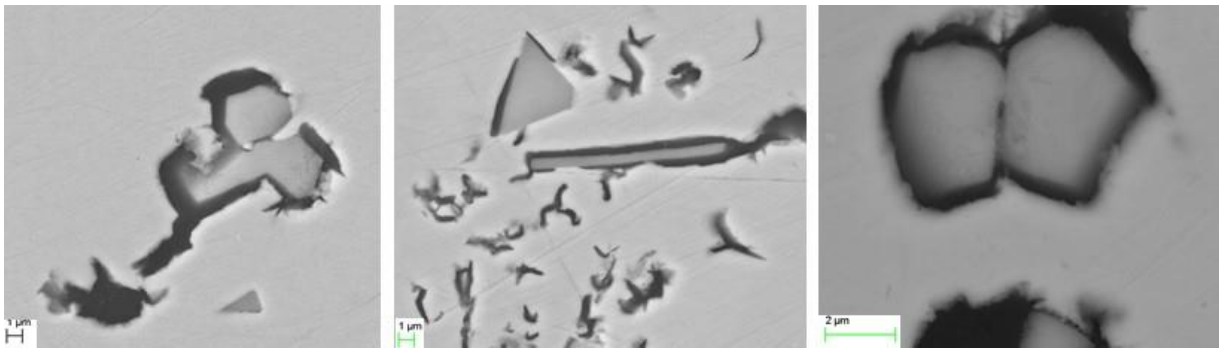


Figura 19. Diferite forme de incluziuni MnS la încălzirea Q5LAG (0,12% S).

5.3. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT „TADPOLE“

S-au efectuat trei încălziri diferite într-un cuptor de inducție de medie frecvență cu capacitatea de 100 kg. Pentru fiecare încălzire s-au turnat șase cupe de analiză termică (TA) standard. Ca întotdeauna, inocularea a fost făcută direct în cupe cu 0,2% dintr-un inoculant disponibil în comerț, a cărui compoziție este rezumată în Tabelul 9.

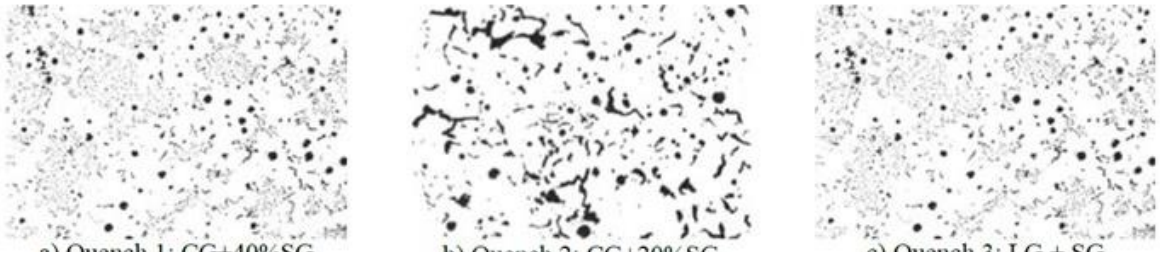
Tabelul 9. Compoziția chimică (% masă) a inoculantului.

REF.	Si	Al	Ca	Mn	Ti	Zr	Ce	Ba	Mg	Bi
CeBaBi	70,00	0,82	1,49	0,15	0,10	0,05	0,20	0,53	<0,10	0,35

Compoziția chimică a celor trei încălziri experimentale și morfologia grafitului pe cupele răcite fără a fi răcite rapid este dată în Tabelul 10. Unele microstructuri tipice la sfârșitul solidificării pentru cele trei încălziri sunt date în Figura 20.

Tabelul 10. Compoziția chimică a fontelor și microstructura generală.

REF.	GRAFIT	ANALIZĂ CHIMICĂ, wt%							MICROST.
		C	Si	CE	Mn	P	S	Mg	
Răcire 1	CG+SG	3,69	2,00	4,29	0,14	0,016	0,014	0,022	CG+40%SG
Răcire 2	CG+SG	3,68	2,14	4,32	0,14	0,016	0,014	0,020	CG+20%SG
Răcire 3	LG+SG	3,77	2,23	4,44	0,14	0,015	0,015	0,013	LG+SG



a) Răcire 1: CG+40%SG b) Răcire 2: CG+20%SG c) Răcire 3: LG+SG

Figura 20. Microstructuri tipice la finalul solidificării.

Se descrie un nou tip de grafit, cunoscut sub numele de grafit „tadpole“ (TPG), un termen introdus pentru a descrie un grafit sferoidal care a dezvoltat una sau mai multe cozi care definesc începutul tranziției de la SG la CG, așa cum se arată în Figura 21.

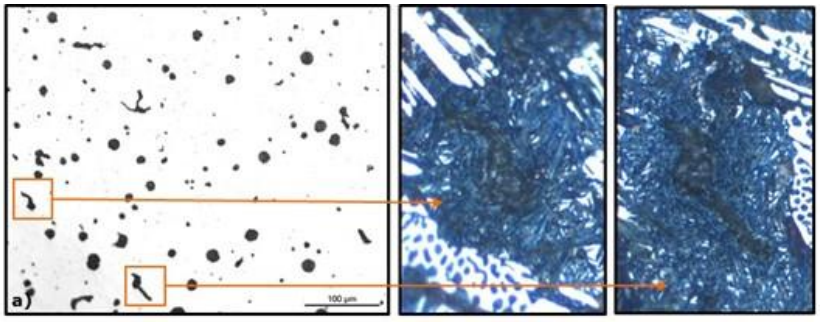


Figura 21. Formarea grafitului „tadpole“ într-un specimen răcit: microstructura în 2D, neatacat (stânga) și atacat cu nital (dreapta).

Micrografe SEM tipice ale grafitului „tadpole“ sunt prezentate în Figura 22. În acest caz, s-au dezvoltat două cozi, ambele cu orientări diferite. Se observă și o zonă de tranziție clară. În regiunea în care SG începe să genereze cozi care devin CG, ramificarea grafitului pare să aibă loc prin defecte de limite de macle care duc la despicarea lamelelor de-a lungul planului bazal [29].

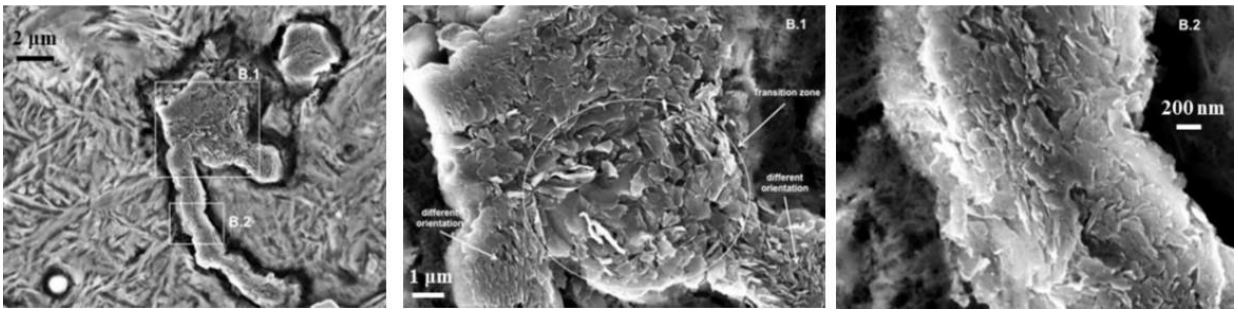


Figura 22. Microstructuri SEM ale grafitului „tadpole“ (de la răcirea 2).

La conținuturi reduse de Mg, de 0,013%, insuficiente pentru formarea CG, LG este foarte curbat în colonia eutectică, în timp ce lichidul răcit prezintă sferoide de grafit (Figura 23a, b). Creșterea grafitului continuă să se desfășoare de-a lungul planului (0001), dar curbarea amplă a plăcii are loc ca urmare a unui defect de limită de unghi inferior sau de maclă (Figura 23c).

Legendă: Detail A = Detaliul A

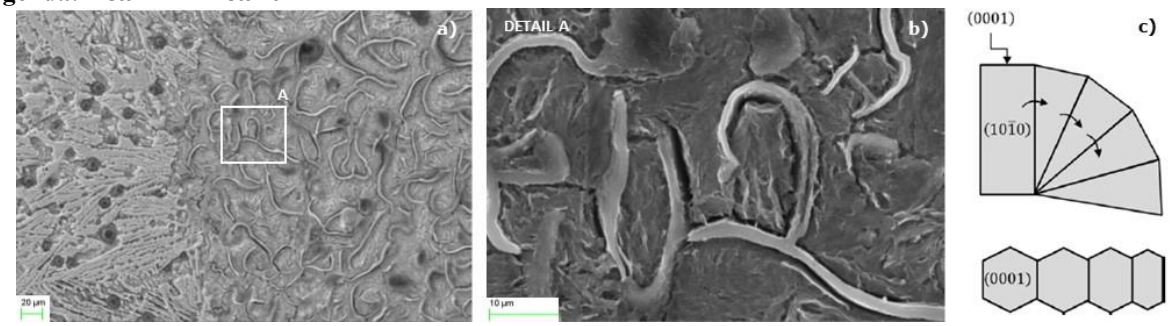


Figura 23. Grafitul lamelar foarte curbat obținut din răcirea 3: a) microstructura generală cu unele lamele conectate la un grafit destul de compactizat; b) detaliu al începutului despicării grafitului; c) schema creșterii curbate a grafitului ca urmare a unui defect de limită de unghi inferior sau de maclă.

Având în vedere aceste rezultate, secvența formei grafitului, care se modifică cu creșterea Mg, poate fi postulată după cum urmează. Pe măsură ce se adaugă Mg la topitură în cantități de aproximativ sub 0,015%, planele de grafit încep să se despartă prin maclarea sau răsucirea planelor așa cum se prezintă schematic în Figura 24. Suprafața grafitului devine aspră cu planele care ies în evidență și cresc în direcții diferite. Această creștere curbată a grafitului, determinată de reducerea la minimum a tensiunii superficiale, produce lamele de grafit foarte curbate, tipice pentru fontele cu un grad ridicat de subtratare.

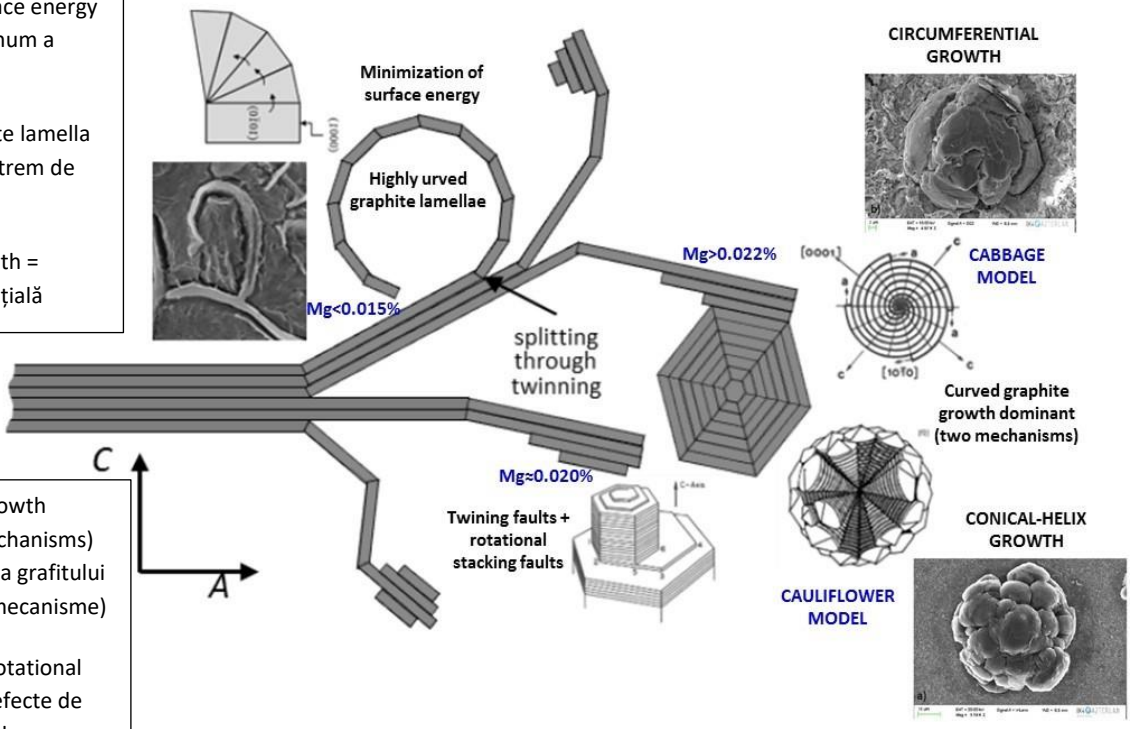
Având în vedere faptul că conținutul de Mg crește în intervalul tipic pentru fonta CG (0,018-0,022%), în plus față de defectele de maclare, apar defecte de împachetare elicoidală. Se generează un număr mare de plăci subțiri sau groase de diferite orientări (Figura 22). Pe măsură ce Mg continuă să crească, creșterea curbată a grafitului devine dominantă, generând grafit sferoidal prin unul dintre cele două mecanisme, creșterea circumferențială (modelul varză) sau creșterea conică-elicoidală (modelul

Legendă

Minimization of surface energy = Reducerea la minimum a tensiunii superficiale

Highly curved graphite lamella = Lamele de grafit extrem de curbate

Circumferential growth = Creștere circumferențială



Curved graphite growth dominant (two mechanisms) = Creștere curbată a grafitului dominantă (două mecanisme)

Twinning faults + rotational stacking faults = Defecte de maclare + defecte de împachetare elicoidală

Cauliflower model = Model

Figura 24. Secvența de formare a grafitului în funcție de conținutul de Mg.

5.4. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT COMPACTIZAT

Trei încălziri cu conținuturi diferite de titan (0,008, 0,019 și 0,0037% masă) s-au produs într-un cuptor de inducție de medie frecvență cu capacitatea de 100 kg. Compozițiile chimice ale încălzirilor experimentale sunt prezentate în

Tabelul 11. Compoziția chimică (masa %) a fontelor experimentale.

C	Si	Mn	P	S	Mg	Ti
3,57	2,03	0,15	0,012	0,005	0,014	0,008
3,63	2,06	0,15	0,015	0,006	0,017	0,019
3,64	1,97	0,16	0,012	0,005	0,014	0,037

Un total de 27 de cupe de analiză termică (TA) standard au fost turnate din topituri (optsprezece inoculate și nouă neinoculate). Inocularea s-a efectuat direct în cupe prin adăugarea a 0,2% din doi inoculanți disponibili în comerț ale căror compoziții sunt sintetizate în Tabelul 12.

Tabelul 12. Compoziția chimică (% masă) a inoculantului.

REF.	Si	Al	Ca	Mn	Ti	Zr	Ce	Ba	Mg
Ce	70,6	0,87	1,08	0,20	0,06	0,10	1,61	<0,10	<0,10
ZrMn	62,6	1,01	1,79	5,96	0,13	6,77	<0,05	0,65	0,22

Tabelul 13. Tratamentul lichid al cupelor TA.

ÎNCĂLZIRE	% Ti ÎN TOPITURĂ	INOCULANT	NR. DE NUCLEE
1	0,008	Fără	25
		Ce	21
		ZrMn	30
2	0,019	Fără	29
		Ce	33
		ZrMn	50
3	0,037	Fără	24
		Ce	24
		ZrMn	11

Tratamentul lichid al diferitelor cupe TA și cantitatea de Ti din fonta de bază sunt prezentate în Tabelul 13. Solidificarea fierului a fost întreruptă prin răcirea rapidă în saramură la intervale crescătoare pentru optsprezece din aceste cupe TA, cu scopul de a obține informații privind microstructura și locurile de germinare în diferite etape în timpul solidificării (imediat după turnare și după 60 de secunde).

După cum s-a menționat anterior, a fost efectuată o examinare a grafitului pe probe neatacate cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj cu tun pentru emisii de câmp (FEG-SEM). Un exemplu al acestei proceduri este ilustrat în Figura 25 arătând un grafit compactizat care crește în jurul unei incluziuni complexe dintr-o probă cu 0,008% Ti inoculată cu inoculantul ZrMn și răcită rapid după 60 de secunde.

Se identifică trei zone diferite. Spectrul 1 indică prezența clară a Mg, Si, Al și N. Spectrul pentru poziția 2 indică două vârfuri clare de Mg și S și două vârfuri mici pentru Ca și O. Spectrul 3 este foarte similar, dar cu o creștere importantă a vârfului S și un vârf mic al La. Analiza hărților radiografice ale compoziției prezentată în Figura 26 confirmă rezultatele sugerate de spectre, cu o concentrație importantă de S, Mg, Ca și O în miez, însoțită într-unul din colțuri de o concentrație importantă de Mg, Si, Al și N.

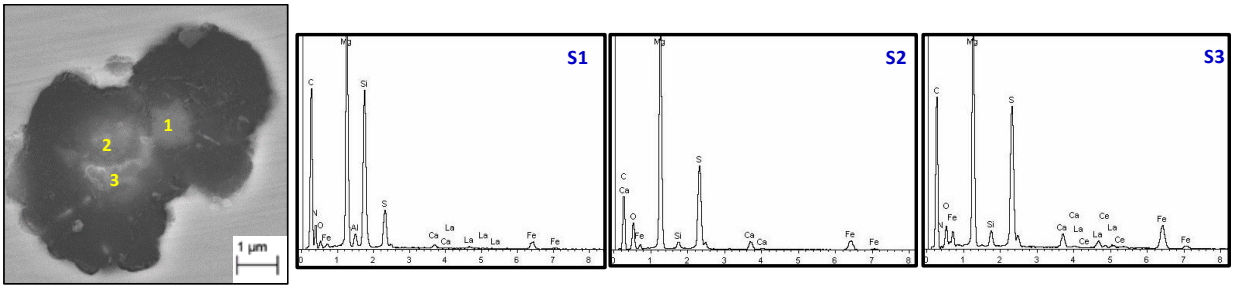


Figura 25. Un grafit compactizat care crește în jurul unui nucleu complex și spectrele WDX/SEM la trei poziții diferite pe incluziune.

O analiză mai detaliată, utilizând grafice ale concentrației razelor X, arată că Mg, S, Ca și La prezintă vârfuri de compoziție în aceeași poziție (Figura 27). Apoi, Mg, Si, Al și N prezintă de asemenea maximumuri coincidente. În cele din urmă, maximumul O este situat în aceeași poziție ca și maximumul pentru Mg. Astfel, acest nucleu pare să fie format dintr-un oxid de Mg înconjurat de o sulfură mare rotunjită de Mg-Ca-La, a cărei creștere a fost restricționată într-o direcție de un complex (MgSiAl)N.

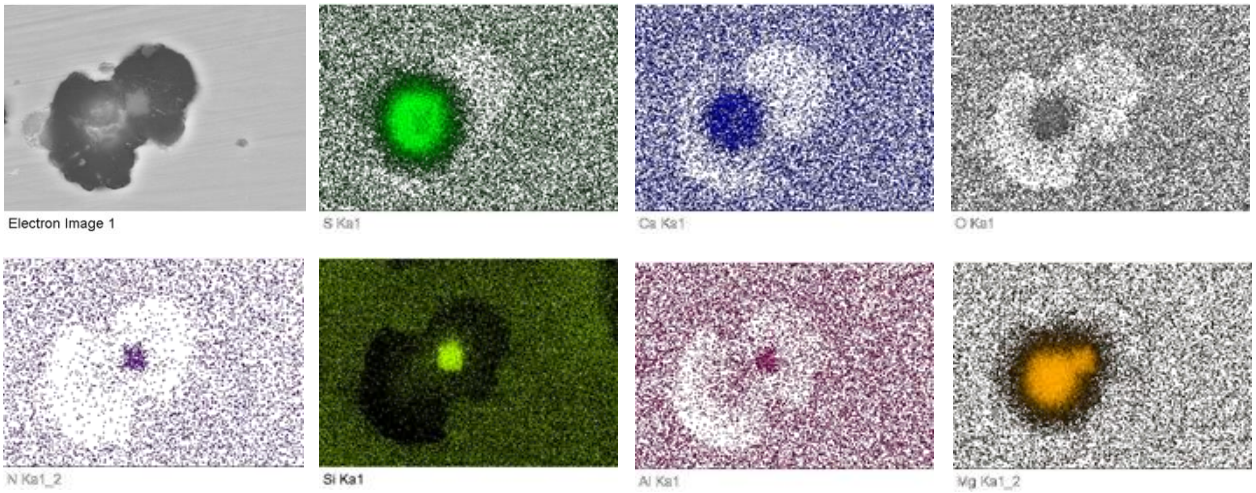


Figura 26. Hărți radiografice ale compoziției pe grafitul compactizat din Figura 25.

Legendă: Electron image = Imagine electronică

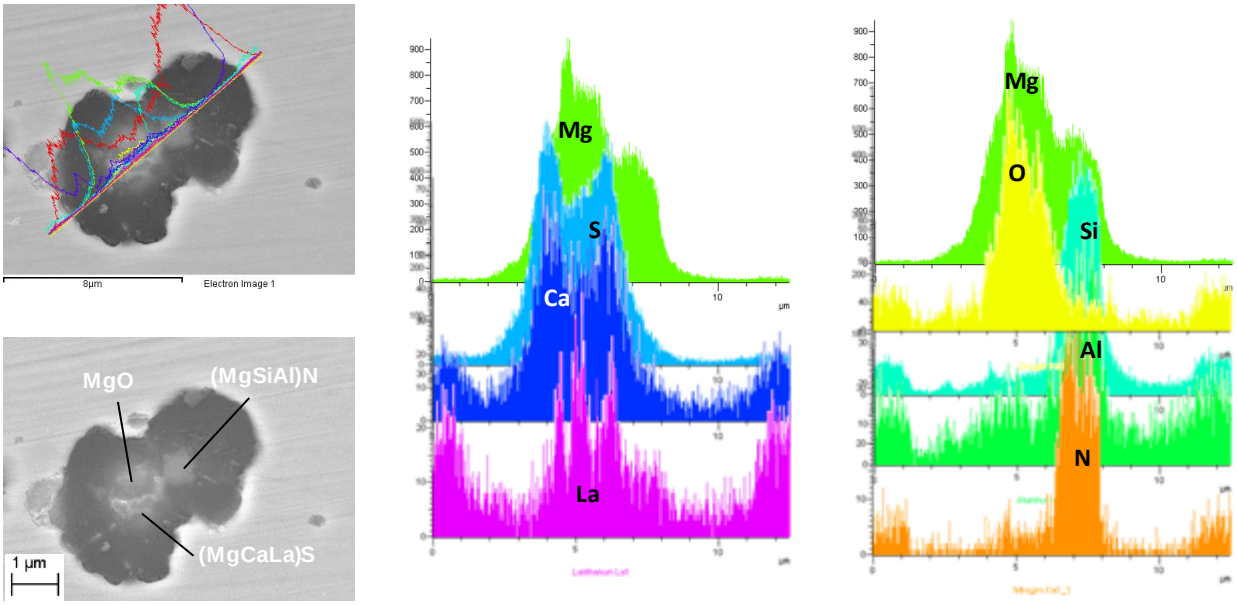


Figura 27. Graficele concentrației razelor X pe grafitul compactizat din Figura 25.

Tabelul 14. Procentul de incluziuni detectate în grafit care acționează ca nuclee.

% Ti ÎN TOPITURĂ	INOC.	Ti(CN)	(MgSiAl)N	SULFIZI	OXIZI	SILICAȚI
0,008	fără	0%	46%	33%	21%	0%
	Ce	0%	50%	37%	13%	0%
	MnZr	0%	43%	23%	23%	11%
0,019	fără	31%	21%	31%	14%	3%
	Ce	21%	37%	27%	15%	0%
	MnZr	35%	20%	34%	9%	2%
0,037	fără	50%	0%	50%	0%	0%
	Ce	42%	0%	49%	9%	0%
	MnZr	47%	0%	43%	10%	0%

Această procedură se aplică pentru tot grafitul studiat în această cercetare și, ca rezultat, un rezumat al diferitelor incluziuni detectate care acționează ca locuri de germinare este prezentat în

Tabelul 14. Acest rezumat depinde de inoculant, nivelul de titan în topitură și durata răcirii rapide. Se observă că sulfurile, nitrurile Mg-Si-Al, Ti(CN) și oxizii și silicații, într-o măsură mai mică, reprezintă principalele incluziuni nemetalice. Principalele diferențe sunt apreciate în funcție de conținutul de titan.

5.4.1. EFECTUL ADAOSULUI DE TITAN ÎN METALUL DE BAZĂ

Sulfurile Mg-Ca sunt singurele incluziuni detectate în toate probele studiate în această cercetare, independent de cantitatea de titan prezentă în fonta de bază. În cazul a 0,037% Ti, sulfurile apar combinate cu Ti(CN), care pare să-și limiteze creșterea în una sau mai multe direcții (Figura 28).

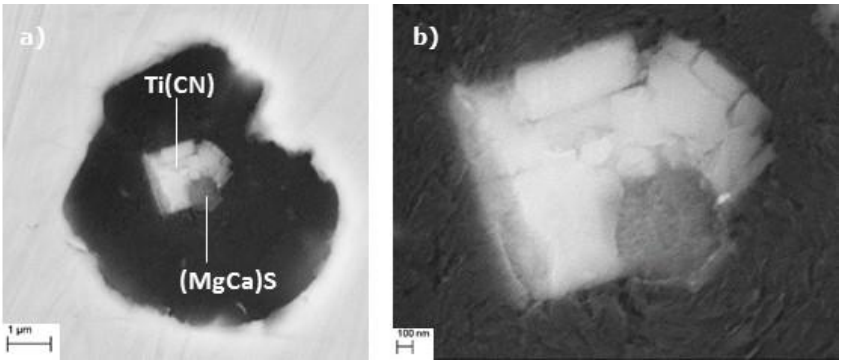


Figura 28. Imagini SEM dintr-o probă care nu a fost inoculată, cu un procent ridicat de Ti (0,037): a) Ti(CN) care restricționează creșterea unui (MgCa)S; b) detaliu al incluziunilor.

În cazul unui procent redus de Ti (0,008%), sulfurile își pierd dominanța în favoarea nitrurilor complexe (Mg-Si-Al), care nu se combină cu acestea. Aceste sulfuri par a avea o formă sferică clară, germinând în unele cazuri pe oxizi de Mg cu aceeași formă rotunjită (Figura 29). Unele RE, în special Ce și La, au fost detectate în sulfuri, în special în învelișul exterior (Figura 29).

În funcție de conținutul de titan al metalului de bază, aceste sulfuri sunt însoțite de Ti(CN) sau (MgSiAl)N, ambele având o formă poligonală clară. Ti(CN) prezintă o formă mai cubică (Figura 28a) față de Mg-Si-Al, care pare să prezinte una mai mult poligonală, mare și dreptunghiulară (Figura 30A). Ambele tipuri de nitruri pot fi detectate acționând ca nuclee pentru grafit și chiar unul pentru altul în cazul carbonitrurilor Ti (Figura 30a) sau în matrice fără grafit asociat (Figura 30b-c). Eficiența germinării acestor nitruri este favorizată de structura lor cristalină (pe baza calculelor abaterilor descrise anterior).

Legendă: Electron image = Imagine electronică

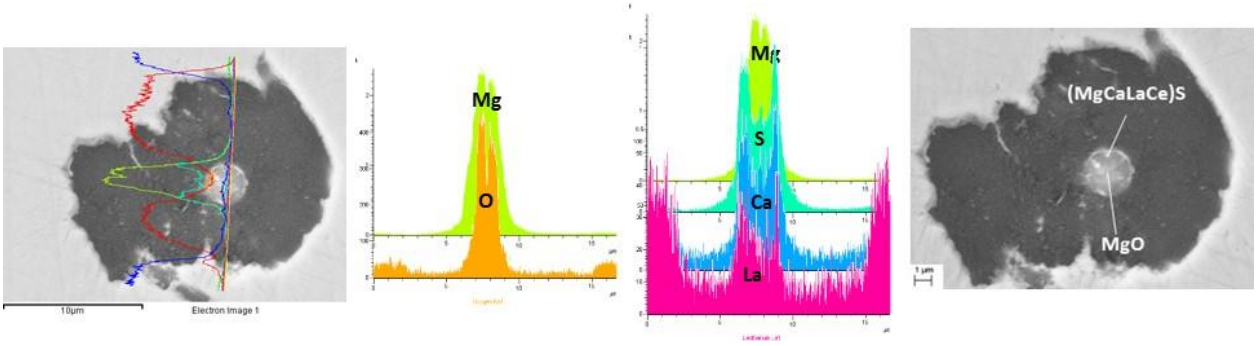


Figura 29. O sulfură rotundă complexă care germinează pe un MgO, acționând și ca nucleu pentru un grafit din încălzirea cu Ti 0,008%.

Este important de observat că, deși mare parte din nitrurile Mg-Si-Al s-au detectat acționând singure ca locuri de germinare, nu există dovezi ale vreunui Ti(CN) ca incluziune unică pentru grafit și se pare că au nevoie întotdeauna de prezența unei sulfuri pentru a-și prezenta nucleantul (Figura 28).

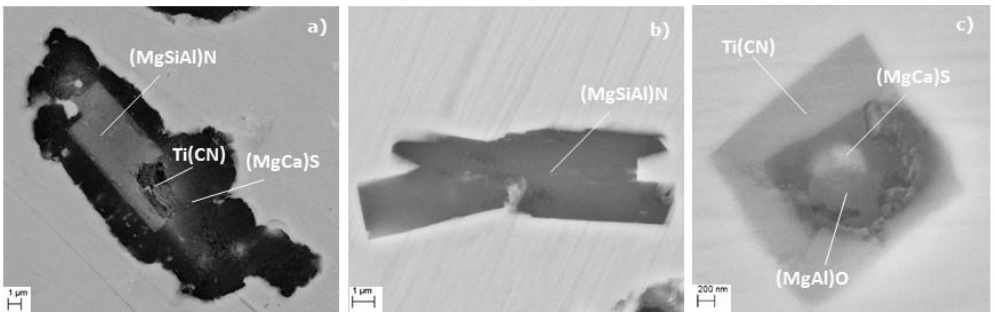


Figura 30. Incluziuni nemetalice Ti(CN) și (MgSiAl)N: a) ambele acționând ca nuclee; b) nitrură complexă de Mg-Si-Al în matrice fără niciun grafit asociat; c) Ti(CN) cubic clar în matrice.

Nu s-a detectat (MgSiAl)N ca nucleu în fonta cu procent ridicat de Ti. Acest lucru se datorează faptului că conținutul ridicat de titan nu permite azotului să se combine cu nimic altceva. Ceva similar se întâmplă cu Ti(CN) pentru fonte cu un nivel redus de Ti, ceea ce arată relația inversă dintre aceste incluziuni nemetalice (Figura 31). Pe baza acestor rezultate, se poate concluziona că concentrația de titan în metalul de bază modifică nucleele preferate.

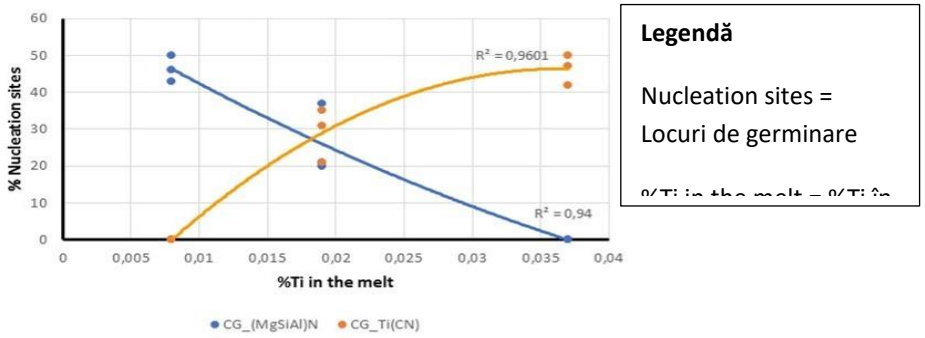


Figura 31. Relația dintre (MgSiAl)N și Ti(CN) care acționează ca locuri de germinare pentru CG.

Deși într-o măsură mai mică, s-au detectat niște oxizi care acționează ca locuri de germinare pentru grafit. În cele mai multe cazuri, aceștia sunt MgO, dar s-au detectat și unii oxizi (MgAl)O, în ansamblu, în fontele cu un procent ridicat de Ti (Figura 32A).

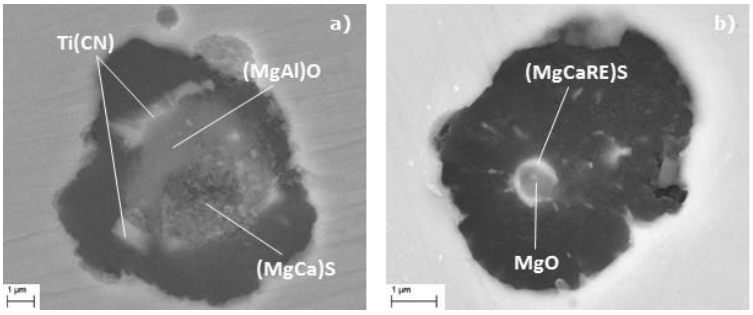


Figura 32. Oxizi care acționează ca nuclee pentru probele inoculate cu ceriu, răcite rapid după 60 de secunde: a) fontă cu 0,0037% Ti; b) fontă cu 0,019% Ti.

Oxizii au fost detectați practic pentru toate nivelurile de titan. Aceștia sunt de obicei rotunjiți (Figura 32b) ceea ce presupune că erau în stare lichidă în momentul în care au servit ca nuclee pentru alte faze, deși există câteva situații în care formează nucleul prin tot grafitul fără o formă stabilită(Figura 33). Este interesant de subliniat faptul că oxizii par să acționeze ca nuclee pentru sulfuri (Figura 28,Figura 32) mai mult decât nucleantul direct pentru grafit.

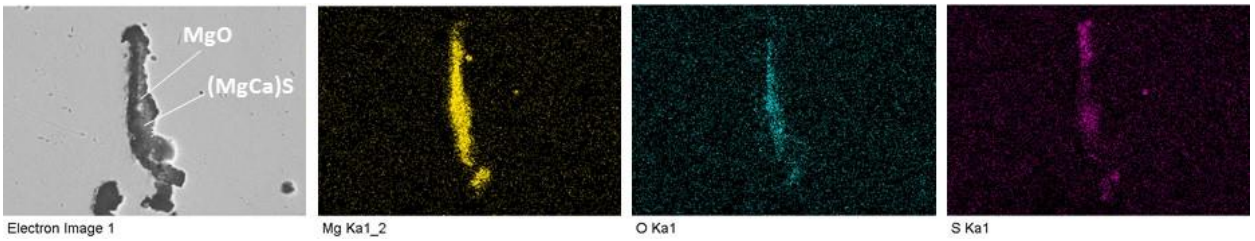


Figura 33. Oxidul de Mg și sulfura Mg-Ca acționând ca nuclee pentru un CG (0,008% Ti).

În cele din urmă, s-au observat unii silicați care acționează ca loc de germinare pentru grafit, dar numai în fontă cu conținut redus sau mediu de Ti. Prezenta lor este aproape întâmplătoare, cu excepția probei cu 0,008% Ti și inoculată cu ZrMn. De regulă, acești silicați sunt bogați în Al, La și Ce și s-au detectat în principal acționând ca nucleanți pentru oxizi (Figura 34).

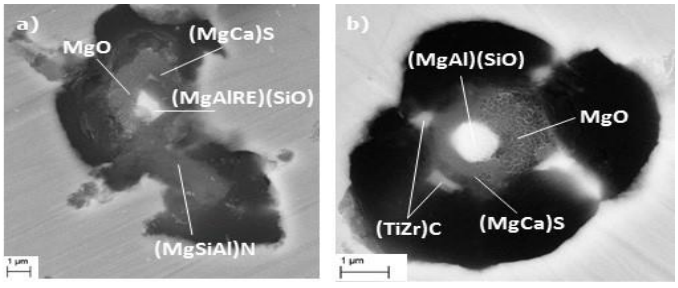


Figura 34. Silicați complecși detectați în grafitul fierului inoculat cu ZrMn: a) conținut redus de Ti (0,008%); b) conținut mediu de Ti (0,019%).

5.4.2. EFECTUL PROCESULUI DE INOCULARE

Influența procesului de inoculare a fost studiată prin adăugarea a două tipuri diferite de inoculanți, unul bogat în Ce comparativ cu celălalt, care este bogat în ZrMn (Tabelul 12). În termeni generali, se poate concluziona că nu există nicio diferență semnificativă în tipul de incluziuni generate între probele inoculate și cele neinoculate, dar există câteva aspecte care trebuie să fie luate în considerare.

5.4.2.1. Inoculantul Ce

Utilizarea unui inoculant bogat în Ce nu are un efect semnificativ asupra naturii incluziunilor detectate ca nuclee. Datorită unei energii libere interfaciale mai mici la interfața de germinare [7.8], grafitul germinează de preferință pe sulfuri de RE (Figura 29.Figura 32b) sau silicați de RE (Figura 34a) asupra oxizilor de RE în timpul solidificării.

Prezența acestor sulfuri Mg-Ca-Ce-La este legată mai mult de timpul de răcire rapidă decât de inoculantul utilizat. Aceste incluziuni nemetalice de RE devin locuri de germinare eterogenă pentru grafit în ultimele etape de solidificare [46]. Această concluzie este susținută de faptul că acestea sunt rareori găsite în nuclee la timpii de răcire rapidă inițiali (Figura 35a), în timp ce devin obișnuite în nuclee detectate la fracțiuni solide mai mari, independent de procesul de inoculare (Figura 35b). Acestea ar putea fi considerate ca un al doilea tip de locuri de germinare care necesită mai mult timp pentru a se activa.

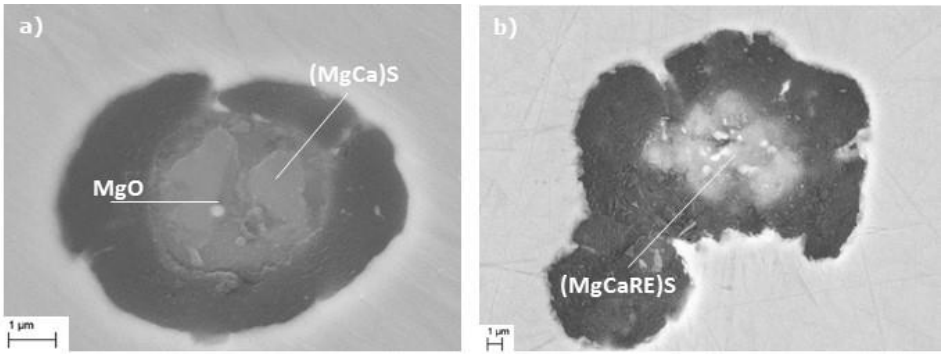


Figura 35. Imagini SEM ale grafitului cu 0,008% Ti: a) probă inoculată cu Ce și răcită imediat după turnare (fără prezență de RE); b) probă neinoculată răcită rapid după 60 de secunde (RE ca sulfură).

5.4.2.2. Inoculantul ZrMn

Utilizarea unui inoculant bogat în ZrMn prezintă rezultate disparate, iar influența sa depinde în totalitate de conținutul de Ti în fonta de bază. În acest fel, efectul inoculantului ZrMn este clar, dar numai în probele cu nivel mediu-ridicat de Ti, unde majoritatea carbonitrurilor de Ti sunt îmbogățite în zirconiu. În timp ce afinitatea Zr la Ti formează în mod evident nitruri, Zr în sine nu reacționează cu N sau, cel

puțin, combinația complexă de Mg-Si-Al este mai puternică pentru a contracara N la niveluri reduse de Ti și nu există nicio prezență de Zr în nicio incluziune în fonte cu 0,008% Ti. Nu există dovezi cu privire la existența unor sulfuri de Mn.

5.4.3. EFECTUL TIMPULUI DE RĂCIRE RAPIDĂ

Tehnica de răcire rapidă utilizată în această cercetare ridică următoarele două preocupări: 1) poate cauza precipitarea incluziunilor care nu se vor forma în timpul răcirii mai lente; 2) subrăcirea mare poate provoca precipitarea grafitului pe incluziunile care nu prezintă epitaxie și/sau abatere redusă cu grafitul. Cu toate acestea, la analiza probelor răcite rapid după 60 de secunde (când reacția eutectică era aproximativ pe jumătate finalizată) și a probelor care nu au fost răcite rapid (Figura 36) s-a constatat că natura incluziunilor a fost aceeași, singura diferență fiind prezență mai frecventă a elementelor RE.

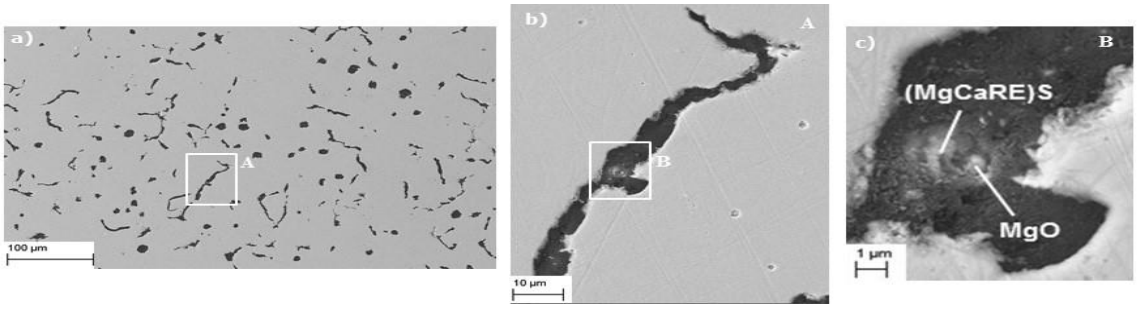


Figura 36. Cupă de analiză termică nerăcită rapid: a) microstructura generală la 400x; b) detaliu al unui grafit compactizat cu nuclee; c) detaliu al nucleelor formate de un oxid și un sulfid complex.

5.4.4. INFLUENȚA NUCLEELOR ÎN CREȘTEREA GRAFITULUI

Nitrurile complexe de Mg-Si-Al par să determine creșterea grafitului în direcții longitudinale și transversale (a se vedea săgețile din Figura 37), și ceva similar se întâmplă cu sulfurile, dar indicând o creștere sferică concentrică în jurul nucleului [47], cu excepția faptului că, în acest caz, creșterea poate fi întreruptă în unele direcții de una sau mai multe cozi (Figura 38). Acest comportament poate fi explicat de creșterea circumferențială a grafitului sau a sectoarelor care cresc perpendicular pe fețele incluziunilor în stadiile inițiale.

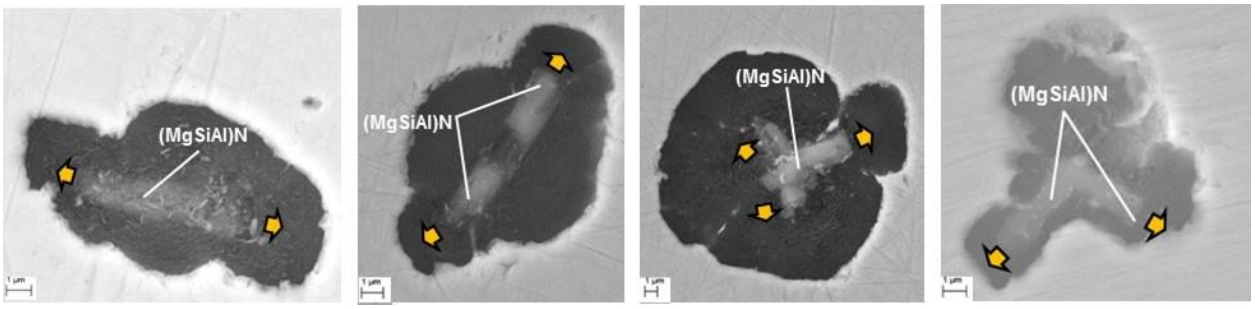


Figura 37. Influența (MgSiAl)N în creșterea grafitului compactizat din topitura cu 0,008% Ti.

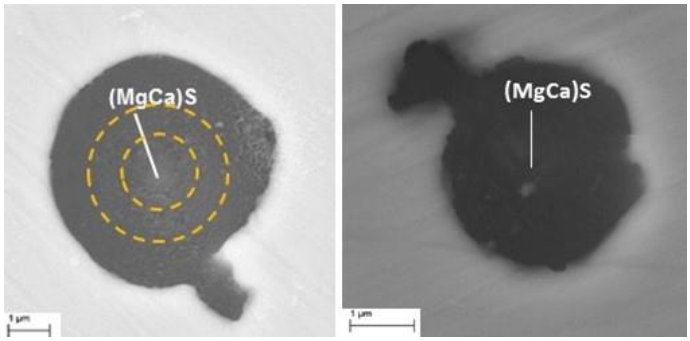


Figura 38. Creșterea circumferențială a grafitului compactizat („tadpole") în jurul sulfurilor de Mg-Ca din topitură cu Ti redus.

Această relație directă între tipul de incluziune și creșterea grafitului dispare atunci când aceste incluziuni nemetalice se combină între ele și/sau cu carbonitrurile de Ti (Figura 39). Conform celor prezentate mai sus, nucleele au un efect semnificativ în dezvoltarea inițială a agregatului de grafit și, atunci când nucleul este sferic, pachetele sunt mai puțin dezorganizate în comparație cu cazul nucleelor cuboidale sau prismatice. Prezența acestor incluziuni depinde de nivelul de Ti din fonta de bază, deci este posibil să se stabilească faptul că conținutul de Ti din metalul de bază modifică locurile de germinare, dar și creșterea grafitului.

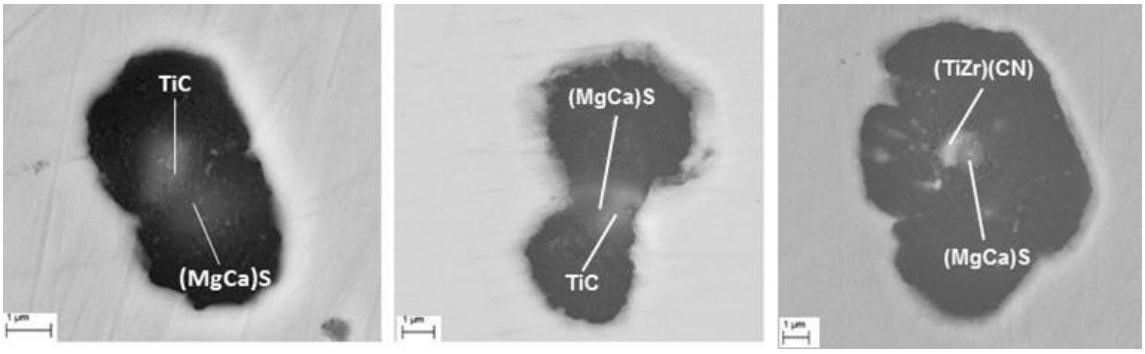


Figura 39. Grafit compactizat germinat în sulfuri + incluziuni ale carburilor de Ti. Nu există nicio legătură evidentă între nuclee și creșterea grafitului.

5.5. REZULTATE EXPERIMENTALE. GRAFIT SFEROIDAL

În cuptorul de inducție de medie frecvență cu capacitate de 100 kg s-au efectuat șase încălziri cu conținuturi diferite de titan (0,007, 0,011, 0,014, 0,02, 0,03 și 0,036), a căror compoziție este rezumată în Tabelul 15. Un total de 32 de cupe de analiză termică (TA) standard au fost turnate din topituri (douăzeci și două inoculate și zece neinoculate). Inocularea s-a efectuat direct în cupe prin adăugarea a 0,2% din inoculanți disponibili în comerț ale căror compoziții sunt sintetizate în Tabelul 16. Tratamentul lichid al diferitelor cupe TA și cantitatea de Ti din fonta de bază sunt prezentate în

Tabelul 17. Solidificarea fontei a fost întreruptă prin răcire rapidă în saramură imediat după turnare, în cazul a șaisprezece dintre aceste cupe TA, pentru a preveni creșterea excesivă a grafitului sferoidal. După răcirea la temperatura camerei, cupele au fost tăiate și pregătite pentru examinare metalografică.

Tabelul 15. Analiza chimică a topiturilor experimentale (masa în%).

Topitură	C	Si	Mn	P	S	Mg	Ti	<0,1%
07	3,69	2,01	0,17	0,016	0,007	0,053	0,007	Cr,Ni,Mo
11	3,75	1,91	0,18	0,021	0,006	0,056	0,011	Cr,Ni,Mo
14	3,68	1,87	0,24	0,005	0,009	0,044	0,014	Cr,Ni,Mo
20	3,30	2,00	0,19	0,018	0,01	0,041	0,020	Cr,Ni,Mo
30	3,78	1,93	0,22	0,016	0,009	0,038	0,030	Cr,Ni,Mo
36	3,55	1,84	0,21	0,023	0,009	0,053	0,036	Cr,Ni,Mo

Tabelul 16. Compoziția chimică (masa în%) a inoculanților.

SIMBOL	Si	Al	Ca	Mn	Ti	Zr	Ce	Ba	Mg	Bi
Al	72,9	3,81	1,42	0,18	0,07	<0,05	<0,05	0,38	<0,10	<0,02
Ti	52,9	1,16	0,89	0,32	9,37	0,06	0,07	<0,1	<0,10	<0,02
BiCe	70,0	0,82	1,49	0,15	0,10	<0,05	0,20	0,53	<0,10	0,35
Ce	70,6	0,87	1,08	0,2	0,06	0,1	1,61	<0,1	<0,10	<0,02
Ba	63,6	1,03	1,21	0,14	0,07	<0,05	<0,05	9,82	<0,10	<0,02
MnZr	62,6	1,01	1,79	5,96	0,13	6,77	<0,05	0,65	0,22	<0,02

Tabelul 17. Tratamentul lichid al cupelor TA.

ÎNCĂLZIRE	% Ti ÎN TOPITURĂ	INOCULANT	NR. DE NUCLEE ANALIZATE
1	0,007	fără	9
		MnZr	12
2	0,011	Al	16
		BiCe	16
3	0,014	fără	14
		Ti	12
		Ce	11
		Ba	11
4	0,020	fără	11
		MnZr	12
5	0,030	fără	17
		MnZr	14
6	0,036	fără	11
		Ti	12
		Ce	11
		Ba	11

Un rezumat al diferitelor incluziuni detectate în nodulii de grafit în funcție de inoculant și de nivelul de titan în topitură este prezentat în

Tabelul 18. În termeni generali, tipul de incluziuni detectate în miezul de grafit care acționează ca locuri de germinare, sunt aceleași ca pentru grafitul compactizat. Carbonitrurile de Ti, nitrurile, sulfurile și oxizii de Mg-Si-Al sunt nucleele principale și s-au detectat și unii silicați și fosfați. Sulfurile și oxizii sunt

singurele incluziuni observate în toate probele studiate, iar prezența Ti(CN) și a nitrurilor complexe este în totalitate legată de nivelul de Ti din metalul de bază (similar cu CG).

Tabelul 18. Incluziuni nemetalice detectate în grafit care acționează ca nuclee.

FONTĂ	Ti(CN)	(MgSiAl)N	SULFIZI	OXIZI	SILICAȚI	FOSFURI
07	0%	0%	47%	27%	21%	5%
07MnZr	0%	33%	61%	6%	0%	0%
11Al	0%	36%	44%	12%	0%	8%
11BiCe	0%	30%	48%	19%	0%	3%
14	7%	11%	52%	30%	0%	0%
14Ti	9%	19%	53%	10%	0%	9%
14Ce	0%	37%	42%	21%	0%	0%
14Ba	5%	10%	52%	24%	0%	9%
20	34%	21%	38%	7%	0%	0%
20MnZr	35%	10%	39%	16%	0%	0%
30	38%	14%	43%	5%	0%	0%
30MnZr	37%	5%	58%	37%	0%	0%
36	45%	0%	50%	5%	0%	0%
36Ti	41%	0%	41%	18%	0%	0%
36Ce	48%	0%	48%	4%	0%	0%
36Ba	41%	0%	41%	15%	0%	3%

5.5.1. EFECTUL ADAOSULUI DE TITAN ÎN METALUL DE BAZĂ

Principalele incluziuni prezente în nuclee în toate probele investigate, independent de conținutul de Ti, au fost sulfurile. În general, acestea sunt sulfuri de Mg-Ca, care pot prezenta ocazional RE, La și Ce. Aceste incluziuni par a germina pe oxizi și prezintă, de obicei, o formă rotundă clară (Figura 40), conform celei sugerate de Igarashi și Okada [48], care au remarcat ți că forma sferică a sulfurilor implică faptul că erau în stare lichidă în momentul în care au servit ca nuclee pentru celelalte faze.

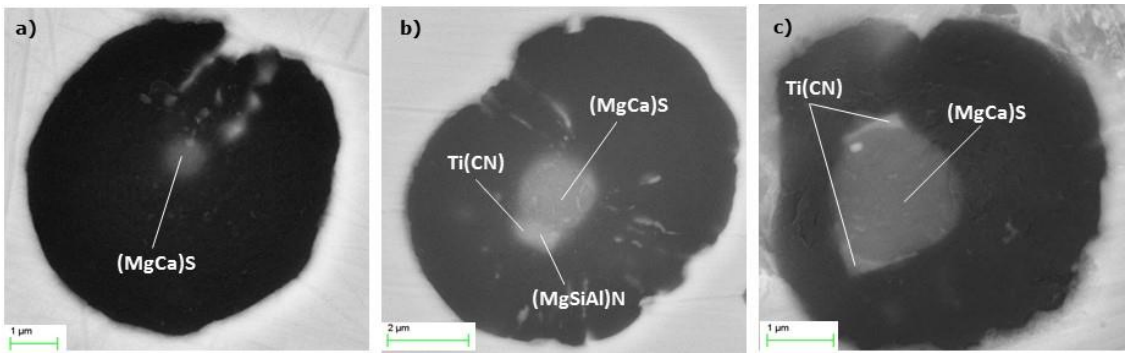


Figura 40. Sulfuri de Mg-Ca rotunjite care acționează ca nuclee pentru probe cu un nivel diferit de Ti în fonta de bază: a) Conținut de Ti redus; b) Conținut de Ti mediu; c) Conținut de Ti ridicat.

Ca regulă generală, aceste sulfuri pot să apară ca incluziuni unice pentru conținuturi de Ti reduse (Figura 40a), însoțite de nitruri de Mg-Si-Al și Ti(CN) pentru conținuturi de Ti medii (Figura 40b) și numai cu Ti(CN), pentru probele cu conținut ridicat de Ti (Figura 40c), care limitează expansiunea lor în unele direcții (Figura 41).

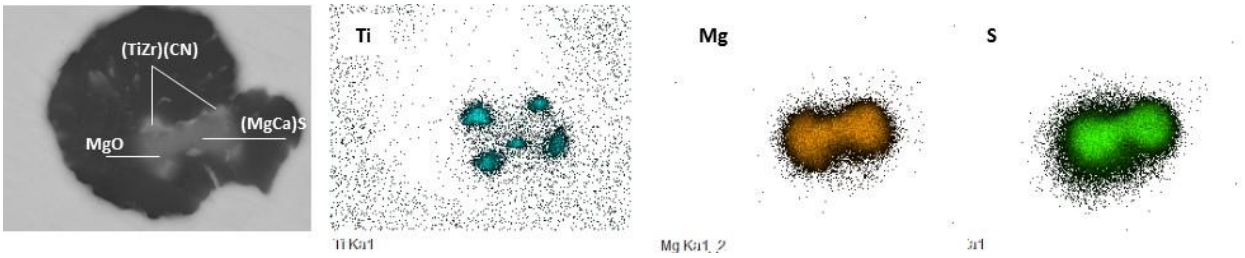
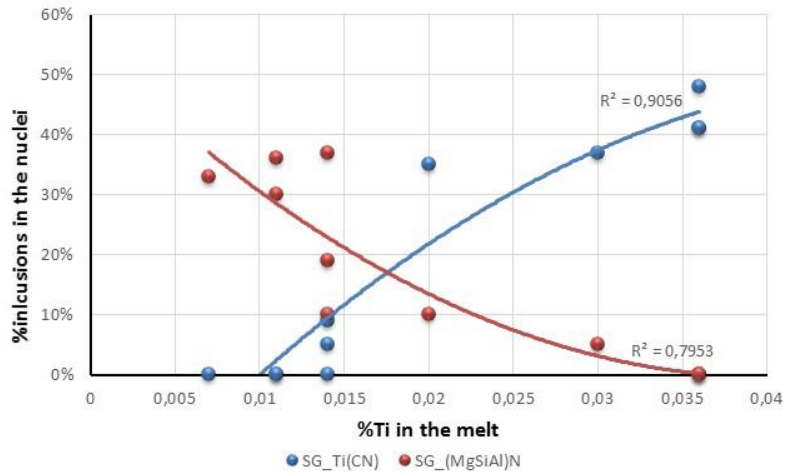


Figura 41. Harți radiografice ale compoziției unui sulfid limitat în mai multe direcții de carbonitrurile Ti-Zr, într-o probă cu Ti 0,030% inoculată cu MnZr.

Ambele tipuri de nitruri reprezintă cea de-a doua varietate mai frecventă de incluziuni nemetalice care acționează ca loc de germinare pentru grafitul sferoidal. Prezența lor este în totalitate legată de conținutul de Ti în metalul de bază, menținând o relație inversă între ele (Figura 42).



Legendă

%inclusions in the nuclei = %incluziuni în nuclee

Figura 42. Relația dintre (MgSiAl)N și Ti(CN) care acționează ca locuri de germinare pentru SG în probele inoculate.

În fontele cu un procent redus de Ti, nu s-a detectat Ti(CN) și numărul de (MgSiAl)N complexe a fost semnificativ. Odată cu creșterea procentului de Ti, numărul de carbonitruri de Ti crește, iar numărul de nitruri complexe scade, până la maximum 0,036% Ti în fontă, unde nu s-au detectat (MgSiAl)N ca nuclee. Aceste nitruri prezintă o formă poligonală clară (Figura 43), cubică sau chiar hexagonală, care, în principiu, le-a transformat în nucleanți necorespunzători pentru grafit, deși calculele abaterilor descrise anterior au contrazis această teorie. Acestea pot apărea ca incluziune unică (Figura 43a) sau combinate cu alte incluziuni nemetalice (Figura 43b). În orice caz, acestea sunt mult mai mici și cu o lungime mai mică decât nitrurile pentru nitrură compactizată.

Ti(CN) joacă, de asemenea, un rol important în procesul de germinare a SG, în ansamblu, în toate fontele cu un conținut ridicat de titan în baza lor de metale. Deși este adevărat că unele carburi de Ti sunt detectate în probe cu 0,014% Ti, acestea au valori apropiate de 0,020% Ti, unde dobândesc o relevanță semnificativă. Acestea reprezintă nuclee perfecte pentru grafit (ceva demonstrat prin calculele abaterilor), dar nu s-au detectat niciodată acționând ca o incluziune unică. Acest fapt evidențiază necesitatea unei a doua incluziuni unde pot germina, o sulfură în toate cazurile studiate, înconjurată total sau parțial de aceste Ti(CN), restricționând creșterea lor într-una sau mai multe direcții. Așa cum s-a întâmplat cu nitrurile de Mg-Si-Al, aceste carbonitruri de Ti au o formă cubică clară, total diferită de rotunjimea sulfurilor pe care le înconjoară.

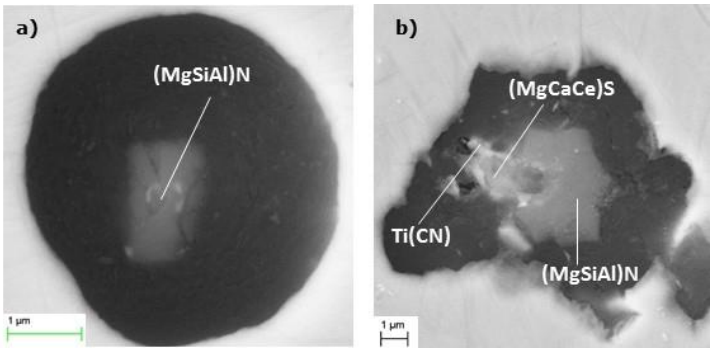


Figura 43. Nitruri poligonale de Mg-Si-Al care acționează ca loc de germinare în fontă cu conținut de Ti redus: a) ca incluziune unică; b) într-o germinare secvențială complexă combinată cu sulfuri și carbonitruri de Ti.

Oxizii reprezintă al doilea tip de incluziuni nemetalice, prezenți în toate probele analizate, dar prezența lor este aparent mult mai puțin relevantă decât a compușilor descriși până acum. Aceștia sunt în principal MgO, deși s-au detectate și unii (MgAl)O (Figura 44a). Într-un singur caz s-a detectat un oxid care acționează ca o incluziune unică pentru grafit (Figura 44c). În restul cazurilor, oxizii par să acționeze ca locuri de germinare pentru sulfuri, care îi înconjoară total sau parțial. Pentru conținuturi foarte reduse de Ti (0,007%), acești oxizi pot germina la rândul lor în silicați bogați în Mg și Ca (Figura 45a) sau chiar în Al, La și Ce, înconjurând în totalitate.

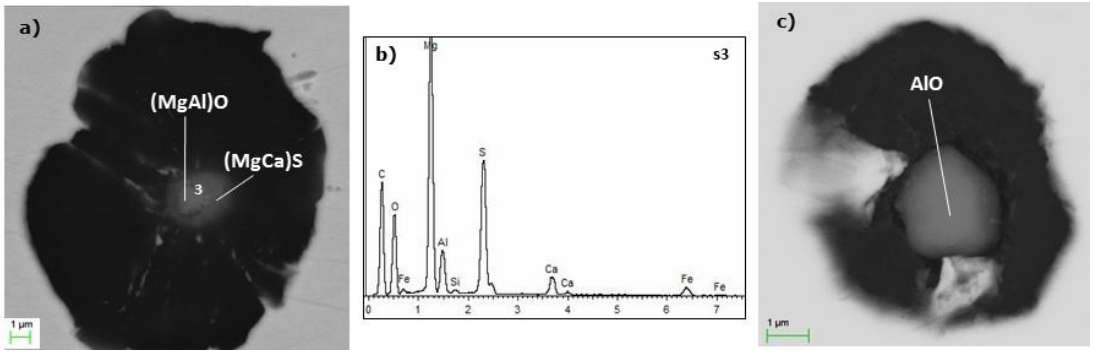


Figura 44. Oxizi care acționează ca locuri de germinare pentru grafit: a) (MgAl)O combinat cu o (MgCa)S; B) Spectrul WDX/SEM pe incluziunea din Figura 44a; c) AlO ca incluziune unică.

Ultimul tip de incluziuni nemetalice detectate în grafit au fost fosfurile, care sunt bogate în ceriu și lantan (Figura 45c), și mai frecvente în cazul unor niveluri reduse de titan. Conform literaturii de specialitate [49], particulele care conțin fosfor rezultă din reacțiile care se produc în timpul etapelor finale de solidificare și sunt localizate la limitele grăunților fără niciun grafit asociat, dar lipsa de Ti pare să favorizeze germinarea pe ele. Nu apar singure, ci combinate cu sulfuri sau nitruri complexe.

După cum se poate verifica cu aceste rezultate, concentrația de titan în metalul de bază, pe lângă modificarea locurilor de germinare ale grafitului, afectează, de asemenea, creșterea secvențială a nucleelor, conținând compuși multipli de nuclee care pot germina unul pe altul:

- Sulfurile pe oxizi pe silicați pentru Ti <0,010%
- Nitrurile Mg-Si-Al pe sulfuri pe oxizi pentru 0,010% <Ti<0,020%
- Ti(CN) și/sau nitrurile Mg-Si-Al pe sulfuri pentru 0,020% ≤Ti≤0,030%
- Ti(CN) pe sulfuri pentru Ti> 0,030%

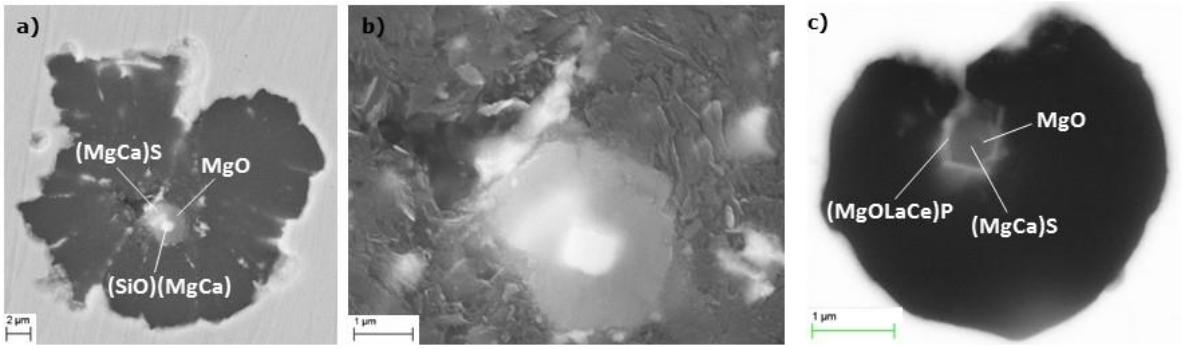


Figura 45. Incluziuni nemetalice mai puțin frecvente care acționează ca nuclee pentru grafit: a) silicat însoțit de un oxid și o sulfură; b) detalii privind incluziunea grafitului pe Figura 45a; c) fosfură însoțită de un oxid și o sulfură.

Ultimul efect al acestei variații a conținutului de Ti este legat de numărul de noduli și/sau subrăcirea eutectică înregistrată de Thermolan®. Un rezumat al datelor relevante este inclus în Tabelul 19. Așa cum se arată în Figura 46a, un număr mai mare de noduli are ca rezultat o subrăcire mai redusă în timpul solidificării eutectice. În cazul fontelor neinoculate, numărul de noduli prezintă un maxim la un nivel de Ti 0,03% (Figura 46b) peste care densitatea volumetrică a nodulilor de grafit scade, probabil datorită excesului de Ti care generează coalescență și incluziuni în matricea fără grafit.

Tabelul 19. Numărul de noduli și temperatura maximă de subrăcire pentru diferiți inoculanți.

Fontă	T_{E_min}	**nod/mm^2**
07	-	-
07MnZr	-	-
11Al	-	333
11BiCe	-	341

14	1140	145
14Ti	1149	275
14Ce	1150	352
14Ba	1143	-
20	1142	340
20MnZr	1145	400
30	1144	430
30MnZr	1144	550
36	1134	106
36Ti	1140	179
36Ce	1145	169
36Ba	1138	113

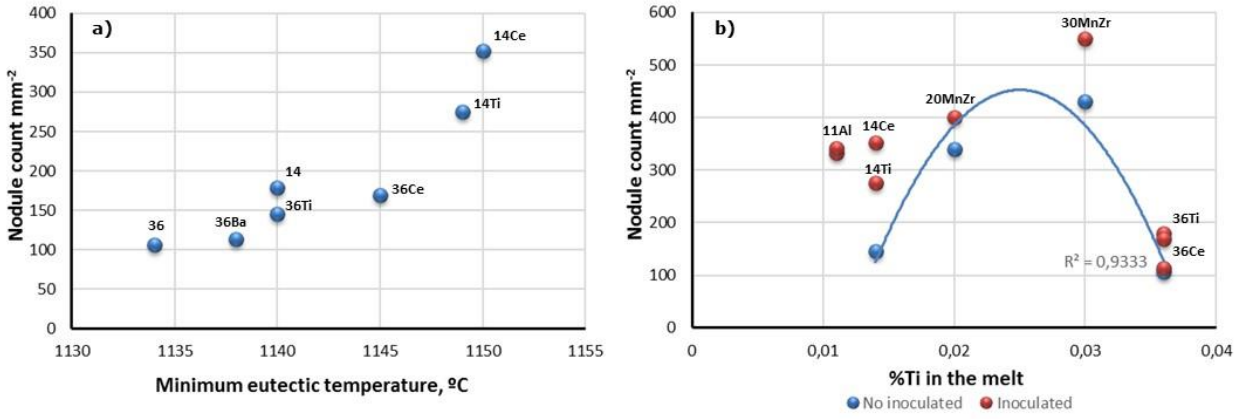


Figura 46. Efectul titanului din fonta de bază asupra subrăcirii eutectice și asupra numărului de noduli.

Legendă

Nodule count = Număr de noduli

Minimum eutectic temperature = Temperatură eutectică minimă

%Ti in the melt = %Ti în topitură

No inoculated = Neinoculat

Inoculated = Inoculat

5.5.2. EFECTUL PROCESULUI DE INOCULARE

Deși efectul fiecărui inoculant va fi studiat în mod independent, se poate stabili în termeni generali că nu există nicio diferență relevantă în tipul de incluziuni generate între probele inoculate și cele neinoculate (

Tabelul 18). Pe de altă parte, inoculantul afectează numărul de noduli, crescându-l pentru toate conținuturile de Ti (Tabelul 19). Inoculantul Ce pare să fie cel mai eficace pentru un conținut redus de Ti comparativ cu inoculantul ZrMn în cazul unui conținut ridicat de Ti, dar influența asupra naturii nucleelor nu este semnificativă în majoritatea cazurilor.

5.5.2.1. Inoculantul Ti

S-a demonstrat că modificările mici din procentul de titan în topitura de bază modifică drastic atât tipul de incluziuni pe care nucleul de grafit germinează, cât și numărul de noduli, dar adăugarea de Ti în inoculant este total diferită și aproape că nu modifică natura nucleelor. Unele Ti(CN) au fost detectate în probe inoculate cu Ti, dar prezența lor este legată mai mult de nivelul de Ti din fontă decât de inoculantul utilizat.

5.5.2.2. Inoculantul Ba

Utilizarea inoculanților bogați în Ba a fost întotdeauna asociată cu o îmbunătățire a numărului de noduli, a nodularității și a proprietăților mecanice [50.51]. În această investigație, probele inoculate cu respectivul inoculant nu au arătat o creștere semnificativă a densității volumetrice a grafitului, numai o creștere a numărului de fosfuri a ieșit în evidență. În mod curios, nu s-a detectat nicio incluziune în nucleele lor. Aceleași concluzii se pot aplica și în cazul inoculantului Bi.

5.5.2.3. Inoculantul Ce

Atunci când probele sunt inoculate cu un inoculant bogat în RE, se detectează câteva incluziuni Ce și La. Acești compuși sunt în principal sulfuri (Figura 47a), deși s-a observat și o anumită fosfură (Figura 47b). Totuși, s-au detectat unele incluziuni RE nemetalice și în probe neinoculate (Figura 47c), ceea ce sugerează că efectul Ce se datorează mai ales agentului nodulizant, crescând numărul de noduli.

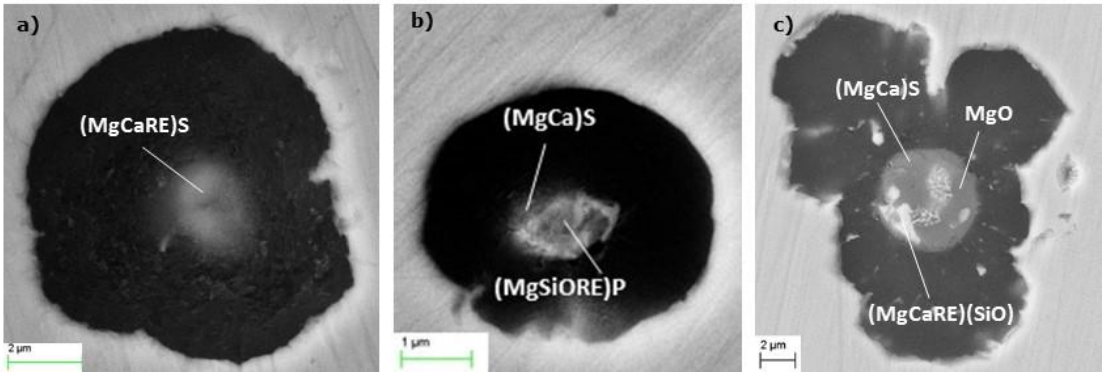


Figura 47. Diferite tipuri de incluziuni nemetalice RE: a) sulfură; b) fosfură; c) silicat.

5.5.2.4. Inoculantul ZrMn

Influența inoculantului ZrMn este clară, iar pentru fontele cu o concentrație ridicată de Ti în fonta de bază, deoarece s-a detectat un număr crescut de carbonitruri, toate acestea au fost îmbogățite în zirconiu, demonstrând marea afinitate a Zr față de Ti, ceva similar cu ceea ce s-a întâmplat în grafitul compactizat. Nu s-a detectat nicio incluziune de Mn.

5.5.3. EFECTUL TIMPULUI DE RĂCIRE RAPIDĂ

Cu scopul de a demonstra că răcirea în apă nu influențează tipul de incluziuni nemetalice care pot acționa ca locuri de germinare pentru grafit, s-au analizat 3 probe termice fără nicio răcire rapidă, urmând aceleași tehnici SEM și sintetizând rezultatele Tabelul 20.

Tabelul 20. Incluziuni nemetalice detectate în grafit care acționează ca nuclee pentru probele nerăcite rapid

TERMICE	Ti(CN)	(MgSiAl)N	SULFIZI	OXIZI	SILICAȚI	FOSFURI
14	17%	17%	33%	17%	0%	16%
20MnZr	30%	18%	43%	9%	0%	0%
36	33%	0%	33%	27%	7%	0%

Așa cum s-a întâmplat deja în probele răcite rapid, sulfurile sunt cele mai frecvente incluziuni, urmate de carbonitrurile de Ti și nitrurile de Mg-Si-Al, în funcție de nivelul de Ti. Numărul de oxizi este, de asemenea, relevant, acționând întotdeauna ca locuri de germinare pentru sulfuri. S-au detectat silicați pentru cel mai ridicat nivel de Ti și fosfuri pentru cel mai redus nivel. Combinația de sulfuri + (MgSiAl)N (Figura 48a), sulfuri + carbonitruri de Ti bogate în Zr (Figura 48b) și oxizi + sulfuri + carbonitruri de Ti

(Figura 48c) reprezintă nucleele tipice pentru fonte cu 0,014% Ti, 0,020% Ti și, respectiv, 0,036% Ti, deci, având în vedere aceste rezultate, răcirea rapidă nu pare să aibă o influență asupra naturii nucleelor.

Probabil că diferența cea mai relevantă față de probele răcite rapid este legată de prezența La și Ce, ca fosfuri, dar în general ca sulfuri, în aproximativ 20% din grafitul studiat, ceea ce ar demonstra că acestea ar putea fi considerate un al doilea tip de locuri de germinare și că au nevoie de mai mult timp pentru a se activa (similar cu CG). Aceste RE pot apărea distribuite în întreaga incluziune sau numai la periferia sa, sub formă de înveliș.

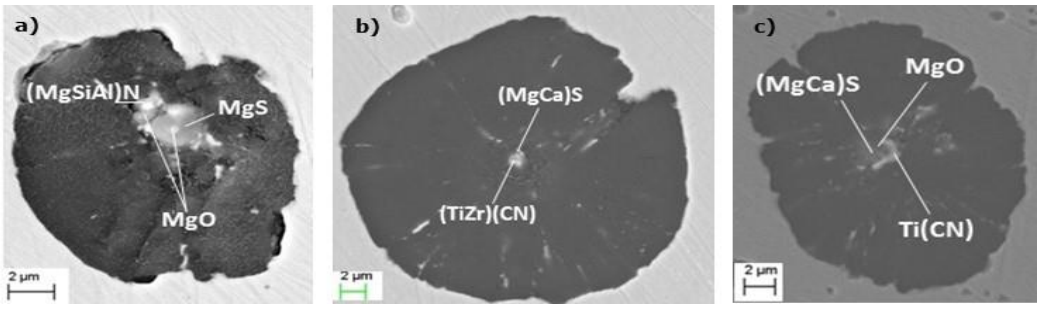


Figura 48. Incluziunile tipice detectate în grafitul probelor nerăcite rapid: a) pentru 0,014% Ti; b) pentru 0,020% Ti inoculat cu MnZr; c) pentru Ti 0,036%.

5.5.4. INFLUENȚA NUCLEELOR ÎN CREȘTEREA GRAFITULUI

Germinarea eterogenă este un proces care implică două faze cu aranjamente atomice diferite care intră în contact, provocând un anumit grad de nepotrivire a rețelelor între nucleul solid și substrat. Mărimea nepotrivirii este, prin urmare, dependentă de orientarea relativă a cristalului a două faze [52]. Dovezile experimentale SEM semnificative au demonstrat că atunci când nucleul este sferic, pachetele sunt mai puțin dezorganizate în comparație cu cazul nucleelor cuboidale sau prismatice. Într-adevăr, nucleele (MgCa)S (Figura 49a) favorizează înconjurarea inițială a incluziuni de către grafit și cu mai puține defecte decât în cazul incluziunilor cubice (TiZr) (CN) (Figura 49b) sau al incluziunilor (MgSiAl)N (Figura 49c).

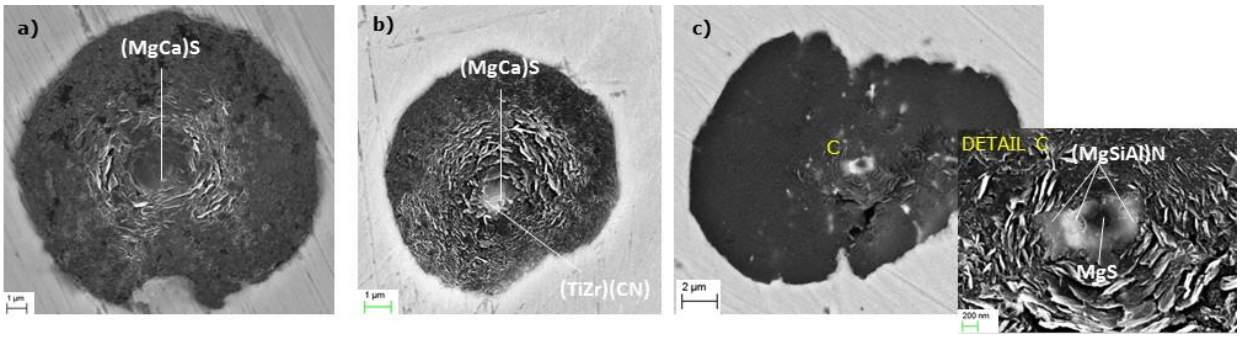


Figura 49. Imagini SEM care prezintă germinarea pachetelor de grafit: a) pe sulfuri Mg-Ca în fontă cu 0,014% Ti; b) pe sulfuri de Mg-Ca și carbonitruri de Ti-Zr în fontă cu 0,020% Ti inoculat cu MnZr, c) pe sulfuri de Mg și nitruri Mg-Si-Al în fontă cu 0,014% Ti.

Toate aceste incluziuni nemetalice generează o tulburare inițială care se corectează treptat pe măsură ce grafitul crește (Figura 49). În cazul sulfurilor, această creștere pare a fi circumferențială și concentrică în jurul incluziunii (Figura 49a), finalizându-se într-un grafit sferoidal perfect. Această creștere sferică este, de asemenea, favorizată de niște nitruri de Mg-Si-Al care acționează singure (Figura 49c), în contradicție cu CG unde aceste nitruri complexe au avansat o creștere clară în direcția longitudinală și cea transversală (Figura 37). În general, se poate spune că incluziunile unice favorizează o creștere sferoidală independent de natura compusului. Această relație nu este atât de evidentă atunci când locurile de germinare sunt mai complexe din cauza adăugării de inoculant și a creșterii conținutului de titan în fonta de bază.

6. CONCLUZII FINALE

Rezultatele acestei cercetări au demonstrat încă o dată complexitatea enormă a studiului germinării grafitului lamelar, compactizat și, în ansamblu, al grafitului sferoidal. Pentru a identifica compușii principali care acționează ca nuclee în fonte ductile, s-au efectuat experimente de solidificare întreruptă (răciri rapide) la diferiți timpi în creștere și s-au utilizat tehnici SEM avansate. S-au turnat cupe de analiză termică cu procente diferite de titan și sulf în baza metalică. Aceste probe au fost inoculate în mai multe cazuri cu o mare varietate de inoculanți bogați în diferite oligoelemente (Ce, Ti, Ba, Zr, Al).

Începutul tranziției de la SG (grafitul sferoidal) la CG (grafitul compactizat) a fost stabilit de o nouă categorie de grafit, numită grafit „tadpole“ (TPG), un sferoid de grafit care a dezvoltat una sau mai multe cozi.

O altă formă intermediară a fost identificată ca grafit interdendritic foarte fin (SIG), caracterizat printr-o structură fibroasă fină (10-20 µm) și foarte ramificată, care germinează la interfața austenită/lichid, aparent pe substraturi de grafit.

Variațiile mici din procentele anumitor elemente (Ti, S) din fonta de bază modifică drastic natura incluziunilor care pot acționa ca nuclee pentru grafit.

În fontele cenușii cu 0,011-0,12% S și 0,013-0,32% Ti, forma grafitului este determinată prin adăugarea de titan, trecând de la SIG la LDG la LAG. Germinarea grafitului este în mare parte controlată de nivelul de sulf. În cazul fontelor cu conținut redus de sulf, germinarea are loc la interfața austenită/lichid în care se formează regiuni bogate în carbon din cauza respingerii carbonului de către austenita aflată în curs de solidificare și pe titan cuboidal sau carburi TiCS de tip acicular, când procentul de Ti este ridicat. În fontele cu conținut ridicat de sulf, germinarea are loc pe sulfuri de mangan, care pot germina pe oxizi și sulfuri complexe.

Grafitul sferoidal și cel compactizat prezintă aceleași incluziuni nemetalice care acționează ca nuclee pentru grafit. În cazul grafitului compactizat, sulfurile de MgCa și (MgSiAl)N care germinează independent, reprezintă principalele incluziuni pentru probele cu un procent redus de Ti. Combinația (MgCa)S + Ti(CN), reprezintă locurile tipice de germinare pentru probele cu conținut ridicat de Ti.

În cazul grafitului sferoidal, sulfurile de MgCa însoțite de Ti(CN), (MgSiAl)N sau ambele, în funcție de conținutul de titan din fontă, au reprezentat principalele incluziuni pentru germinarea grafitului sferoidal, indiferent de inoculare. Atât nitrurile complexe, cât și carbonitrurile par să restrângă creșterea sulfurilor, crescând numărul de noduli. S-au detectat silicați și fosfuri ca nuclee, dar în principal în fonte cu conținut redus de Ti (<0,014%).

Teoriile din care se deduce că sferoizii de grafit germinează pe incluziuni nemetalice care conțin un nucleu MgS înconjurat de un înveliș de oxid sau un înveliș exterior de silicați de magneziu complecși nu explică, în majoritatea cazurilor, unele dintre constatările din aceste lucrări, având în vedere că în multe cazuri nucleul este compus din doi sau trei compuși diferiți, toți fiind în contact cu grafitul.

Nitrurile de Mg-Si-Al și carbonitrurile de Ti prezintă o relație inversă care depinde de procentul de titan din fonta de bază. Este important de observat faptul că nu au fost detectate carbonitruri de Ti singure în grafit. Acestea au nevoie de o altă incluziune nemetalică (de obicei o sulfură) pentru a acționa ca loc de germinare.

(MgSiAl)N și Ti(CN) s-au dovedit a fi foarte eficiente ca nuclee pentru CG și SG. Analiza termodinamică și calculele teoretice ale abaterii pentru ambele au susținut această afirmație.

Rolul azotului și titanului în germinarea fontei ductile pare să fie mai important decât era preconizat, procentul de Ti din topitură influențând drastic natura nucleelor.

Procesul de inoculare nu a părut să aibă o influență semnificativă asupra tipului de incluziuni din miezul grafitului, cu excepția Zr care prezintă o mare afinitate cu Ti pentru a forma carbonitruri.

RE, care acționează ca silicați și, în general, ca sulfuri, poate fi considerat un al doilea tip de locuri care sunt active mai târziu în timpul secvenței de solidificare.

Cristalizarea agregatului de grafit evoluează prin mai multe mecanisme, cum ar fi creșterea dendritică lamelară/de tip acoperiș acoperit cu țiglă, circumferențială curbată, conică elicoidală (disclinație pozitivă de tip pană) și elicoidală (disclinație negativă de tip pană).

Pentru CG, efectul cristalografiei nucleului asupra formei grafitului este semnificativ. Pentru (MgSiAl)N și sulfuri, există o corelație clară între creșterea grafitului și nuclee: în direcția incluziunii (în cazul nitrurilor), circumferențială în cazul sulfurilor. Acest efect dispare pentru Ti(CN). În cazul SG, această relație pare să fie verificată pentru sulfuri, dar pentru restul incluziunilor tendința nu este atât de evidentă.

7. CONTRIBUȚII ORIGINALE , DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE ȘI DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRILOR

Principala noutate a acestei investigații se datorează elaborării sale în sine, în care o revizuire amplă a literaturii de specialitate a fost cuplată cu o serie de experimente de solidificare întreruptă și cu o caracterizare SEM completă care a constat din utilizarea a trei detectoare diferiți, combinate cu cele mai sofisticate tehnici, precum scanări în linie, cartografieri și spectre. Utilizarea tuturor acestor aplicații de cercetare a permis promovarea unor contribuții originale la studiul procesului de germinare a aliajelor Fe-Si-C.

Două tipuri noi de grafit au fost identificate, grafitul „tadpole“ (TPG) și grafitul interdendritic foarte fin (SIG) și s-a studiat germinarea lor.

Rolul azotului și titanului în germinarea grafitului sferoidal și compactizat pare a fi mai important decât s-a crezut anterior, modificând considerabil tipul de incluziuni pe care germinează grafitul. Conținutul de Ti din topitură modifică preferințele germinării pentru grafit (Ti beneficiază și de creșterea secvențială în mai multe etape).

Nu au existat suficiente informații din literatura de specialitate care să susțină rolul important al carbonitrurilor de Ti în germinarea fontei ductile și s-a constatat că reprezintă unul dintre cele mai importante locuri de germinare pentru grafitul sferoidal și compactizat. Calculele teoretice ale abaterii au demonstrat că (MgSiAl)N și Ti(CN) sunt nucleanți foarte buni pentru grafit.

Importanța (MgSiAl)N ca locuri de germinare pentru SG și CG a fost verificată (existența lor era cunoscută, dar nu s-au considerat drept principalele incluziuni pentru grafit)

Natura nucleului nu este influențată de adaosul de diferite inoculanți, care acționează direct asupra numărului de noduli.

Tipul locului de germinare pare să determine creșterea grafitului în general în primele cazuri de solidificare.

Una din viitoarele direcții de cercetare ar fi axată pe studiul germinării grafitului degenerat, cum ar fi cel explodat, chunky sau ghimpat, pentru a afla care este natura principalelor incluziuni care pot acționa ca nuclee pentru aceste tipuri de grafit și pentru a încerca evitarea lor cât mai mult posibil.

În același mod, controlul formării grafitului în acele momente ale procesului de solidificare în care este mai necesar (în principal în ultimele etape, pentru a contracara formarea micșorării) reprezintă un

aspect esențial pentru a obține piese turnate lipsite de defecte. Acest lucru este legat direct de germinarea grafitului la finalul solidificării, care poate fi favorizată prin adăugarea unor inoculanți specifici. Cercetarea și analiza acelor inoculanți reprezintă un alt aspect fundamental care trebuie să fie realizat în viitor.

Lista lucrărilor publicate legate de domeniul tezei

BEFORE 2014

1.G. Alonso, P. Larrañaga, J. Sertucha, R. Suárez and D.M. Stefanescu, "Gray Cast Iron with High Austenite-to-Eutectic Ratio Part I - Calculation and Experimental Evaluation of the Fraction of Primary Austenite in Cast Iron", AFS Trans., vol. 120, pp. 329-335, 2012

2.R. Suarez, J.M. Gutierrez, G. Alonso and J. Sertucha, "A New Rapid Simulation System to Control the Formation of Microshrinkages in Ductile Iron Castings considering the Melt Quality and Processing Variables", 70ºCongreso Mundial de Fundición, Monterrey, Mexico, 2012

3.R. Suárez, J.M Gutierrez, G. Alonso and J. Sertucha. "Un Metodo Rapido di Simulazione per valurate la Formazione dei Microcavitá da Ritiro in Pezzi di Ghisa Sferoidale tenendo conto della Quealitá del Metallo e delle Variabili del Processo", Industria Fusoria, vol. 1, pp. 54-58, 2013.

2014-2015

4.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga and R. Suarez, "Understanding Compacted Graphite Iron Solidification through Interrupted Solidification Experiments", in Proc. 10th Science and Processing of Cast Iron, Mar del Plata, Argentina, 2014, R. Boeri, J. Massone and G. Rivera eds.,

5.G. Alonso, D. M. Stefanescu, R. Suarez, A. Loizaga and G. Zarrabeitia, "Kinetics of Graphite Expansion during the Eutectic Solidification of Cast Iron", Int. J. Cast Metals Res., vol. 27, nº 2, pp. 87-100, 2014

6.G. Alonso, D.M. Stefanescu, R. Suarez, A. Loizaga and G. Zarrabeitia, "Kinetics of Graphite Expansion during the Solidification of Lamellar and Spheroidal Graphite Iron", AFS Trans., vol. 122, pp. 237-248, 2014

7.G. Alonso, D.M. Stefanescu, R. Suarez, A. Loizaga and G. Zarrabeitia, "Understanding Graphite Expansion during the Eutectic Solidification of Cast Iron through combined Linear Displacement and Thermal Analysis", in Proceedings 71 World Foundry Congress, 19-21 May 2014, Bilbao, Spain

8.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De la Fuente, E. Aguado and R. Suarez, "Understanding Superfine Graphite Iron Solidification through Interrupted Solidification Experiments", in Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification, L. Nastac, B.C. Liu, H. Fredriksson, J. Lacaze, C.P. Hong et al. eds., Wiley TMS, pp.347-354, 2015

2016

9.G. Alonso, P. Larrañaga, D.M. Stefanescu, E. De la Fuente, A. Natxiondo and R. Suarez, “Kinetics of Nucleation and Growth of Graphite at different Stages of Solidification for Spheroidal Graphite Iron”, Proceedings of the 72nd World Foundry Congress, Nagoya, Japan, 21-25th May, 2016

10.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “On the Nucleation of Graphite in Lamellar Graphite Cast Iron”, AFS Trans., vol. 124, pp. 205-213, 2016

11.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larranaga and R. Suarez, “Understanding Compacted Graphite Iron Solidification through Interrupted Solidification Experiments”, Int. J. Cast Metals Res., vol. 29, nº 1-2, pp.2-11, 2016. Published online: 08 Mar 2016, DOI:10.1179/1743133615Y.0000000020

12.D.M. Stefanescu, R. Huff, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “On the Crystallization of Compacted and Chunky Graphite from Liquid Multicomponent Iron-Carbon-Silicon based Melts”, Metall. and Mat. Trans. A, vol. 47, pp. 4012-4023, 2016. DOI 10.1007/s11661-016-3541-4, Online 5 May 2016

13.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “On the Crystallization of Graphite from Liquid Iron-Carbon-Silicon Melts”, Acta mater., vol. 107, pp. 102-126, 2016

14.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga and R. Suarez, “On the Stable Eutectic Solidification of Iron-Carbon-Silicon Alloys”, Acta mater., vol. 103, pp. 103-114, 2016

15.G. Alonso, P. Larrañaga, D.M. Stefanescu, E. De la Fuente, A. Natxiondo and R. Suarez, “Kinetics of Nucleation and Growth of Graphite at Different Stages of Solidification for Spheroidal Graphite Iron”, Int. J. Metalcasting, vol. 11(1), pp. 14-26, 2017. DOI:10.1007/s40962-016-0094-7, Online: 25 October 2016

16.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De la Fuente, E. Aguado and R. Suarez, “Solidification of Superfine Graphite Iron revealed by Interrupted Solidification Experiments”, Int. J. Cast Metals Res., Published on line: 04 May 2016

2017

17.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “Reassessment of Nucleation Models for Spheroidal Graphite Through Advanced SEM Analysis”, AFS Proceedings of the 121st Metalcasting Congress, Milwaukee, Wisconsin, 2017, Paper 17-031

18.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De La Fuente and R. Suarez, “The Role of Titanium and Nitrogen in Graphite Nucleation of Ductile Iron”, SP17, London, UK, 2017

19.G. Alonso, D.M. Stefanescu, E. De La Fuente, P. Larrañaga and R. Suarez, “The Influence of Trace Elements on the Nature of the Nuclei of Graphite in Ductile Iron”, SPCI_XI, Jönköping, Sweden, 2017

20.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De La Fuente and R. Suarez, “Reassessment of Crystal Growth Theory of Graphite in Cast Iron”, SPCI_XI, Jönköping, Sweden, 2017

21.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “Reexamination of Crystal Growth Theory of Graphite in Iron-Carbon Alloys”, Acta mater., vol. 139, pp. 109-121, 2017

2018

22.G. Alonso, D.M. Stefanescu, E. De La Fuente, P. Larrañaga and R. Suarez, “The Influence of Trace Elements on the Nature of the Nuclei of Graphite in Ductile Iron”, Material Science Forum, vol.925, pp. 78-85, 2018.

23.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De La Fuente and R. Suarez, “Reassessment of Crystal Growth Theory of Graphite in Cast Iron”, Material Science Forum, vol. 925, pp. 36-44, 2018

24.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “A Comparative Study of Graphite Growth in Cast Iron and in Analogous Systems”. IJMC, 2018

25.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, “A Comparative Study of Graphite Growth in Cast Iron and in Analogous Systems-Part I: Experimental Evidence of the Crystallization of Graphite and of Analogous Cubic and Tetragonal Systems”, AFS Proceedings of the 122st Metalcasting Congress, Fort Worth, USA, 3-5 April 2018

26.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suarez, “A Comparative Study of Graphite Growth in Cast Iron and in Analogous Systems-Part II: Experimental Work and the Multi-mechanism Theory of Graphite Crystallization”, AFS Proceedings of the 122st Metalcasting Congress, Fort Worth, USA, 3-5 April 2018

27.G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga and R. Suarez, “Graphite Nucleation in Compacted Graphite Cast Iron”, Keith Millis Symposium, South Carolina, USA, 23-26 October, 2018

2019

28.D.M. Stefanescu, A. Crisan, G. Alonso, P. Larrañaga and R. Suarez, “Spheroidal Graphite Nucleation on Nitrides: Disregistry and Crystallinity during Early Growth”, Metall. and Mat. Trans. A, 2019. DOI 10.1007/s11661-019-05125-z, Online 4 February 2019

29.G. Alonso, A. Crisan, D.M. Stefanescu and R. Suarez, “Effect of Titanium in the Nucleation Process of Spheroidal and Compacted Graphite Cast Iron”, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, BRAMAT 2019, Poiana Brasov, Romania, 13-16 March, 2019

30.G. Alonso. D.M. Stefanescu, R. Gonzalez and R. Suarez, “Effect of Magnesium on the Nucleation and Growth of Graphite in Solid State (during Annealing of White Iron)”, 2nd Carl Loper Symposium, Bilbao, Spain, 30 September-1 October, 2019

8. BIBLIOGRAFIE

[1] F. Campbell, “Elements of Metallurgy and Engineering Alloys”, *Materials Park, Ohio:ASM International,* p. 453, 2008.

[2] D.M. Stefanescu and S. Katz, “Thermodynamic Properties of Iron Base”, *ASM Handbook,* pp. 41-55, 2008.

[3] S. Martin, D. Holmgren and L.S. Ingvar, “Effect of Alloying Elements on Graphite Morphology in CGI”, *5th International Conference on Solidification and Gravity, 4-5th September, Trans. Tech. Publications Ltd,* vol. 649, pp. 171-176, 2008.

[4] K. Cooper and C.R. Loper, “Some Properties of Compacted Graphite Cast Iron”, *Trans. AFS,* vol. 86, pp. 241-248, 1978.

[5] R. Warrick, “Spheroidal Graphite Nuclei in Rare Earth and Magnesium Inoculated Irons”, *AFS Cast. Metals Research J.,* pp. 97-108, 1966.

[6] J. Hollomon and D. Turnbull, *Progress in Metal Physics*, vol. 4, pp. 333-388, 1953.

[7] D. Turnbull and R. Vonnegut, *Ind. Eng. Chem.,* vol. 44, p. 1292, 1952.

[8] B. Bramfitt, "The effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behaviour of Liquid Iron", *Metall. Trans.,* vol. 1, pp. 1987-1995, 1970.

[9] J. Reynolds and C.R. Tottle, *J. Inst. Metals,* vol. 80, p. 1328, 1951.

[10] A. Vertman and A.M. Samarin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR,* vol. 134, p. 629, 1960.

[11] A. Samarin and V.A. Izmailov, *Sov. Phys. Dokl.,* vol. 14, p. 392, 1969.

[12] B. Lux, *Mod. Cast.,* vol. 45, pp. 222-232, 1964.

[13] D.M. Stefanescu, "Comparison between the Inoculation Efficiency of Sodium and Barium", *Giesserei- Prax.,* vol. 24, pp. 429-433, 1972.

[14] G. Sun and C.R. Loper, "Titanium Carbonitrides in Cast Iron", *AFS Trans.,* vol. 91, pp. 639-646, 1983.

[15] W. Weiss, "The Metallurgy of Cast Iron", in *B. Lux, I. Minkoff and F. Mollard, Ed. Georgi Publishing* , St. Saphorin, Switzerland, 1974.

[16] J. Wallace, *AFS Trans.,* vol. 83, pp. 363-378, 1975.

[17] L. De and Y.J. Xiang, *AFS Trans.,* vol. 99, pp. 701-712, 1991.

[18] M. Chisamera, I. Riposan and M. Barstow, "Paper 3," in *AFS International Inoculation Conference*, Rosemont (IL), 1998.

[19] A. Sommerfeld and B. Tonn, in *The Carl Loper Cast Iron Symposium*, Madison, WI, USA, 2009.

[20] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, C. Hartung and D. White, in *The Carl Loper Cast Iron Symposium*, Madison, WI USA, 2009.

[21] M. Jacobs, T.J. Law, D.A. Melford and M.J. Stowell, *Metals Technology,* vol. 3, pp. 98-108, 1976.

[22] G. Sun and C.R. Loper, "Titanium Carbonitrides in Cast Iron", *AFS Trans.,* vol. 91, pp. 639-646, 1983.

[23] T. Skaland, O. Grong and T. Grong, “A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron”, *Metall. Trans A,* vol. 24A(10), pp. 2321-2345, 1993.

[24] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, "A Comparative Study of Crystal Growth in Cast Iron and in Analogous Systems-Part I: Experimental Evidence of the crystallization of Graphite and of Analogous Cubic and Tetragonal Sytems", in *122nd MetalCasting Congress*, Fort Worth, Texas, 2018.

[25] E. Frás, M. Górny and H. López, *Metall. Mater. Trans. A,* vol. 38A, pp. 385-395, 2007.

[26] D. Bandyopadhyay, D.M. Stefanescu, I. Minkoff and S.K. Biswal, *in: G. Ohira, T. Kusakawa, E. Niyama (Eds), Physical Metallurgy of Cast Iron IV, Tokyo, Mat. Res. Soc. Proc.,* p. 27, 1989.

[27] S. Amini and R. Abbaschian, "Nucleation and Growth Kinetics of Graphene Layers from a Molten Phase, Carbon 51", pp. 110-123, 2013.

[28] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, "On the Crystallization of Graphite from Liquid Iron-Carbon-Silicon Melts", *Acta Mater.,* vol. 107, pp. 102-126, 2016.

[29] B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard and E. Thury, "Branching of Graphite Crystals growing from Metallic Solution”, in: B.Lux, I. Minkoff, F. Mollard (Eds), The Metallurgy of Cast Iron, Georgi Publishing Co., St Saphorin, Switzerland, pp. 495-508, 1975.

[30] D.M. Stefanescu, L. Dinescu, S. Craciun and M. Popescu, *Proc. 46th International Foundry Congress, CIATF, Spain,* vol. 37-1, 1979.

[31] M. Köning, M. Wessén and I. Svensson, *Proc. Modeling of Casting, Welding and Adv. Solidif. Proc. XII, Canada,* vol. 505-12, 2009.

[32] N. Aleksandrov, B.S. Milman, N.G. Osaka, L.V. Il'icheva and V.V. Vandreev, *Russian Castings Productions,* p. 365, 1975.

[33] E. Pan, K. Ogi and C.R. Loper, Jr, *Trans. AFS,* p. 509, 1982.

[34] G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga and R. Suarez, «Understanding Compacted Graphite Iron Solidification Through Interrupted Solidification Experiments», *SPCI_X, 10-13th November, Argentina,* 2014.

[35] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, "Reexamination of Crystal Growth Theory of Graphite in Iron-Carbon Alloys", Acta Materialia, vol. 139, pp. 109-121, 2017.

[36] K. Fang, "Atlas of the Morphology and Microstructure of the Graphite in Cast Iron", Science Publ. Co. of China, 2000.

[37] G. Purdy and M. Audier, "Electron Microscopical Observations of Graphite in Cast Irons", in: H. Fredriksson and M. Hillert (Eds.), The Physical Metallurgy of Cast Iron, Stockholm, Mat. Res. Soc. Symposia Proc., North-Holland, NY, pp. 13-23, 1985.

[38] T. Hara, T. Kitagawa, K. Kuroki, S. Saikawa, K. Terayama, S. Ikeno and K. Matsuda, "Morphologies of Some Graphites in Ductile Iron", *Material Trans. JIMM 55(9),* pp. 1500-1505, 2014.

[39] E. Ruiz, S. Alvarez and P. Alemany, *Phys. Review B*, vol. 49(11), pp. 7115-7123, 1994.

[40] P. Larrañaga, J.M. Gutiérrez, A. Loizaga, J. Sertucha and R. Suarez, *AFS Trans.*, vol. 112, pp. 547-561, 2008.

[41] G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suarez, "On the Nucleation of Graphite in Lamellar Graphite Cast Iron", *AFS Trans.,* vol. 124, pp.205-213, 2016.

[42] P. Larrañaga, J. Sertucha, A. Loizaga, R. Suárez and D.M. Stefanescu, *AFS Trans.*, vol. 120, pp. 347-353, 2012.

[43] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga and R. Suarez, "On the Stable Eutectic Solidification of Iron-Carbon-Silicon Alloys", *Acta Materiala,* vol. 103, pp. 103-114, 2016.

[44] G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De la Fuente, E. Aguado and R. Suarez, in *Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification, L. Nastac*, B.C. Liu, H. Fredriksson, J. Lacaze, C.P. Hong et al. eds., Wiley TMS, pp.347-354, 2015.

[45] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan and T. Skaland, *Int. J. Cast Metals Res*., vol. 16 (1-3), pp. 105-111, 2003.

[46] G. Alonso, D.M. Stefanescu, P. Larrañaga and R. Suarez, "Graphite Nucleation in Compacted Graphite Cast Iron", *Keith Millis Symposium on Ductile Iron*, Hilton Head Island, South Caroline, USA, 2018.

[47] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente and R. Suarez, "A Comparative Study of Cristal Growth in Cast Iron and in Analogous Systems - Part II: Experimental Work and the Multi-

mechanism Theory of Graphite Crystallization", *122st Metalcasting Congress*, paper 18-032, Fort Worth, Texas, USA, 3-5th April, 2018.

[48] Y. Igarishi and S. Okada, *Int. J. Cast Metals Res.,* vol. 11, pp. 83-88, 1998.

[49] A. Vahed and D.A.R. Kay, *Metal Trans. B*, vol. 7B, pp. 375-383, 1976.

[50] B. Lia, K. Sim and R. Kim, "Effect of Sb-Ba-Ce-Si-Fe Post Inoculants on Microstructural and Mechanical Properties of As-Cast Pearlitic Ductile Iron", *Steel Research International*, 2019.

[51] B.B. Sangame and V.D. Shinde, "The Effect of Inoculation on Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Iron", *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, vol. 5, pp. 17-23, 2013.

[52] N.G. Kok, H. Sasaki, H. Kimura, T. Yoshikawa and M. Maeda, "Heterogeneous Nucleation of Graphite on Rare Earth Compounds during Solidification of Cast Iron", *ISIJ International*, vol. 58, pp. 123-131, 2018.

REZUMAT

Este unanim acceptat faptul că un control mai bun al formării grafitului în fonte este o soluție importantă pentru obținerea unor piese turnate cu proprietăți mecanice bune. Pe lângă grafitul rezidual care ar putea fi considerat un nucleant ideal pentru formarea grafitului în timpul solidificării, germinarea grafitului este direct legată de prezența unor incluziuni nemetalice formate în topitura de fontă. Aceste micro-incluziuni prezente în toate fontele turnate comerciale sunt în principal oxizi, silicați, sulfuri și nitruri, care par să acționeze ca germeni de nucleere pentru grafit atunci când satisfac anumite condiții specifice, incluzând o bună compatibilitate cristalografică, dimensiuni fine în topitură, stabilitate la temperaturi ridicate. Această cercetare și-a propus să clarifice unele dintre aceste ipoteze și să ofere argumente în acest sens în contextul multitudinii de opinii legate de germinarea grafitului. În acest scop, s-a efectuat o cercetare extinsă prin microscopie SEM asupra unei game extinse de probe obținute prin mai multe experimente de solidificare întreruptă pe fonte cu grafit nodular, compact și lamelar, cu și fără adaos de inoculanți comerciali. Natura incluziunilor cu rol de germeni de grafitizare a fost studiată prin utilizarea tehnicilor avansate de microscopie electronică (FEG-SEM), care a permis scanarea câmpului pentru obținerea spectrului de emisie, maparea și scanarea liniară. Au fost studiate detaliat efectele Ti si S și s-au efectuat calcule termodinamice de apreciere a abaterilor liniare și planare ale retelelor cristalografice ale compușilor lor fata de rețeaua grafitului pentru a evalua probabilitatea de formare a grafitului pe aceștia.

ABSTRACT

It is therefore assumable, that a better control of formation of graphite is an important approach to obtain soundness castings with good mechanical properties.In addition to the residual graphite which could be considered an ideal nucleant for the formation of graphite during solidification, the nucleation of this graphite is directly related to the presence of some non-metallic inclusions formed in molten iron. These micro-inclusions present in all commercial cast irons are mainly oxides, silicates, sulfides and nitrides, which seem to act as nucleation sites for graphite when they satisfy some specific conditions including good crystallographic, fine dispersion in the melt, low lattice disregistry and high stability at elevated temperatures. This investigation wants to clarify some of these assumptions and to provide some light in the convoluted world of the nucleation of graphite. With this purpose, an extensive SEM work was carried out on quenched samples, and several interrupted solidification experiments were conducted on spheroidal, compacted and lamellar graphite irons with and without addition of commercial inoculants. The nature of these inclusions was studied through the use of advanced Field Emission Gun scanning Electron Microscope (FEG-SEM) techniques, such as spectrums, mappings and line scan. The effect of titanium and sulfur was explored in depth through the use of irons were added in the base iron, and thermodynamic and disregistry calculations were carried out to evaluate the probability of formation of some of the nucleation sites.

CURRICULUM VITAE

PERSONAL INFORMATION Gorka Alonso

WORK EXPERIENCE

01/11/2006–Present Materials engineer

Fundación Azterlan, Durango (Spain)

Project Leader. Engineering, R&D and Metallurgical Processes Department. Structural development (mechanical calculation by finite elements) and solidification processes (process simulations). Responsible of extensiometry and fatigue tests carried out in fatigue bench (design of tools, planning, performance and tuning). Researcher of solidification processes of cast iron, developing projects whose results have been published in international conferences.

01/11/2005–01/11/2006 Materials engineer

Cie-Automotive, Berriz (Spain)

Scholarship by Fundación Novia Salcedo participating in a collaboration project between Cie Automotive and Maristas-Azterlan oriented to structural development, design and functional tests of automotive parts and compounds. The functions carried out were based on the 3D definition of different elements of assembly, performance of structural calculations by software of finite elements as well as definition of specifications of validation tests, tuning and performance of tests and analysis of results.

EDUCATION AND TRAINING

10/2014–Present

PhD student in the University of Transilvania in Brasov (Romania), in the materials engineering department, developing an important line of research in the field of nucleation and growth of graphite in ductile iron.

02/2005–06/2005

Course of **GRAPHIC REPRESENTATION IN MANUFACTURING MECHANICAL-CATIA V5** subsided by Basque Government. Fondo Formación Center (Barakaldo). Duration: 345h.

10/2004–12/2004

Course of **DESIGN AND MODIFICATION OF 2D AND 3D PLANS** subsided by Inem. IFES Center (Bilbao). Duration: 189h

03/2004–06/2004

Course of **GERMAN COMMERCIAL MANAGEMENT and GERMAN CUSTOMER SERVICE** subsided by Inem. F.P.Ibaiondo Center (Algorta). Duration: 418h

09/2003

Engineering of Materials by Escuela Superior de Ingenieros Bilbao (E.S.I.). Average score: 8.56

12/2002

Industrial Engineering by Escuela Superior de Ingenieros Bilbao (E.S.I). Average score: 7.010.