

Universitatea Politehnica București
Facultatea Știința și Ingineria Materialelor



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**Cercetări privind capacitatea inoculantă a Ceriului
în fontele cenușii**

Coordonator științific:

Prof.dr.ing. IULIAN RIPOȘAN

Doctorand:

As.drd.ing. IRINA VARVARA ANTON (Balkan)

Comisia pentru susținerea publică a tezei de doctorat

| | | |
|-------------------------------|------------------------------|---|
| Președinte | Prof. dr. ing. BUZATU Mihai | Universitatea "POLITEHNICA" din București |
| Conducător de doctorat | Prof.dr.ing. RIPOȘAN Iulian | Universitatea "POLITEHNICA" din București |
| Referent | Prof.dr.ing. CHIȘAMERA Mihai | Universitatea "POLITEHNICA" din București |
| Referent | Conf.dr.ing. CRAINIC Nicolae | Universitatea "POLITEHNICA" din Timișoara |
| Referent | Conf.dr.ing. KISS Imre | Universitatea "POLITEHNICA" din Timișoara |

BUCUREȘTI

- 2020 -

CUPRINS

| | |
|---|-----------|
| CAPITOLUL I – INTRODUCERE..... | 3 |
| 1. Modificarea grafitizantă..... | 3 |
| 1.1. Modificarea grafitizantă a fontelor cenușii..... | 3 |
| 1.2. Elemente modificatoare/modificatori grafitizanți..... | 4 |
| 2. Concluzii și definirea obiectivului tezei..... | 5 |
| CAPITOLUL II – CONDIȚII EXPERIMENTALE..... | 6 |
| 2.1. Procesarea fontei..... | 6 |
| 2.1.1. Fonta de bază..... | 6 |
| 2.1.2. Programul experimental..... | 7 |
| 2.2. Modificarea fontei..... | 7 |
| 2.3. Analize și probe experimentale..... | 9 |
| CAPITOLUL III – REZULTATE ȘI DISCUȚII..... | 9 |
| 3.1. Analiza termică..... | 9 |
| 3.1.1. Parametrii reprezentativi pe curba de răcire la solidificare și prima sa derivată..... | 9 |
| 3.1.2. Evaluarea începutului solidificării..... | 9 |
| 3.1.3. Particularitățile transformării eutectice..... | 10 |
| 3.1.4. Specificul sfârșitului solidificării..... | 12 |
| 3.1.5. Informații oferite de prima derivată..... | 13 |
| 3.1.6. Performanța relativă a inoculanților utilizați..... | 14 |
| 3.2. Analiza tendinței de albire..... | 15 |
| 3.2.1. Influența vitezei de răcire..... | 15 |
| 3.2.2. Influența inoculării..... | 17 |
| 3.2.3. Performanța relativă a inoculanților..... | 19 |
| 3.3. Analiza structurală..... | 19 |
| 3.3.1. Carburile..... | 20 |
| 3.3.2. Morfologia grafitului..... | 20 |
| 3.3.3. Raportul Ferită/Perlită..... | 20 |
| 3.3.4. Celulele eutectice..... | 29 |
| 3.3.5. Performanța relativă a inoculanților..... | 31 |
| 3.3.6. Analiza SEM..... | 32 |
| 3.4. Analiza proprietăților mecanice..... | 42 |
| CAPITOLUL IV – CONCLUZII..... | 44 |
| CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE..... | 47 |
| DISEMINAREA REZULTATELOR..... | 48 |

BIBLIOGRAFIE..... 50

Capitolul I

INTRODUCERE

Procesul de inoculare este de importanță vitală în producția fontelor de calitate. Atunci când se compară fontele neinoculate și cele inoculate, diferențele din microstructură sunt ușor de observat, ceea ce va avea efect asupra proprietăților mecanice finale ale piesei. Prin inoculare se pot controla germinarea grafitului și subrăcirea eutectică a fontei, acest lucru fiind de mare ajutor la obținerea proprietăților impuse.

Inocularea reprezintă un mijloc de a controla și de a îmbunătăți proprietățile mecanice și microstructura fontei. Procesul de inoculare oferă suficienți suportați de germinare astfel încât, carbonul dizolvat să precipite sub formă de grafit decât sub formă de carburi de fier (cementită). Cel mai comun inoculant este aliajul pe bază de ferosiliciu cu cantități mici definite de Ca, Ba, Sr, Zr, Pământuri Rare și Al. În consecință, efectele inoculării fontei cenușii îmbunătățesc prelucrabilitatea, cresc rezistența și ductilitatea, reduc duritatea și dezvoltă o structură mult mai omogenă. În mod normal, inocularea reduce de asemenea tendința de formare a retasurii la solidificare.

Microstructura fontei cenușii este în general determinată de compoziția fontei de bază, viteza de răcire la solidificare și procesul de inoculare. Subrăcirea controlată promovează formarea grafitului de tip A (forma I după ISO-945), caracterizat prin distribuție aleatorie a lamelelor de grafit în matrice de regulă perlitică. Rolul inoculării este de a determina suportați suficienți de germinare pentru grafitul activat la subrăcire scăzută, promovând astfel formarea structurilor bune de grafit de tip A. Prin urmare, inocularea este un mijloc de schimbare a formelor nedorite de grafit în formele cele mai dorite.

S-a descoperit că echilibrul dintre mangan și sulf este important pentru prelucrabilitatea fontei cenușii. Manganul trebuie ajustat pentru a echilibra conținutul de sulf rezidual conform relației următoare:

$$\%Mn = \%S \times 1,7 + 0,3$$

Această relație sugerează de asemenea că incluziunile de MnS pot juca rol de suportați de germinare pentru lamelele de grafit. Potrivirea parametrilor de rețea dintre sistemul cubic al MnS și cel hexagonal al grafitului este destul de bună. Se știe de asemenea că dacă conținutul de sulf este mai mic de 0,03%, deși echilibrat de către Mn, numărul incluziunilor de MnS va fi insuficient pentru a produce germinarea efectivă pentru structurile bune de grafit de tip A. De aceea, în turnătorie este foarte important ca raportul Mn:S să fie ajustat la valoarea corectă și că o parte din oxigen este de asemenea disponibil pentru a se combina cu elementele inoculante în obținerea fontei cenușii.

Pământurile Rare (Ce) au tendință mare de a realiza compuși cu S în topitura de fontă. Se consideră că sulfurile de **PR** au rol de substrat pentru formarea germenilor de grafit din topitură. Totuși, **PR** promovează de asemenea și tendința de albire dacă sunt adăugate în exces. De aceea, sulful are o influență diferită în topitură conform conținuturilor sale.

1. MODIFICAREA GRAFITIZANTĂ

1.1. Modificarea grafitizantă a fontelor cenușii

În accepțiunea generală, modificarea reprezintă controlul germinării la solidificare prin tratarea aliajului lichid cu adaosuri active, favorizând astfel dezvoltarea fazelor structurii primare prin creșterea gradului de compactitate, al dimensiunilor și repartizării acestora.

Viteza de răcire a fontei în piese turnate este un factor care poate ajuta procesul de prelucrare a fontei, anterior turnării, sau din contră, poate să-l defavorizeze. O viteză mare de răcire (pereți subțiri) nesuținută de o pregătire corespunzătoare a fontei lichide (duce la solidificarea cel puțin parțială în sistemul metastabil, deci, cu formare de cementită. O răcire foarte lentă a piesei poate avea consecințe negative asupra efectului modifier. De aceea, este necesară o corelație riguroasă între potențialul de modificare al fontei și condițiile de răcire în formă.

Efectul principal al modificării grafitizante îl reprezintă precipitarea carbonului sub formă de grafit prin generarea suportilor de grafitizare. În cazul fontelor cu grafit lamelar, inocularea are un efect combinat de grafitizare și control a creșterii grafitului, favorizând apariția grafitului de tip A și reducerea sau eliminarea celorlalte forme de grafit, fenomen posibil datorită reducerii gradului de subrăcire la solidificarea eutectică. [101]

1.2. Elemente modificatoare/modificatori grafitizanți

Modificarea grafitizantă conduce la formarea unor conținuturi mari de combinații chimice (particule solide) aflate în suspensie în fona lichidă și care pot avea rol de germeni de grafitizare. În compoziția modificatorilor grafitizanți intră pe de o parte, elemente active față de oxigen, sulf, azot, carbon (Ca, Ba, Sr, Mg, Zr, Al, pământuri rare (**PR**), etc.) cu care formează compuși solizi care devin direct sau indirect suportii (germeni) eficienți de germinare a grafitului în topitura de fontă în timpul solidificării, iar pe de altă parte, elemente purtătoare (Si, Fe, Ni etc.) și eventual, elemente ajutătoare (Cu, Sn, Sb etc), ultimele având ca rol principal limitarea formării feritei. [7]

Se consideră capacitate ridicată de germinare atunci când compușii studiați prezintă valori ale abaterii parametrilor de rețea mai mici de 6%, iar pentru valori de 6 – 12% se consideră capacitate medie de germinare.[8]

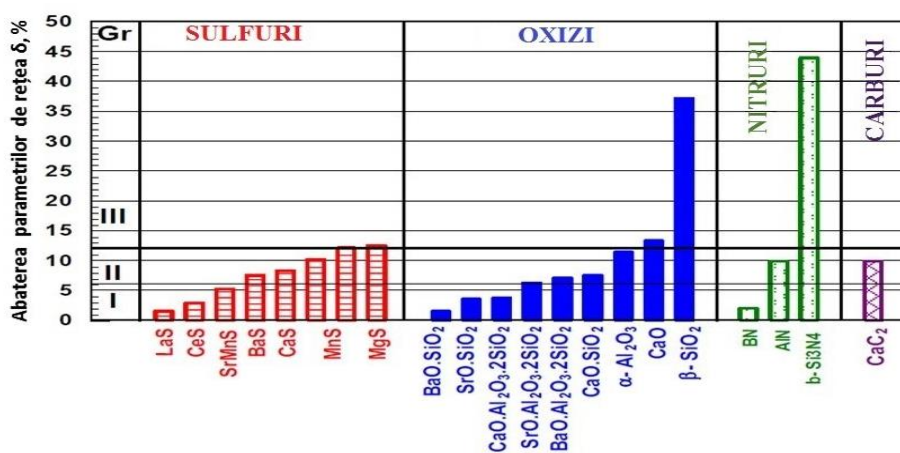


Fig.1.1. Abaterea parametrilor de rețea δ (%) între planul de bază al unor compuși și planul (0001) al grafitului (I-capacitatea cea mai ridicată de germinare; II-capacitate medie de germinare; III - capacitate slabă de germinare) [44]

La selectarea modificatorilor pentru fona cu grafit lamelar nu se pot satisface toate cerințele impuse de multitudinea factorilor de influență, dar trebuie avuți în vedere câțiva factori cu pondere mare asupra efectului inoculării, astfel:

- conținutul de sulf al fontei de bază;
- durata efectului inoculării, adică timpul scurs din momentul adăugării inoculantului până la terminarea turnării;
- gradul de eutecticitate al fontei;
- temperatura de procesare a fontei (inoculare-turnare). [9]

2. CONCLUZII ȘI DEFINIREA OBIECTIVULUI TEZEI

Fonta cenușie este încă, cel mai comun material metalic turnat, cu un total de aproximativ 45% din producția mondială de piese. Este cu deosebi folosită la producția componentelor importante ale motoarelor, folosind piese cu pereți subțiri datorită proprietăților precum prelucrabilitatea, conductivitatea termică și capacitatea de amortizare a vibrațiilor, combinate cu o rezistență ridicată. Proporțiile scăzute de sulf și aluminiu sunt specifice topiturilor de fontă folosite în industria automobilelor. Acestea sunt binecunoscute ca fiind dificil de inoculat, necesitând obținerea de aliaje speciale. Conținutul scăzut de sulf din fonta de bază, mai ales sub 0,05%S, crește nivelul de dificultate al inoculării fontei cenușii pentru evitarea formării grafitului de subrăcire, precum grafitul de tip D. În procesul de germinare a grafitului în aceste fonte sunt implicate și alte elemente. Suportii de germinare a grafitului par să includă două microincludiuni diferite, oxidice și sulfurice.

Astfel, scopul lucrării de față este de a exploata la maximum proprietățile inoculanților pe bază de Pământuri Rare din sistemul **CeCaAl-FeSi**, punându-le în evidență potențialul de germinare asupra fontelor cenușii, stabilind proporțiile optime de utilizare. Este cunoscut faptul că inoculanții din sistemul CeCaAl-FeSi sunt folosiți în mod larg la inocularea fontelor cu grafit nodular, ajutând la neutralizarea elementelor reziduale (Ti, Pb, Bi, As etc.), sporirea numărului de nodule de grafit și la nodulizarea lor [42-43]. Se caută ca prin folosirea acestui sistem în cazul inoculării fontelor cenușii, efectul să fie unul pozitiv, prin rotunjirea capetelor lamelilor de grafit, având ca efect sporirea proprietăților structurale și mecanice ale fontelor cenușii.

În lucrarea de față se propune punerea în evidență a efectului inoculant al modificatorilor din sistemul **CeCaAl-FeSi** asupra caracteristicilor structurale și proprietăților mecanice, luându-se ca reper inocularea cu un modificator deja cunoscut ca având grad ridicat de germinare în cazul fontelor cenușii și anume, un modificator din sistemul **CaBaAl-FeSi**.

Pe fondul crizei economice din ultimii ani și a creșterii prețului inoculanților cu conținut de Pământuri Rare, se încearcă găsirea unor soluții privind folosirea lor în continuare la nivel industrial, cu costuri convenabile fără a renunța la utilizarea lor, dar în același timp se caută și noi surse de Pământuri Rare care să asigure pe viitor materia primă pentru producerea acestor inoculanți. Cele mai noi studii, conform publicației Nature [41], arată că echipa de cercetători japonezi, condusă de Yutaro Takaya a descoperit o nouă sursă de Pământuri Rare în zona de nord a Oceanului Pacific. Se estimează că nouă sursă descoperită conține aproximativ 1,2 milioane tone oxizi de Pământuri Rare, ceea ce face ca în viitorul apropiat să poată fi exploatată.

Tabelul 1.1. Prețul Pământurilor Rare

| Elementul | Prețul USD |
|--------------|----------------------|
| Lantan | 5601,95 USD/t |
| Praseodim | 98594,25 USD/t |
| Neodim | 58260,24 USD/t |
| Ceriu | 5452,56 USD/t |
| Terbiu | 582,60 USD/kg |
| Disprosiu | 247,23 USD/kg |
| Ytriu | 33,61 USD/kg |

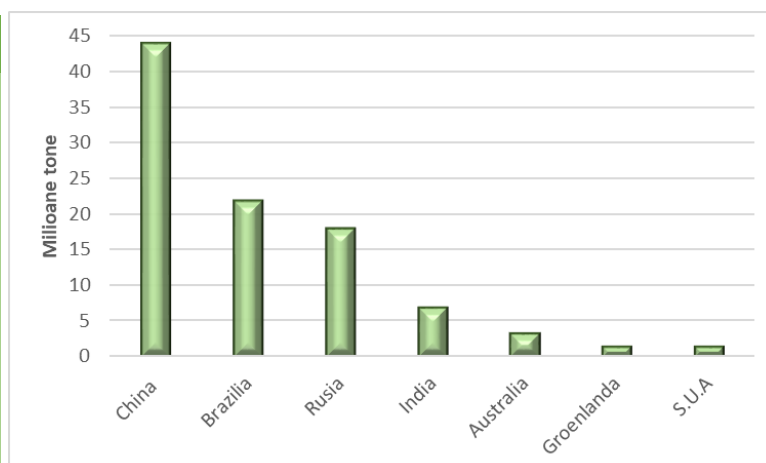


Fig.1.2. Ierarhia țărilor privind rezervele de Pământuri Rare [90]

Cele mai recente publicate în luna februarie 2018 [91], referitoare la prețul ceriului pe piața Pământurilor Rare, arată că acesta a înregistrat o scădere a prețului (aproximativ 5,45 USD/kg - Tab.1.1) față de perioada de început (anul 2007) a crizei economice mondiale când prețul ceriului era de 8,7-8,9 USD/kg [92] .

Conform celor mai recente statistici (Fig.1.2) publicate la sfârșitul anului 2018 [90], China este cel mai mare producător și deține cele mai mari rezerve de Pământuri Rare.

Pentru studiul efectului modificador al ceriului asupra fontelor cenușii se propune un program experimental, folosind două adaosuri de inoculanți (CeCaAl-FeSi și CaBaAl-FeSi – de referință) de 0,15% (I), respectiv 0,25% (II).

Pentru o mai mare acuratețe a rezultatelor experimentale, se vor turna în paralel două șarje de fontă cenușie, astfel:

- o șarjă principală pentru fiecare adaos inoculant (I1, II1);
- și
- o șarjă secundară (pentru fiecare adaos inoculant (I2, II2)).

În cele ce urmează este prezentat în detaliu atât programul experimental propus în scopul acestei lucrări, cât și rezultatele obținute.

Capitolul II

CONDIȚII EXPERIMENTALE

2.1. Procesarea fontei

- Fonta hipoeutectică
[C = 3,1 – 3,3%, Si = 1,4 – 1,6%, Mn = 0,6 – 0,8%, P = 0,1 – 0,2%, CE = 3,6 – 3,8%]
- Conținut scăzut de sulf în fonta de bază:
S – 0,020% - max 0.03%
- 8 șarje experimentale
[4 șarje fontă neinoculată + 4 șarje fontă inoculată]
- Un inoculant din sistemul CeCaAl-FeSi + un inoculant de referință din sistemul CaBaAl-FeSi
- 2 adaosuri de inoculant
[2 șarje cu adaos 0,15 % (șarjele I.1 - I.2) și 2 șarje cu adaos 0,25% (șarjele II.1 – II.2)]
- Granulația inoculantului 0,2 – 1,0 mm
- Temperatura de turnare a fontei - 1350°C

2.1.1. Fonta de bază

Experimental, se ia în considerare o fontă cenușie cu conținut scăzut de sulf (< 0,03%S) elaborată într-un cuptor cu inducție fără miez, propunându-se studierea efectului inoculant al ceriului asupra structurii și proprietăților mecanice ale fontei cenușii luate în considerare. S-a determinat că proporțiile scăzute de sulf și aluminiu determină obținerea unei fonte predispusă la formarea grafitului de tip D și a carburilor.

Pentru obținerea fontei de bază s-au folosit încărcături (cuptor cu căptușală acidă fără miez, frecvență medie) de fontă veche și materiale brute, cu conținuturi scăzute de sulf. Fonta sintetică veche a fost retopită pentru principalele experimente într-un cuptor de 100kg, frecvență 2400Hz, cu căptușală acidă, pentru a obține diferite fonte inoculate.

Pentru determinarea temperaturii aliajului atât în cuptor cât și în oala de turnare, s-a folosit o lance portabilă de imersie de tip DIGILANCE IV cu termocuple de tip K (NiCr-Ni) cu un interval de măsurare a temperaturii de 400...1370°C (Fig.2.2).



Fig.2.1. Cuptor cu inducție



Fig.2.2. Lance portabilă de imersie pentru măsurarea temperaturii

Tabelul 2.1. Fonta de bază sintetică

| Fonta | Compoziția chimică, % | | | | | | | | CE (%) |
|----------|-----------------------|------|------|-------|-------|------|--------|-------|--------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Al | Ti | |
| S scăzut | 3,44 | 1,59 | 0,75 | 0,131 | 0,022 | 0,05 | 0,0030 | 0,017 | 3,96 |

*Alte elemente – Cu = 0,05-0,06%; Ni = 0,03-0,05%, Mo < 0,02%, V = 0,004-0,006%, Pb < 0,001%, 0,005%Sn, 0,003%As, 0,0005%Zr, 0,0006-0,0008%B, < 0,002%Sb, <0,001%B, 0,007-0,009%N.

2.1.2. Programul experimental

S-a aplicat un control riguros asupra programului experimental, în timp ce parametrii cei mai importanți sunt incluși în domenii restrânse: [97-99]

- **Greutatea fontei prelucrate:** 10,95...11,23 Kg (11,0 kg de referință, **11,01 kg** ca medie obținute în general).
- **Cantitatea actuală/reală de adaos de inoculant (% greutate):**
0,1484...0,1505% (0,150% ca referință, **0,1496%** ca medie obținută în general)
0,2449...0,2511% (0,25% ca referință, **0,2493%** ca medie obținută în general)
- **Temperatura de evacuare din cuptor:** 1525...1539°C (1530°C ca referință, **1532°C** ca medie obținută în general).
- **Temperatura de turnare:** 1338...1350°C (1350°C ca referință, **1349,7°C** ca medie obținută în general).

Tabelul 2.2. Domeniul și valorile medii ai parametrilor metodei experimentale

| Fonta | Adaos de aliaj modificador | Greutatea fontei, kg | | Adaosul actual de inoculant% | | Temperatura de evacuare °C | | Temperatura de turnare °C | |
|-------------|----------------------------|----------------------|-------|------------------------------|--------------|----------------------------|-------|---------------------------|--------|
| | | Intervalul | Media | Intervalul | Media | Intervalul | Media | Intervalul | Media |
| Sulf scăzut | I – 0,15% | 10,96 - 11,12 | 11,03 | 0,1484 - 0,1505 | 0,1496 | 1527 - 1539 | 1533 | 1345 - 1350 | 1349,8 |
| | II – 0,25% | 10,95 - 11,23 | 11,02 | 0,2449 - 0,2511 | 0,2493 | 1525 - 1537 | 1530 | 1338 - 1350 | 1349,5 |
| Referință | | - | 11,00 | - | 0,15 0,25 | - | 1530 | - | 1350 |

2.2. Modificarea fontei

S-a propus folosirea și studierea capacității inoculante a unui inoculant din sistemul CeCaAl-FeSi cu conținuturi de Ca și Ce potrivite pentru a mări gradul de reducere a albirii și neutralizare a urmelor de elemente subversive din fontă. CeCaAl-FeSi este un aliaj pe bază de ferosiliciu 75%, conținând cantități atent selecționate de elemente active. Ca inoculant de referință s-a propus

folosirea unui inoculant binecunoscut în literatura de specialitate pentru capacitatea sa inoculantă și anume, un inoculant din sistemul CaBaAl-FeSi.

Ca metodă de modificare grafitizantă s-a ales modificarea în oală.

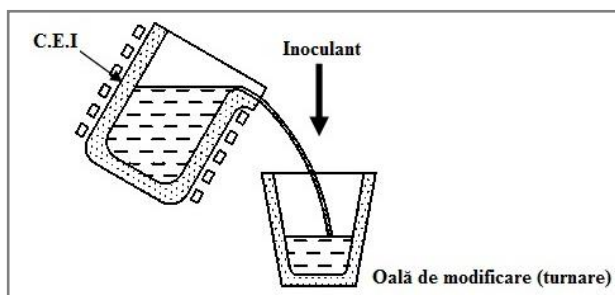


Fig.2.3. Reprezentarea schematică a metodei de modificare grafitizantă (inoculare)

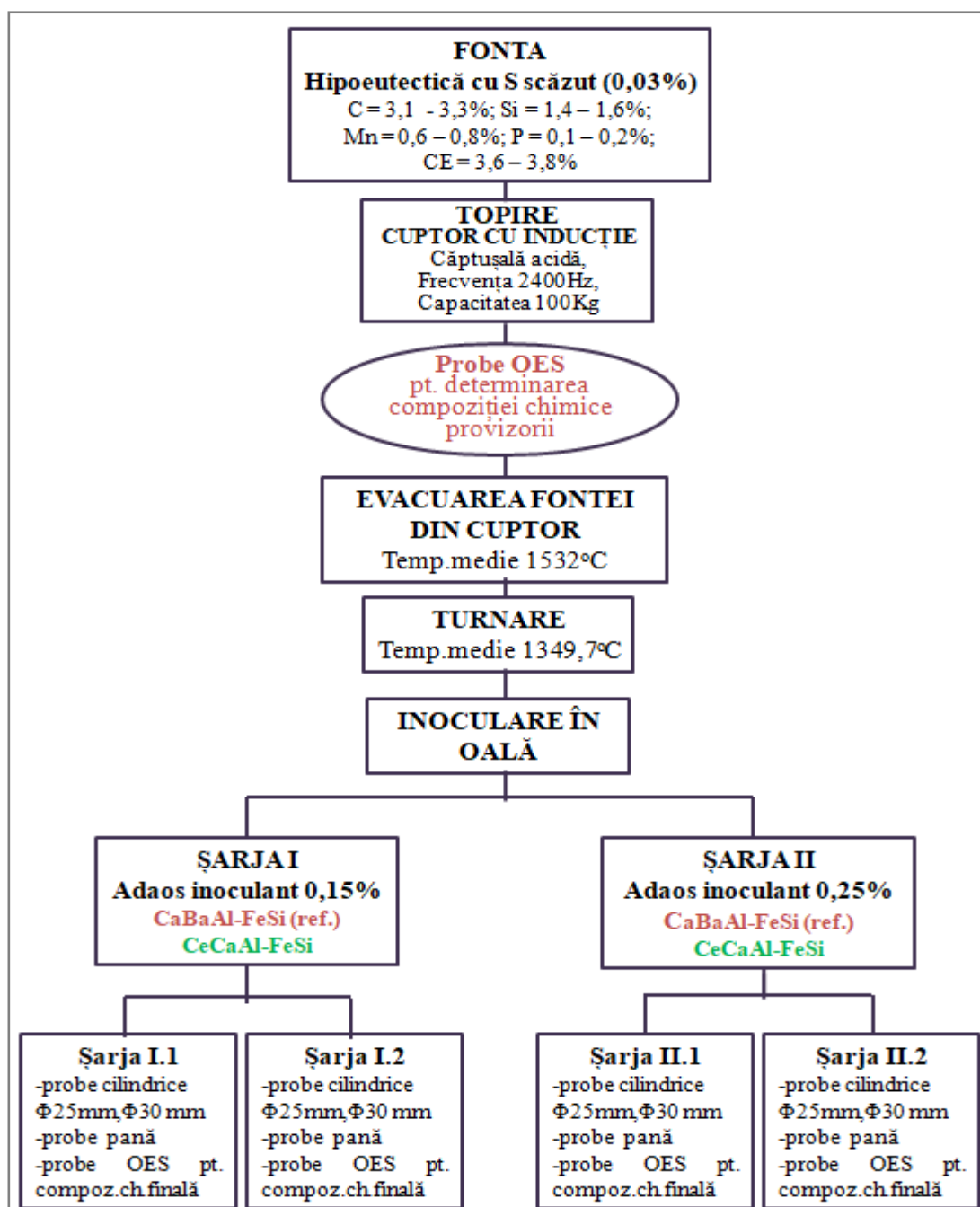


Fig.2.4. Reprezentarea schematică a programului experimental

Tabelul 2.3. Compoziția chimică a inoculanților propuși pentru cercetările experimentale

| Sistemul aliajului | Compoziția chimică [Referință/Reală], %greutate | | | | | | |
|--------------------|---|----------|----------|----|----|----------|-------|
| | Ca | Ba | Al | Zr | La | Ce | Si |
| CeCaAl-FeSi | 1/0,91 | - | 1/1,03 | - | - | 1,8/1,64 | 74,17 |
| CaBaAl-FeSi | 1.6/1.53 | 0.8/0.96 | 0.7/0.86 | - | - | 63.06 | - |

2.3. Analize și probe experimentale

- **Analiza curbelor de răcire:** sunt înregistrate simultan câte două curbe de răcire pentru fiecare adaos de inoculant.
- **Analiza tendinței de albire:** de două ori câte 3 probe până (W_1 , W_2 și W_3 – conform ASTM A 367) pentru fiecare adaos de inoculant.
- **Analiza structurală:** câte două probe cilindrice $\Phi 25$ și $\Phi 30$ mm pentru fiecare adaos de inoculant (morfologia grafitului, carburi, raportul perlită/ferită, dimensiunea și numărul celulelor eutectice).
- **Probe spectrale:** pentru determinarea compoziției chimice.

Capitolul III

REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1. Analiza termică

Analiza termică este o metodă aplicată pe scară largă, cu costuri reduse, pentru controlul calitativ al fontelor cenușii cu grafit lamelar, cât și a fontelor cu grafit nodular.

3.1.1. Parametrii reprezentativi pe curba de răcire la solidificare și prima sa derivată

Tabelul 3.1 rezumă valoarea medie a parametrilor curbelor de răcire pentru adaosuri de inoculant de 0,15 și 0,25%.

Siliciul este cel mai important factor de influență asupra temperaturilor eutectice de echilibru în sistemul stabil (T_{st}) și metastabil (T_{mst}), inclusiv din punct de vedere a diferenței dintre ele ($\Delta T_s = T_{st} - T_{mst}$):

$$T_{st} = 1153 + 6,7 \cdot (\%Si) = 1163,4 - 1163,9 / 1163,7 - 1164,2^\circ C [0,15/0,25\% \text{ inoculant}]$$

$$T_{mst} = 1147 - 12 \cdot (\%Si) = 1127,4 - 1128,4 / 1127,0 - 1127,6^\circ C [0,15/0,25\% \text{ inoculant}]$$

$$\Delta T_s = 33,9 - 34,^\circ C \text{ pentru fontele neinoculate}$$

$$\Delta T_s = 35,0 - 36,5^\circ C / 35,9 - 37,2^\circ C [0,15/0,25\% \text{ inoculant}]$$

Tabelul 3.1. Media parametrilor analizei termice pentru fontele cu conținut scăzut de S

| Tipul inoculantului | TEU, °C | | TER, °C | | TES, °C | | ΔT_r , °C | | ΔT_m , °C | | ΔT_1 , °C | | ΔT_3 , °C | | FDES, °C/s | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|------------|--------|
| | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % |
| NI | 1125,09 | 1124,16 | 1127,99 | 1129,06 | 1097,38 | 1097,77 | 2,90 | 4,90 | 37,99 | 38,94 | -3,89 | -4,79 | -31,60 | -31,18 | -2,71 | -2,93 |
| CeCaAl-FeSi | 1136,50 | 1136,80 | 1140,58 | 1140,35 | 1104,33 | 1102,98 | 4,08 | 3,55 | 27,30 | 27,40 | 8,75 | 9,80 | -23,43 | -24,03 | -3,43 | -3,44 |
| CaBaAl-FeSi | 1136,10 | 1135,13 | 1140,5 | 1139,83 | 1099,15 | 1136,10 | 4,40 | 4,70 | 27,60 | 28,93 | 8,20 | 7,83 | -28,75 | 26,93 | -3,00 | -3,20 |

3.1.2. Evaluarea începutului solidificării

Parametrii analizei termice care caracterizează începutul solidificării sunt: TAL - temperatura la care are loc precipitarea austenitei și TSEF - temperatura începutului solidificării eutectice (germinarea grafitului). În Fig.3.1. este prezentată influența inoculării fontelor cenușii cu

cei doi inoculanți luați în considerare (CeCaAl-FeSi – de studiu și CaBaAl-FeSi – referință) asupra variației acestor parametri.

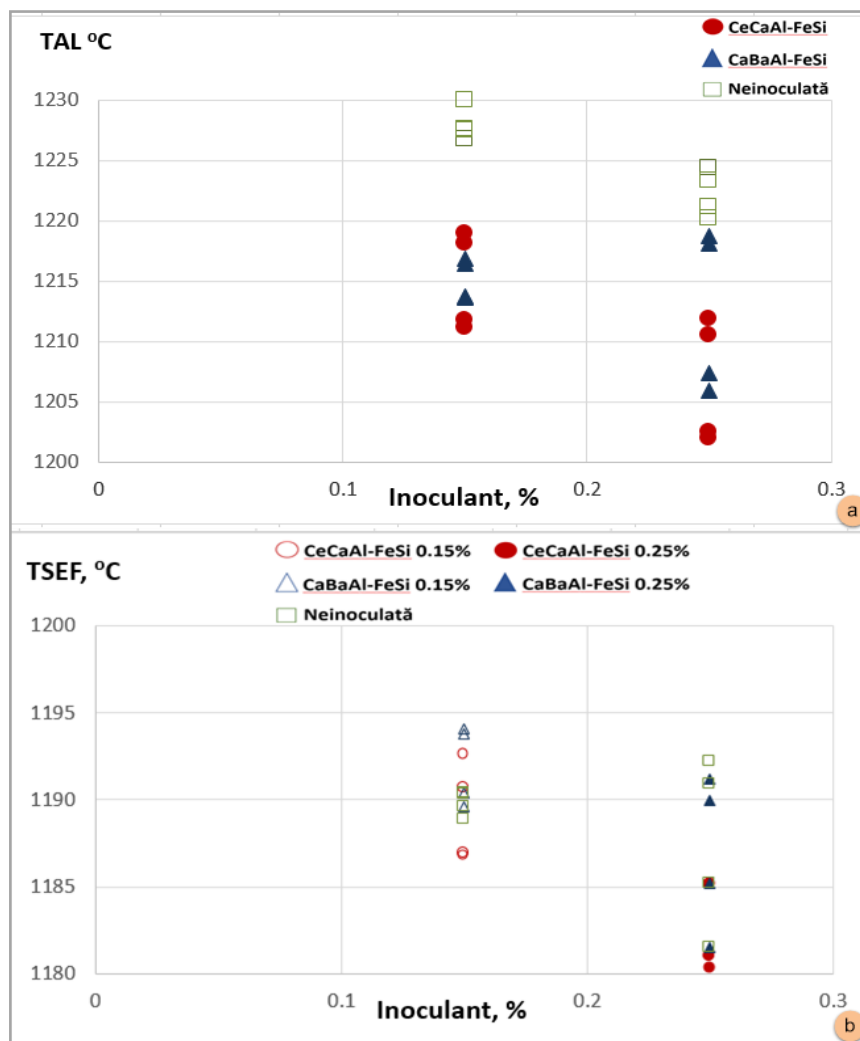


Fig.3.1. Influența inoculării asupra începutului solidificării: a) TAL - temperatura la care are loc precipitarea austenitei; b) TSEF - Temperatura începutului solidificării eutectice (nucleere)

După cum se știe, valorile temperaturii la care are loc precipitarea austenite (TAL) sunt reduse sub influența inoculării. Acest lucru poate fi remarcat și din Fig.3.1. în care se poate observa faptul că intervalul mediu înregistrat al temperaturilor se situează între 1202,25 – 1230°C, cu o scădere semnificativă a temperaturii TAL în cazul fontelor cenușii inoculate, având valori mai mici în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de inocularea cu CaBaAl-FeSi.

Temperatura începutului solidificării eutectice (TSEF) nu ar trebui să înregistreze valori prea scăzute, înregistrându-se valori medii între 1190,65 – 1197,15°C.

3.1.3. Particularitățile transformării eutectice

Transformarea eutectică este caracterizată în special de temperatura eutectică reală minimă (TEU), temperatura eutectică reală maximă (TER) și gradul de subrăcire.

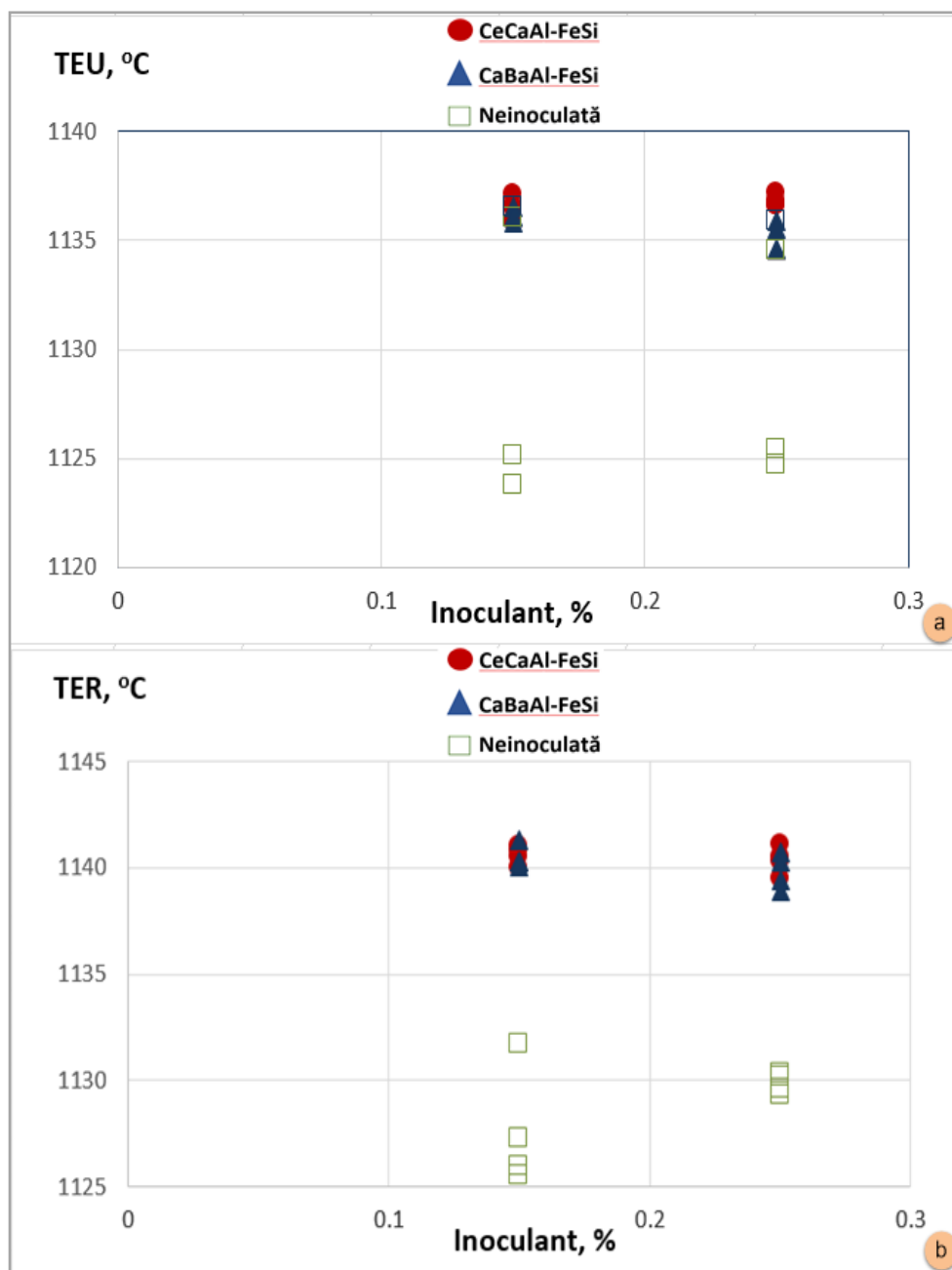


Fig.3.2. Influența inoculării asupra transformării eutectice: a) TEU - temperatura eutectică reală minimă; b) TER - temperatura eutectică reală maximă

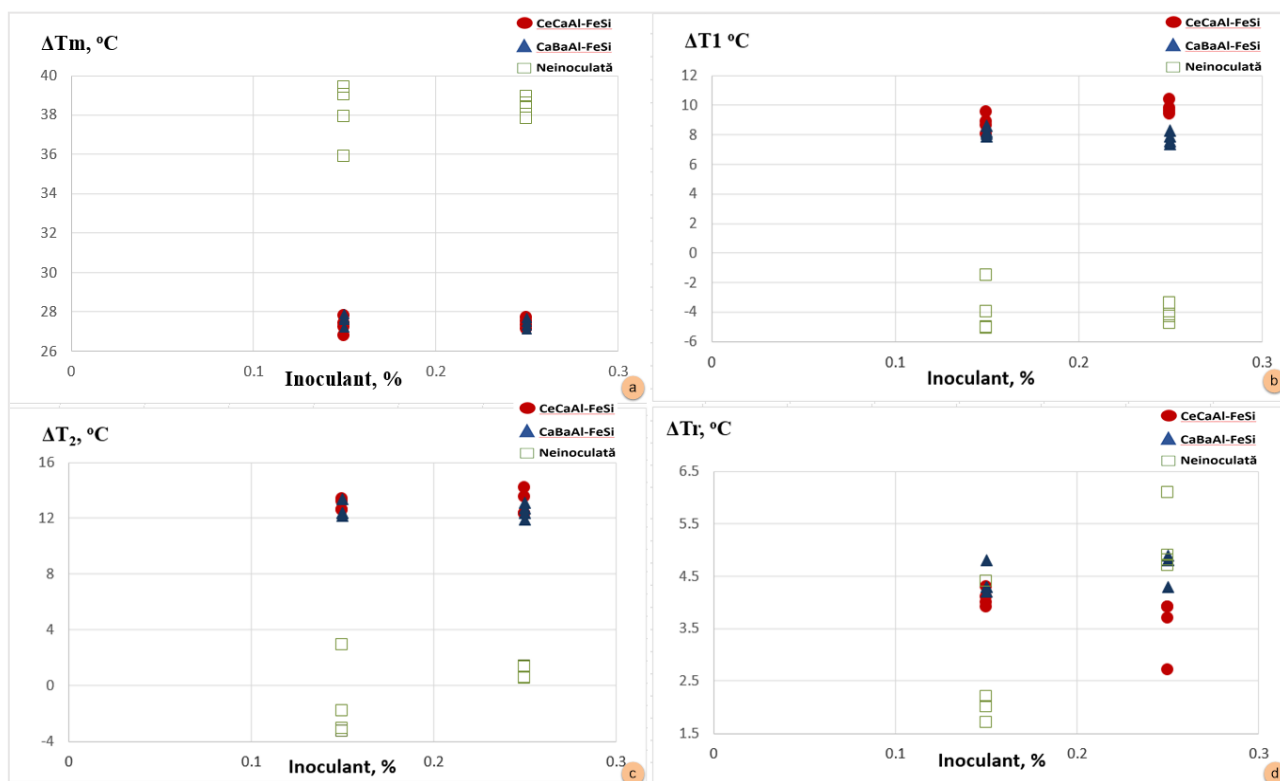


Fig.3.3. Influența inoculării asupra transformării eutectice: a) ΔT_m – gradul convențional de subrăcire la începutul transformării eutectice [$\Delta T_m = T_{st} - TEU$]; b) ΔT_1 – subrăcirea la începutul transformării eutectice, raportată la T_{mst} [$\Delta T_1 = TEU - T_{mst}$]; c) ΔT_2 - subrăcirea la sfârșitul transformării eutectice, raportată la T_{mst} [$\Delta T_2 = TER - T_{mst}$]; d) ΔT_r – recalescența eutectică [$\Delta T_r = TER - TEU$]

Subrăcirea eutectică

În fontele neinoculate, conținutul de sulf pare a fi un factor de influență eficient, mărind valoarea TEU (de la 1124 – 1125°C până la 1131 – 1133°C), ΔT_1 crește (de la -3,89...-4,79 °C până la 1,45...3,64 °C), iar ΔT_m scade (de la 38 - 39°C până la 30 - 32°C).

Se obține o influență benefică a tratamentului de inoculare în toate condițiile experimentale, mărind valoarea TEU și ΔT_1 și micșorând valoarea ΔT_m , comparativ cu fontele neinoculate.

Recalescența

În general, media recalescenței $\Delta T_r = TER - TEU$ este mai mică de 5°C pentru fontele inoculate și este limitată benefic de către conținutul de sulf (4,57/4,44°C pentru 0,15% adaos inoculant și 4,41/3,96°C pentru 0,25% adaos inoculant).

3.1.4. Specificul sfârșitului solidificării

Sfârșitul solidificării este influențat de către temperatura sfârșitului real al solidificării TES și subrăcirea la sfârșitul solidificării [$\Delta T_3 = TES - T_{mst}$]. Cu cât TES este mai scăzută, cu atât crește sensibilitatea la defectele contracției. La valori ale $\Delta T_3 > 20^\circ\text{C}$, crește tendința de apariție a microretasurilor și a carburilor.

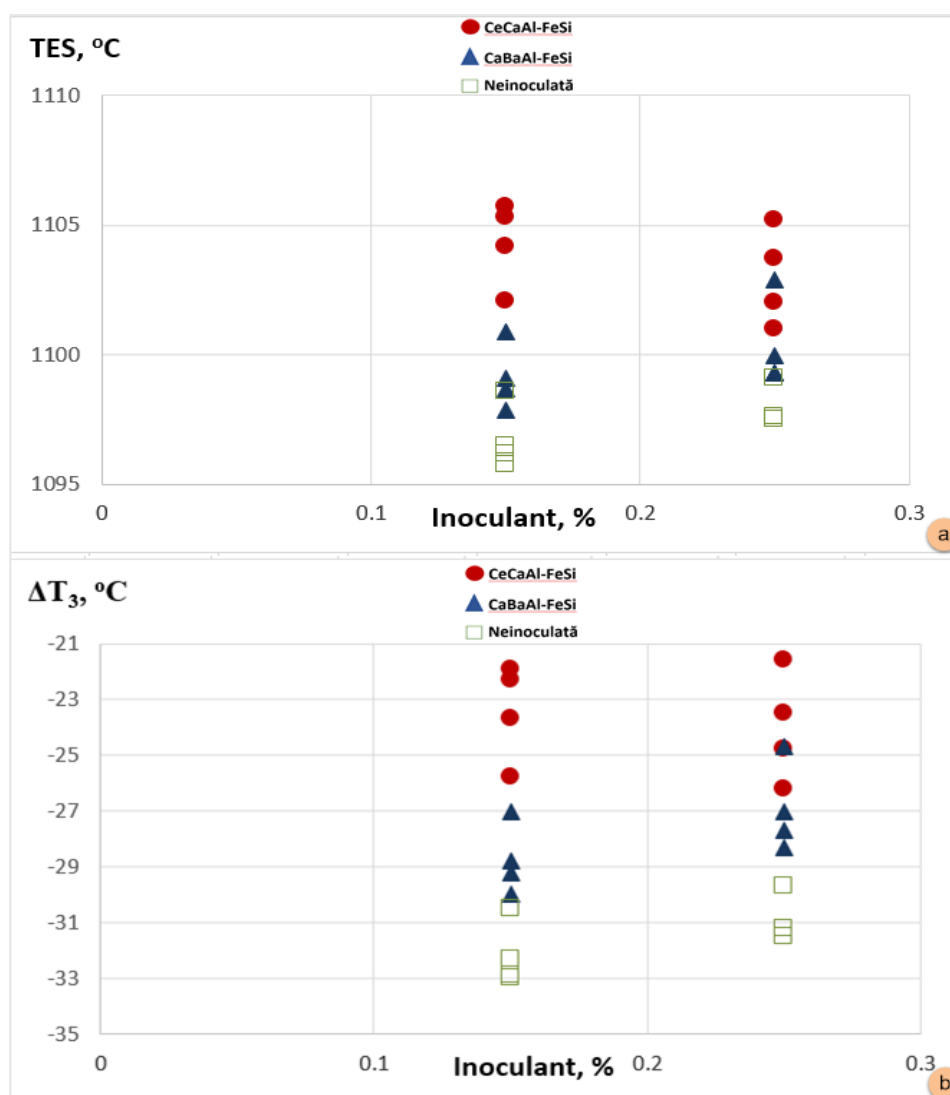


Fig.3.4. Influența inoculării asupra sfârșitului solidificării: a) TES - temperatura sfârșitului real al solidificării; b) ΔT_3 - subrăcirea la sfârșitul solidificării [$\Delta T_3 = TES - T_{mst}$]

TES = 1095-1098°C pentru fontele neinoculate și 1101 – 1104°C ca valoare medie pentru fontele inoculate; prezintă valori mai ridicate în cazul fontelor inoculate, înregistrând valori mai mari în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de CaBaAl-FeSi pentru ambele adaosuri de inoculant luate în considerare.

$\Delta T_3 = TES - T_{mst} = -29...-32^\circ C$ pentru fontele neinoculate și $-23...-27^\circ C$ pentru fontele inoculate, cu efect vizibil în cazul unui adaos mai mare de inoculant, ceea ce reduce considerabil tendința formării carburilor în structură.

3.1.5. Informații oferite de prima derivată

Prima derivată a curbelor de răcire analizate sunt caracterizate prin valoarea vitezei maxime a recalescenței eutectice (TEM) și mărimea primei derivate în punctul solidus (FDES). Variația și influența inoculării asupra acestor parametri sunt prezentate în Fig.3.5.

Mărimea primei derivate în punctul solidus (FDES) ar trebui să înregistreze valori mai negative (sub -3,5) pentru a se obține o creștere a cantității de grafit la sfârșitul solidificării.

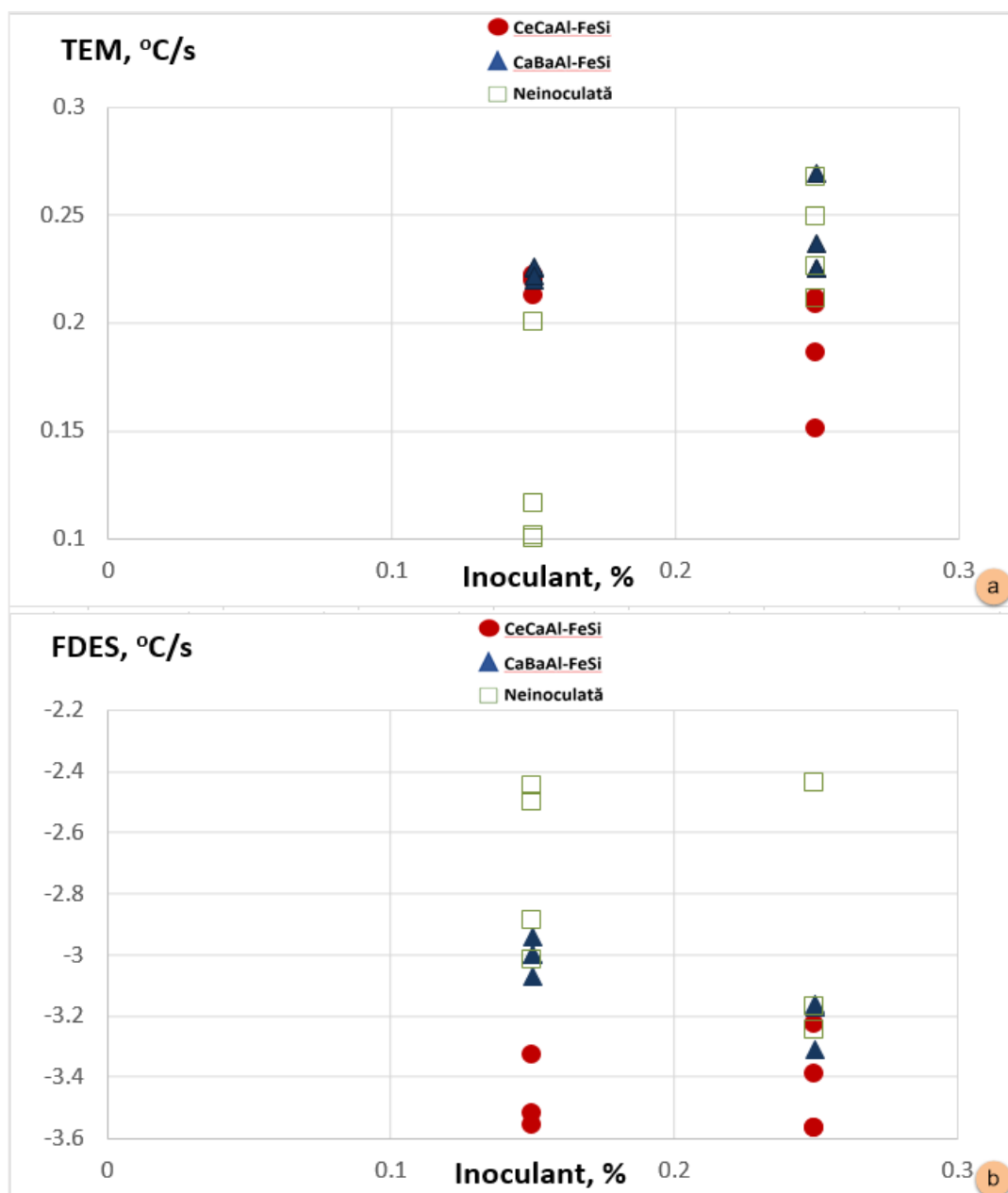


Fig.3.5. Influența inoculării asupra primei derivate: a) TEM - viteza maximă a recălescenței eutectice; b) FDES - mărimea primei derivate în punctul solidus

- FDES = -2,7...-3,2°C/sec pentru fontele neinoculate și -3,2...-3,7°C/sec pentru fontele inoculate.

3.1.6. Performanța relativă a inoculanților utilizați

Inoculanții folosiți în cadrul programului experimental pot fi studiați prin prisma performanței relative a lor, putându-se astfel identifica aspectele pozitive ale unui anumit tip de inoculant față de altul în cazul inoculării fontelor cenușii.

Performanța relativă a inoculanților luați în considerare (CeCaAl-FeSi – de studiu și CaBaAl-FeSi – referință) în cadrul programului experimental din punct de vedere al parametrilor analizei termice, sunt prezentați în Tab.3.2.

Tabelul 3.2. Performanța relativă a inoculanților din punct de vedere al parametrilor analizei termice a fontelor cenușii cu conținut scăzut de S

| TIPUL INOCULANTULUI | TEU,°C | | TER,°C | | TES,°C | | ΔTr,°C | | ΔTm,°C | | ΔT ₁ ,°C | | ΔT ₃ ,°C | | FDES,°C/s | | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|-----------|--------------|-------|-------|
| | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | | |
| CeCaAl-FeSi | 1136,50 | 1136,80 | 1140,58 | 1140,35 | 1104,33 | 1102,98 | 4,08 | 3,55 | 27,30 | 27,40 | 8,75 | 9,80 | -23,43 | -24,03 | -3,43 | -3,44 | | |
| CaBaAl-FeSi | 1136,10 | 1135,13 | 1140,50 | 1139,83 | 1099,15 | 1100,38 | 4,40 | 4,70 | 27,60 | 28,93 | 8,20 | 7,83 | -28,75 | -26,93 | -3,00 | -3,20 | | |
| Media | 1136,30 | 1135,97 | 1140,54 | 1140,09 | 1101,74 | 1101,64 | 4,24 | 4,13 | 27,45 | 28,17 | 8,48 | 8,82 | -26,09 | -26,98 | -3,22 | -3,32 | | |
| Deviația standard | 0,20 | 1,18 | 0,18 | 1,07 | 3,63 | 1,84 | 0,77 | 0,81 | 0,97 | 1,08 | 0,39 | 1,39 | 3,76 | 2,95 | 0,30 | 0,17 | | |
| PERFORMANȚA RELATIVĂ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | TOTAL | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0,15% | 0,25% | |
| CeCaAl-FeSi | 1,00 | 0,70 | 0,22 | 0,24 | 0,71 | 0,73 | -0,21 | -0,72 | -0,15 | -0,71 | 0,69 | 0,71 | 0,71 | 1,00 | -0,7 | -0,71 | 0,28 | 0,16 |
| CaBaAl-FeSi | -1,00 | -0,71 | -0,22 | -0,24 | -0,71 | -0,68 | 0,21 | 0,70 | 0,15 | 0,70 | -0,67 | -0,72 | -0,71 | 0,05 | 0,73 | -0,71 | -0,28 | -0,20 |

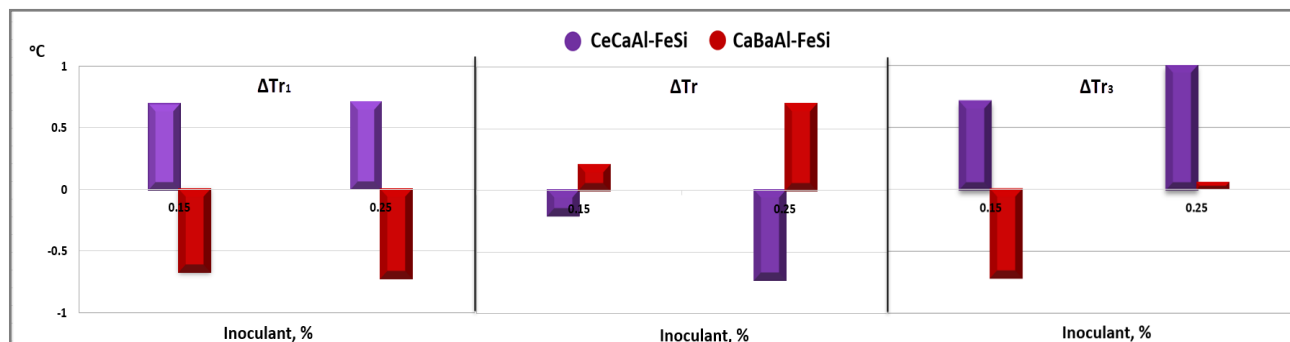


Fig.3.6. Performanța relativă a inoculanților din punct de vedere al ΔTr₁, ΔTr, ΔTr₃ pentru fontele cenușii cu conținut scăzut de S

Analiza (Fig.3.6) asupra gradului de recalescență ($\Delta Tr = TER - TEU$), a gradului de subrăcire la începutul transformării eutectice ($\Delta T_1 = TES - Tmst$) și cel de subrăcire la sfârșitul solidificării ($\Delta T_3 = TES - Tmst$) pun în evidență influența ceriului asupra evoluției lor, astfel că se poate observa o îmbunătățire a valorilor acestor parametri în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de inocularea cu CaBaAl-FeSi, prin obținerea gradelor pozitive de subrăcire la începutul transformării eutectice ($\Delta T_1 > 0$), ceea ce înseamnă că formarea carburilor libere nu are loc în prima parte a transformării eutectice, însă cu posibilitatea apariției în cantități mici a grafitului de tip D. În schimb, valorile negative ale ΔT_1 înregistrate în cazul inoculării cu CaBaAl-FeSi sugerează tendința de formare a carburilor încă din prima parte a transformării eutectice.

De asemenea, efectul pozitiv al inoculării cu CeCaAl-FeSi se observă și asupra gradului de recalescență ΔTr , înregistrându-se valori negative ale performanței relative a inoculanților în acest caz față de inocularea cu CaBaAl-FeSi, unde valorile gradului de subrăcire sunt mai ridicate (pozitive), ceea ce implică o tendință mai ridicată de formare a carburilor în structură. Aceste valori negative ale performanței relative a inoculanților înregistrate în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi sugerează scăderea recalescenței, reprezentând de fapt micșorarea tendinței de formare a carburilor și a cantității de grafit de subrăcire.

Valorile pozitive calculate pentru determinarea performanței relative a inoculanților în cazul gradului de subrăcire la sfârșitul solidificării (ΔT_3) sugerează un efect pozitiv asupra structurii fontelor inoculate, aflându-se în corelație cu valorile înregistrate ΔT_1 și ΔTr , traducându-se prin micșorarea cantității de carburi și grafit de subrăcire în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de inoculantul de referință, CaBaAl-FeSi.

Se observă că efectul cel mai ridicat în ceea ce privește performanța relativă a inoculanților folosiți asupra celor trei parametri considerați, are loc la un adaos de 0,25% inoculant, mai ales în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi.

3.2. Analiza tendinței de albire

3.2.1. Influența vitezei de răcire

Se obține un domeniu restrâns al valorilor parametrilor tendinței de albire, atât pentru ACR cât și pentru ATR și pentru cele trei viteze de răcire:

- Albirea Clară Relativă (ACR): W_1 : 100%
 W_2 : 59-60%
 W_3 : 41-42%
- Albirea Totală Relativă (ATR): W_1 și W_2 : 100% în toate cazurile
 W_3 : 100%

Tabelul 3.3. Media parametrilor tendinței de albire pentru fontele cu sulf scăzut [44]

| Tipul inoculantului | W_1 [B = 5,3mm] | | | | W_2 [B = 10,2mm] | | | | W_3 [B = 18,6mm] | | | |
|---------------------|-------------------|-------|--------|-------|--------------------|-------|--------|-------|--------------------|-------|--------|-------|
| | ACR, % | | ATR, % | | ACR, % | | ATR, % | | ACR, % | | ATR, % | |
| | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% |
| NI | 100 | 100 | 100 | 100 | 60,75 | 59,13 | 100 | 100 | 42,75 | 40,25 | 100 | 100 |
| CeCaAl-FeSi | 29,7 | 26,72 | 60,82 | 53,56 | 17,50 | 14,53 | 41,55 | 36 | 3,65 | 3,28 | 26,85 | 23,56 |
| CaBaAl-FeSi | 41,55 | 39,03 | 100 | 100 | 23,43 | 17,23 | 56,50 | 47,58 | 11,25 | 7,85 | 38,13 | 29,6 |

Viteza de răcire este caracterizată de către modulul de răcire MR, a cărui influență asupra Albirii Totale Relative (ATR) și Albirii Clare Relative (ACR) este prezentată în Fig.3.7.

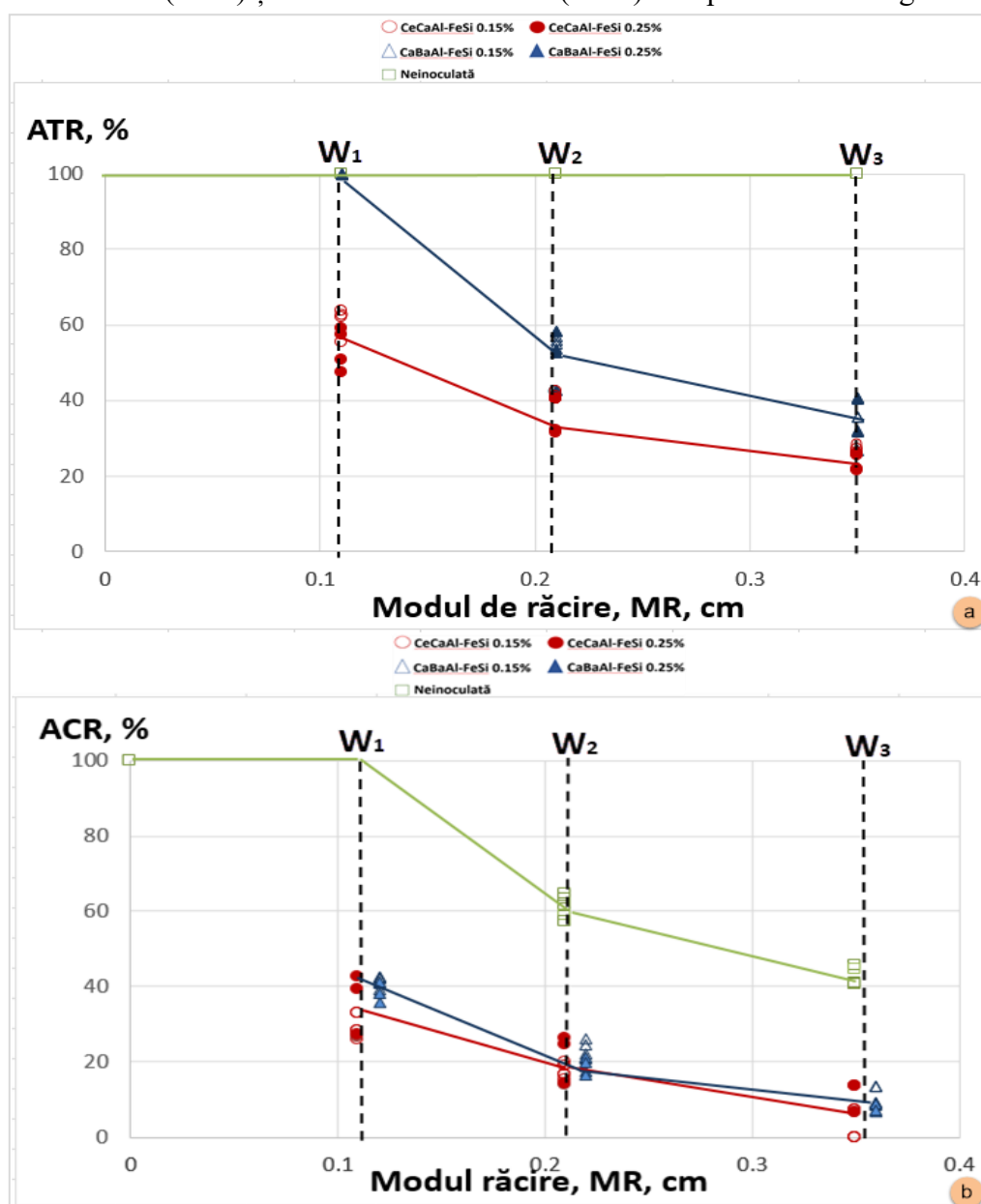


Fig.3.7. Influența modulului de răcire asupra: a) ATR (Albirea Totală relativă)
 b) ACR - (Albirea Clară Relativă)

Datele înregistrate și prelucrate obținute în urma programului experimental arată că modulul de răcire al probelor până $W_1 - W_3$ au influență pozitivă asupra valorilor ATR și ACR astfel: odată cu creșterea valorii MR, deci la viteze mai mici de răcire, scad valorile ATR și ACR mai ales în cazul fontelor inoculate, cu influență mai ridicată în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de inocularea cu CaBaAl-FeSi, având ca efect îmbunătățirea caracteristicilor structurale ale fontelor cenușii prin scăderea semnificativă a cantității de carburi.

3.2.2. Influența inoculării

Variația ATR (Albirea Totală Relativă) și ACR (Albirea Clară Relativă) funcție de ΔT_m (gradul maxim de subrăcire) este prezentată în Fig.3.8. și Fig.3.9.

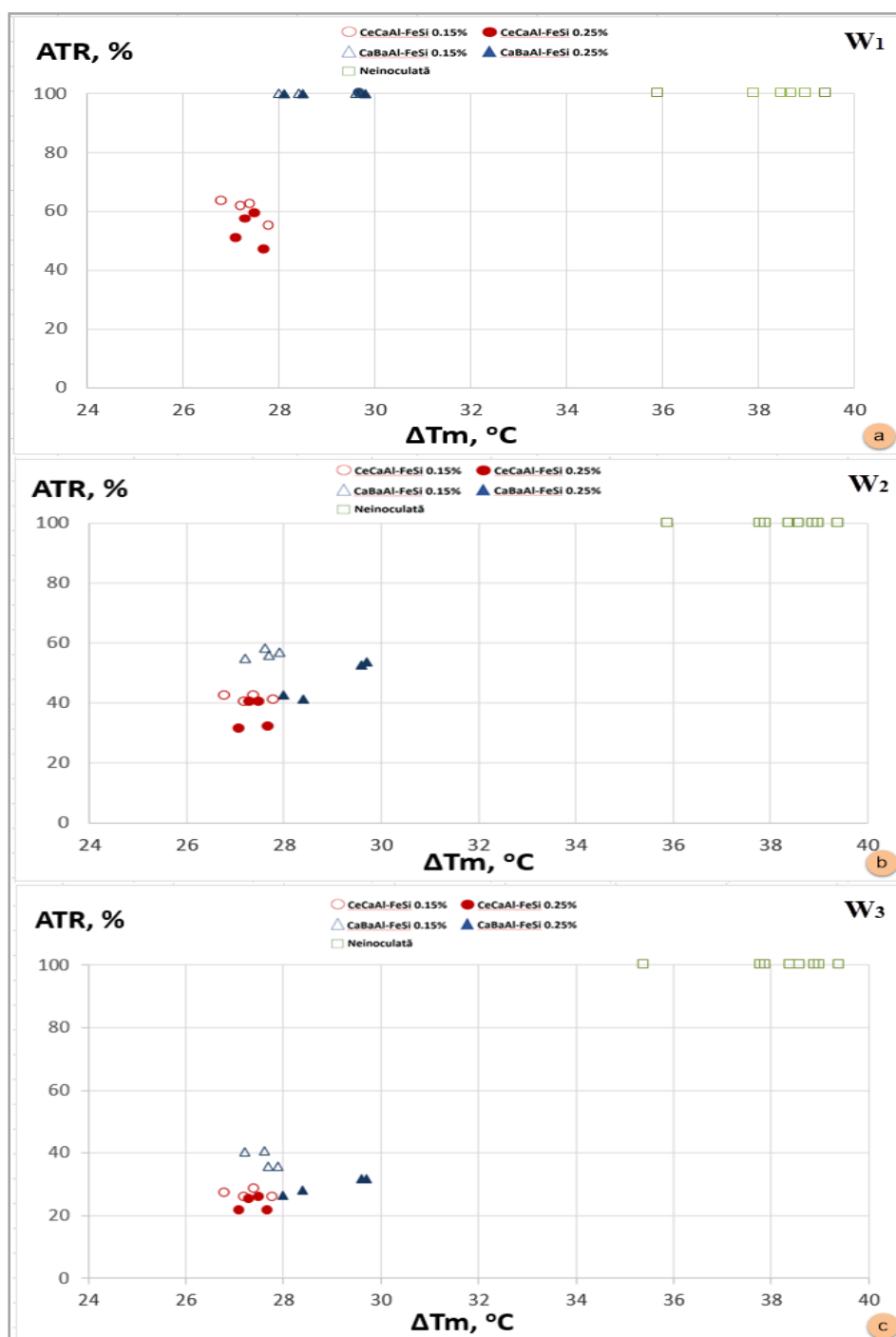


Fig.3.8. Variația ATR (Albirea Totală Relativă) funcție de ΔT_m (gradul maxim de subrăcire)

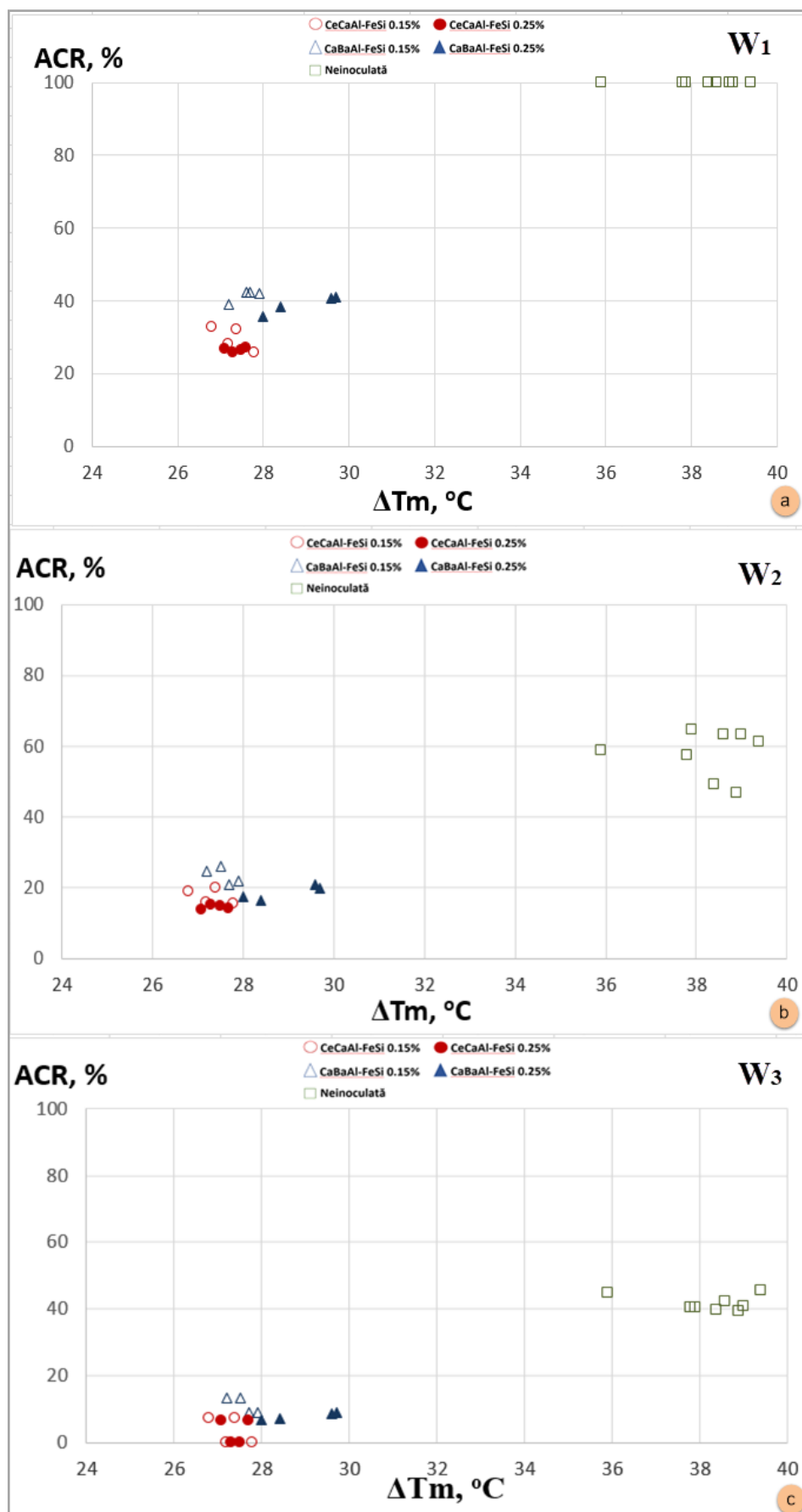


Fig.3.9. Variația ACR (Albirea Clară Relativă) funcție de ΔT_m (gradul maxim de subrăcire)

În urma corelării datelor experimentale obținute dintre gradul maxim de subrăcire (ΔT_m) și variația Albirii Totale Relative (ATR) și Albirea Clară Relativă (ACR), se poate observa că la grade mai mici ale subrăcirii tendința de albire, exprimată prin ATR și ACR scade semnificativ în cazul fontelor inoculate față de cele neinoculate pentru toate cele trei viteze de răcire ($W_1 - W_3$). Comparând efectul celor doi inoculanți, se constată că în urma inoculării cu CeCaAl-FeSi tendința de albire este redusă față de cazul inoculării cu CaBaAl-FeSi.

3.2.3. Performanța relativă a inoculanților

În cazul probele până ($W_1 - W_3$) turnate din fontă cenușie, performanța relativă a inoculanților studiați în lucrarea de față este exprimată funcție de parametrii principali ai tendinței de albire, ACR și ATR. Performanța relativă a inoculanților considerați este prezentată în cele ce urmează în Tab.3.4 și Fig.10.

Tabelul 3.4. Performanța relativă totală a inoculanților asupra parametrilor tendinței de albire în probele până $W_1 - W_3$

| Inoculantul | PERFORMANȚA RELATIVĂ (ACR+ATR) | | | | | | TOTAL | |
|-------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | W_1 | | W_2 | | W_3 | | 0,15% | 0,25% |
| | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | | |
| CeCaAl-FeSi | -0,48 | -0,83 | -0,75 | -0,71 | -0,83 | -0,71 | -0,69 | -0,75 |
| CaBaAl-FeSi | 0,48 | 0,83 | 0,76 | 1,58 | 0,21 | 0,71 | 0,48 | 1,04 |

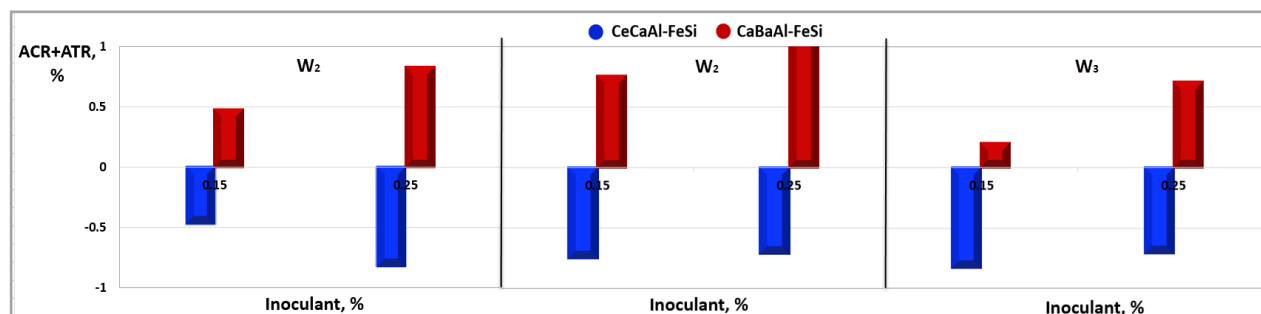


Fig.3.10. Performanța relativă a inoculanților din punct de vedere ACR + ATR (Albirea Totală) în probele până $W_1 - W_3$

Influența inoculării asupra tendinței de albire se observă mai clar în cazul performanței relative a inoculanților din punct de vedere a albirii totale (Fig.3.10), care, prin datele înregistrate vine să întărească rezultatele parțiale înregistrate anterior referitoare la ACR și ATR. Calculele privind performanța relativă din punct de vedere a albirii totale înregistrează valori negative în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi pentru ambele adaosuri de inoculant și grosimi de perete ($W_1 - W_3$), față de cele pozitive înregistrate în cazul inoculantului de referință CaBaAl-FeSi, ceea ce reprezintă o tendință mai ridicată de formare a carburilor în structură.

3.3. Analiza structurală [44, 94]

Tabelele 3.5 – 3.6 și 3.9 – 3.10 conțin caracteristicile reprezentative ale structurii fontelor luând în considerare factorii de influență:

- **tipul inoculantului:**
- **tratamentul fontei topite:** fontele neinoculate și inoculate;
- **conținutul de S din fonta de bază:** conținut scăzut de S (0,02% S)
- **gradul de inoculare:** 0,15% și 0,25% adaos inoculant.

3.3.1. Carburile

Fonta de bază (neinoculată) poate forma ușor carburi, însă tratamentul de inoculare este benefic în evitarea formării carburilor sau a limitării lor într-o proporție mai mică de 5%, depinzând de conținutul de S din fonta de bază și gradul de inoculare.

Pentru fontele neinoculate cu S scăzut proporția de carburi este de 32 – 34 %, iar pentru fontele inoculate apariția carburilor este limitată.

3.3.2. Morfologia grafitului

S-a cercetat în special apariția grafitului de subrăcire (B + D + E), la mijlocul distanței dintre centrul și marginea probei cilindrice și de-a lungul direcției transversale, în puncte echidistante, în cazul probelor până. În mod normal cantitatea cea mai ridicată de carburi se află la marginea probei cilindrice sau la vârful probei până, datorită vitezei de răcire mai ridicate.

S-a determinat o cantitate mare de grafit de subrăcire în fontele neinoculate, datorită valorii mai ridicate a gradului de subrăcire: $\Delta T_m = T_{st} - TEU = 38 - 39^\circ C$ și mai scăzute a $\Delta T_1 = TEU - T_{mst} = -4 \dots -5^\circ C$. În cazul fontelor neinoculate cu conținut scăzut de S s-a obținut grafit de subrăcire în proporție de 100%.

În cazul fontelor inoculate s-a obținut grafit de tip B+D+E în proporție de 50 – 80% pentru un adaos inoculant de 0,15% și 40 – 63%, pentru un adaos inoculant de 0,25%.

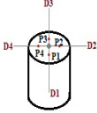
3.3.3. Raportul Ferită/Perlită

S-a obținut în general o proporție de perlită de 90 – 98% și 2 – 10% ferită în cazul fontelor inoculate.

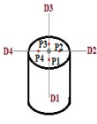
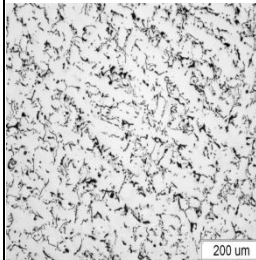
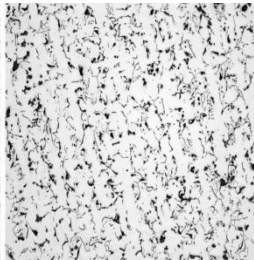
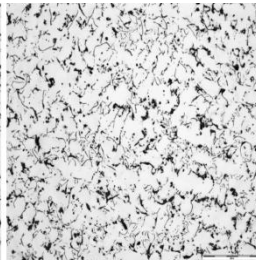
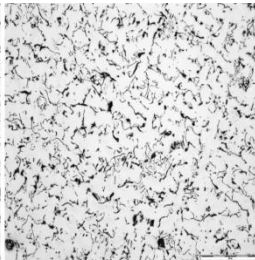

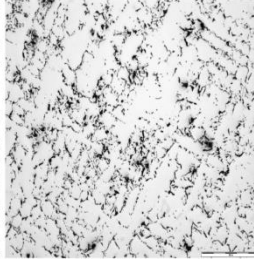
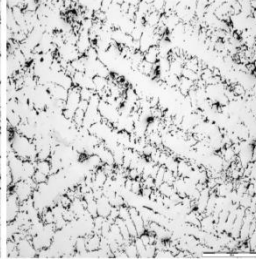
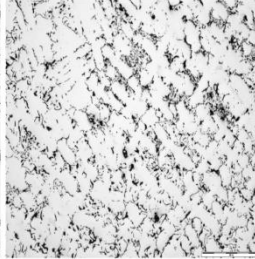
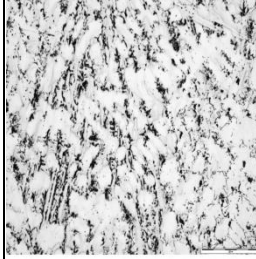
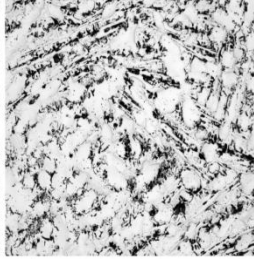
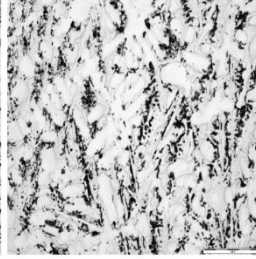
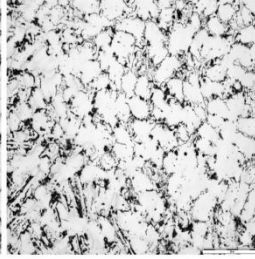
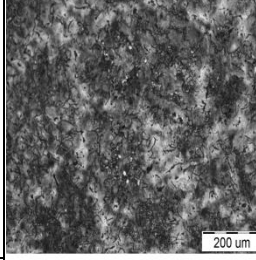
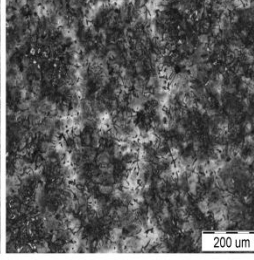
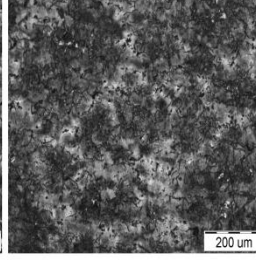
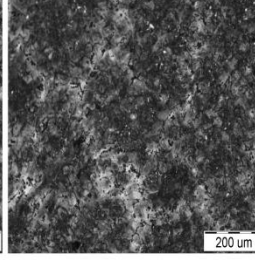
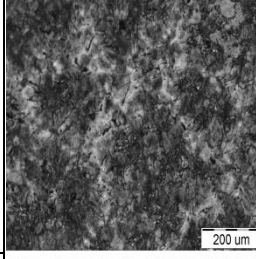
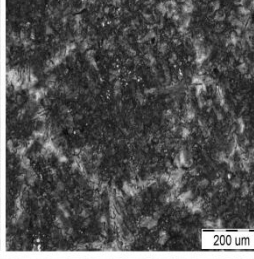
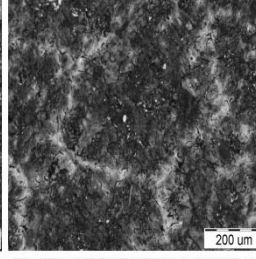
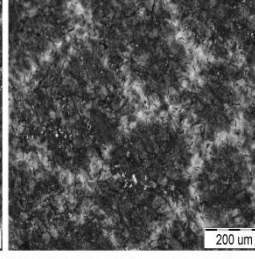
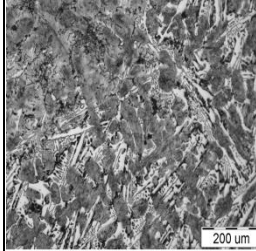
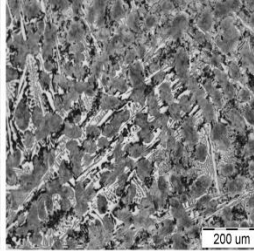
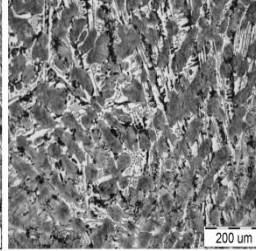
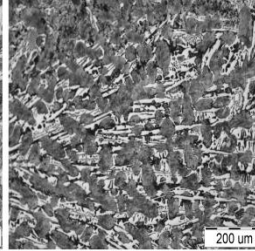
Raportul Ferită/Perlită depinde în principal de apariția grafitului de subrăcire. Cantitatea de ferită este mai ridicată cu cât adaosul inoculant este mai scăzut.

În cele ce urmează sunt prezentate datele obținute în urma analizelor structurale ale probelor cilindrice $\Phi 25$ și $\Phi 30$ mm. S-a studiat morfologia grafitului, structura masei metalice de bază și raportul ferită/perlită

Tabelul 3.5. Morfologia grafitului și a masei metalice de bază (atac Nital 2%) sub efectul inoculării (probe cilindrice Φ 25mm, I – 0,15% inoculant) x 100

| Proba | | P1 | P2 | P3 | P4 |
|--|-------------|----|----|----|----|
|  Grafit | CeCaAl-FeSi | | | | |
| | CaBaAl-FeSi | | | | |
| | Neinoculată | | | | |
| M.m.b | CeCaAl-FeSi | | | | |
| | CaBaAl-FeSi | | | | |
| | Neinoculată | | | | |

Tabelul 3.6. Morfologia grafitului și a masei metalice de bază (atac Nital 2%) sub efectul inoculării (probe cilindrice Φ 25mm, II – 0,25% inoculant) x 100

| Proba | | P1 | P2 | P3 | P4 |
|--|-------------|---|---|--|---|
|  Grafit | CeCaAl-FeSi |  |  |  |  |
| | CaBaAl-FeSi |  |  |  |  |
| | Neinoculată |  |  |  |  |
| M.m.b | CeCaAl-FeSi |  |  |  |  |
| | CaBaAl-FeSi |  |  |  |  |
| | Neinoculată |  |  |  |  |

Tabelul 3.7. Analiza structurală – valorile medii (probe cilindrice $\Phi 25\text{mm}$)
[0,15% inoculant]

| Tipul inoculantului | Suprafața ocupată de separările de grafit, % | Morfologia grafitului, % | | Carburi, % | Ferită, % | Masa metalică de bază, % Ferită/Perlită |
|---------------------|--|--------------------------|-------|------------|-----------|--|
| | | B+D+E | A+C | | | |
| CaBaAl-FeSi | 6,32 | 61,25 | 38,75 | - | 2,375 | $\approx 2,5/97,5$ |
| CeCaAl-FeSi | 7,5 | 60,63 | 39,37 | - | 1,63 | $\approx 2/98$ |
| NI | 1,59 | 100 | 0 | 35 | 0 | 0/100 |

Tabelul 3.8. Analiza structurală – valorile medii (probe cilindrice $\Phi 25\text{mm}$) [0,25% inoculant]

| Tipul inoculantului | Suprafața ocupată de separările de grafit, % | Morfologia grafitului, % | | Carburi, % | Ferită, % | Masa metalică de bază, % Ferită/Perlită |
|---------------------|--|--------------------------|-------|------------|-----------|--|
| | | B+D+E | A+C | | | |
| CaBaAl-FeSi | 6,19 | 66,25 | 33,75 | - | 1,69 | $\approx 2/98$ |
| CeCaAl-FeSi | 8,06 | 55,0 | 45,0 | - | 1,38 | $\approx 1,5/98,5$ |
| NI | 1,99 | 100 | 0 | 30 | 0 | 0/100 |

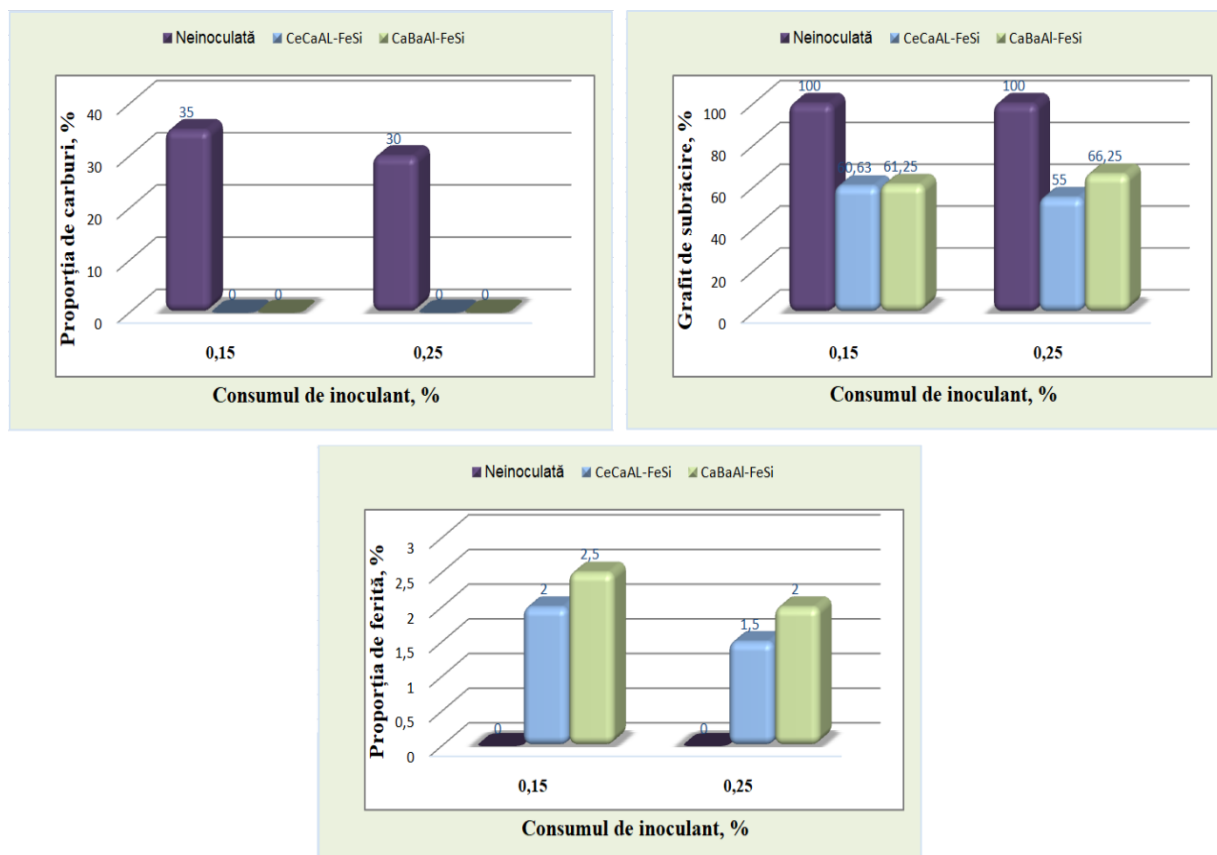


Fig.3.11. Caracteristicile structurale ale fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf – probe cilindrice $\Phi 25\text{mm}$

Comparând influența celor doi inoculanți asupra structurii fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf, s-a constatat că CeCaAl-FeSi are capacitate mai ridicată față de CaBaAl-FeSi (referință), pentru ambele adaosuri de inoculant (0,15 și 0,25%), de a reduce cantitatea de grafit de subracire permițând formarea unei cantități mai ridicate de grafit de tip A. De asemenea, CeCaAl-FeSi permite formarea unei cantități mai mici de ferită decât inoculantul de referință CaBaAl-FeSi, promovând formarea unei structuri majoritar perlitice cu efecte pozitive asupra proprietăților mecanice ale fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf. Observăm că în cazul

inoculantului CeCaAl-FeSi, un adaos de 0,25% are ca efect îmbunătățirea considerabilă a caracteristicilor structurale față de un adaos inoculant de 0,15%.

Analiza structurală a fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf continuă cu studiul analizei structurale a probelor din fontă cenușie cu diametrul Φ 30mm. În continuare sunt prezentate analizele imagistice ale structurilor fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf (Tab.3.9-10) pentru fiecare adaos inoculant aplicat în timpul tratamentului de inoculare (0,15 și 0,25%).

Tabelul 3.9. Morfologia grafitului și a masei metalice de bază (atac Nital 2%) sub efectul inoculării (probe cilindrice Φ 30mm, 0,15% inoculant) x100

| Proba | Neinoculată | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| Grafit | | | |
| M.m.b | | | |

Din punct de vedere al morfologiei grafitului, se observă că CeCaAl-FeSi are capacitate mai ridicată față de CaBaAl-FeSi de a forma o cantitate mai mare de grafit de tip A în structură cu reducerea substanțială a cantității de grafit de subrăcire. CeCaAl-FeSi își păstrează influența mai ridicată față de CaBaAl-FeSi și asupra caracteristicilor masei metalice de bază, prin micșorarea cantității de ferită și deci, prin formarea unei cantități mai mari de perlită în structură.

Tabelul 3.10. Morfologia grafitului și a masei metalice de bază (atac Nital 2%) sub efectul inoculării (probe cilindrice Φ 30mm, 0,25% inoculant) x100

| Proba | Neinoculată | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| Grafit | | | |
| M.m.b | | | |

Luând în discuție efectul inoculant al celor doi modificatori grafitizați folosiți, se poate observa că și în acest caz CeCaAl-FeSi are un efect inoculant mai ridicat decât cel al CaBaAl-FeSi, prin reducerea cantității de grafit de subrăcire cu creșterea cantității de grafit de tip A. Cantitatea de ferită formată în urma inoculării cu CeCaAl-FeSi pare a fi însă asemănătoare ca și în cazul inoculării cu modificatorul grafitizant de referință CaBaAl-FeSi.

În continuare sunt prezentate datele înregistrate (Tab.3.11, Fig.3.12) obținute în urma analizelor structurale ale probelor cilindrice $\Phi 30\text{mm}$ din fontă cenușie cu conținut scăzut de sulf (0,02%), supuse tratamentului de inoculare cu CeCaAl-FeSi și CaBaAl-FeSi cu adaos inoculant variabil (0,15 și 0,25%).

Tabelul 3.11. Media parametrilor analizei structurale pentru fontele cu conținut scăzut de S – probe cilindrice $\Phi 30\text{mm}$

| Tipul inoculantului | Grafit de subrăcire, % | | Carburi, % | | Perlită, % | |
|---------------------|------------------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % | 0,15 % | 0,25 % |
| NI | 100 | 100 | 35 | 30 | 97,5 | 98,5 |
| CeCaAl-FeSi | 60,00 | 55,00 | 0 | 0 | 95,5 | 95,0 |
| CaBaAl-FeSi | 77,50 | 65,00 | 0 | 0 | 90,0 | 97 |

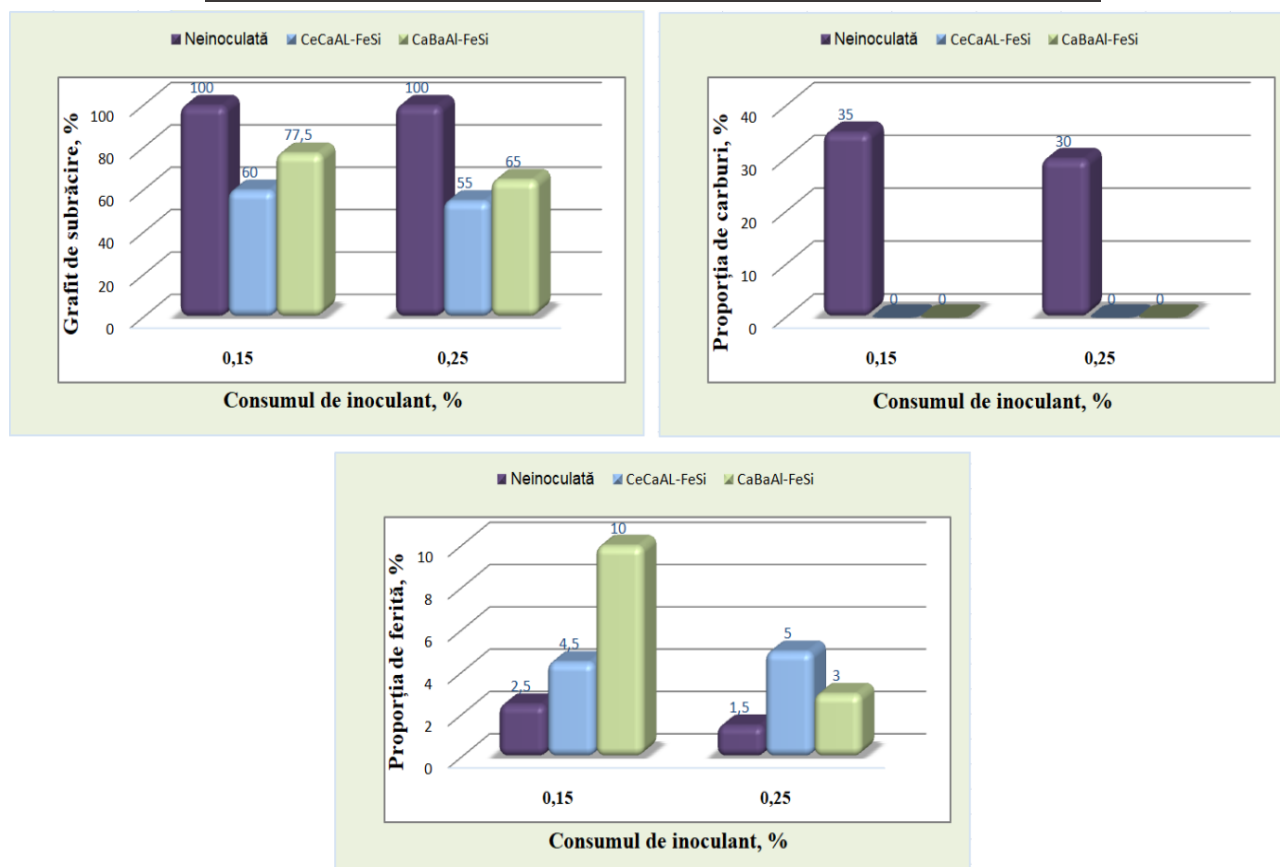


Fig.3.12. Caracteristicile structurale ale fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf – probe cilindrice $\Phi 30\text{mm}$

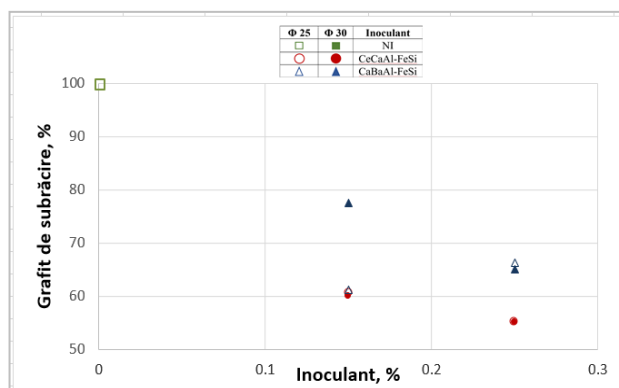


Fig.3.13. Variația proporției de grafit de subrăcire funcție de adaosul inoculant – probe cilindrice Φ 25 – 30mm

Se poate observa că în general inoculantul CeCaAl-FeSi are efect substanțial de reducere a cantității de grafit de subrăcire (Fig.3.13) și mărirea cantității de grafit de tip A față de inoculantul de referință CaBaAl-FeSi, pentru ambele adaosuri de inoculant, ceea ce verifică datele obținute în urma analizei termice a parametrilor curbelor de răcire, de unde s-a determinat faptul că CeCaAl-FeSi a avut efect mai ridicat decât cel al CaBaAl-FeSi asupra reducerii gradului maxim de subrăcire (ΔT_m) pentru adaosurile de inoculant folosite experimental. Cu cât gradul de subrăcire este mai mic, cu atât crește posibilitatea eliminării carburilor și reducerea grafitului de subrăcire din constituția fontei cenușii.

Tabelul 3.12. Caracteristicile structurale (probe până W₁ - ASTM A367)

| Punctul de analiză | Adaos Inoculant (%) | Carburi, % | | | Suprafața ocupată de separările de grafit, % | | | Grafit de subrăcire (B+D+E), % | | | Ferită, % | | |
|--------------------|---------------------|------------|-------------|-------------|--|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
| P1 [0,58mm] | 0,15 | 40 | 37,5 | 40,0 | 0,75 | 1,25 | 0,5 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| | 0,25 | | 30,0 | 32,5 | | 0,5 | 0,5 | | 100 | 100 | | 100 | 0 |
| P2 [1,9mm] | 0,15 | 40 | 33,5 | 37,5 | 0,75 | 2,5 | 1,0 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| | 0,25 | | 27,5 | 28,5 | | 3,75 | 3,5 | | 100 | 100 | | 100 | 0 |
| P3 [2,16mm] | 0,15 | 40 | 30,0 | 32,5 | 0,75 | 4,75 | 3,5 | 100 | 97,5 | 100 | 0 | 0,5 | 1,0 |
| | 0,25 | | 12,5 | 21,0 | | 7,0 | 6,5 | | 100 | 90 | | 90 | 0 |
| P4 [3,4mm] | 0,15 | 37 | 5,0 | 15,0 | 1,0 | 8,1 | 6,5 | 100 | 75 | 90 | 0 | 1,75 | 2,0 |
| | 0,25 | | 0 | 8,0 | | 8,25 | 8,0 | | 100 | 40 | | 82,5 | 0 |
| P5 [4,22mm] | 0,15 | 35 | 8,5 | 17,5 | 1,0 | 9,75 | 7,5 | 100 | 62,5 | 90 | 0 | 1,75 | 2,0 |
| | 0,25 | | 0 | 6,25 | | 9,75 | 9,0 | | 100 | 52,5 | | 65 | 0 |

Tabelul 3.13. Caracteristicile structurale (probe până W₂ - ASTM A367)

| Punctul de analiză | Adaos Inoculant (%) | Carburi, % | | | Suprafața ocupată de separările de grafit, % | | | Grafit de subrăcire (B+D+E), % | | | Ferita, % | | |
|--------------------|---------------------|------------|-------------|-------------|--|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
| P1 [1,04mm] | 0,15 | 40 | 30,0 | 30 | 1,5 | 2,25 | 1,5 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| | 0,25 | | 30,0 | 35 | | 3,25 | 1,75 | | 100 | 100 | | 100 | 0 |
| P2 [2,73mm] | 0,15 | 40 | 20,0 | 29 | 1,5 | 3,5 | 2,5 | 100 | 100 | 100 | 0 | 4,0 | 0 |
| | 0,25 | | 7,5 | 22,5 | | 4,5 | 3,5 | | 100 | 100 | | 100 | 0 |
| P3 [4,58mm] | 0,15 | 39,5 | 3,0 | 4 | 1,5 | 6,0 | 3,25 | 100 | 90 | 100 | 0 | 5,0 | 4 |
| | 0,25 | | 1,5 | 6,5 | | 6,5 | 5 | | 100 | 80 | | 100 | 0 |
| P4 [6,23mm] | 0,15 | 35 | 2,0 | 2,5 | 1,75 | 8,5 | 6,5 | 100 | 70 | 90 | 0 | 5,0 | 5,75 |
| | 0,25 | | 0 | 0 | | 9,5 | 7,5 | | 100 | 40 | | 65 | 0 |
| P5 [8,75mm] | 0,15 | 39,5 | 2,0 | 6,5 | 1,75 | 11,0 | 8,5 | 100 | 70 | 85 | 0 | 5,0 | 5 |
| | 0,25 | | 0 | 0 | | 11,5 | 10 | | 100 | 30 | | 50 | 0 |

Tabelul 3.14. Caracteristicile structurale (probe pană W3 - ASTM A367)

| Punctul de analiză | Adaos Inoculant (%) | Carburi, % | | | Suprafața ocupată de separările de grafit, % | | | Grafit de subrăcire (B+D+E), % | | | Ferita, % | | |
|--------------------|---------------------|------------|-------------|-------------|--|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | NI | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
| P1 [1,01mm] | 0,15 | 35 | 35 | 32,5 | 0,5 | 1,25 | 0,5 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| | 0,25 | | 27,5 | 30 | | 4,0 | 0,5 | | 100 | 100 | | 100 | 0 |
| P2 [4,2mm] | 0,15 | 30 | 12,5 | 17,5 | 0,5 | 8,5 | 6,5 | 100 | 65 | 77,5 | 0 | 2,0 | 3,0 |
| | 0,25 | | 0 | 16 | | 8,25 | 7,25 | | 60 | 65 | | 2,75 | 3,0 |
| P3 [8,26mm] | 0,15 | 30 | 1,0 | 1,75 | 1,5 | 9,5 | 7,75 | 100 | 40 | 65 | 0 | 1,25 | 3,0 |
| | 0,25 | | 0 | 1,5 | | 10,25 | 8,0 | | 2,5 | 60 | | 1,0 | 3,0 |
| P4 [12,73mm] | 0,15 | 30 | 0 | 0 | 2,0 | 10,5 | 8,75 | 100 | 10 | 17,5 | 0 | 1,75 | 3,5 |
| | 0,25 | | 0 | 0 | | 10,5 | 9,35 | | 3,5 | 22,5 | | 0,5 | 2,85 |
| P5 [17,10mm] | 0,15 | 25 | 0 | 0 | 2,0 | 10,0 | 9,5 | 100 | 12,5 | 17,5 | 0 | 1,5 | 2,75 |
| | 0,25 | | 0 | 0 | | 10,0 | 9,75 | | 2,5 | 5,25 | | 0,5 | 3,25 |

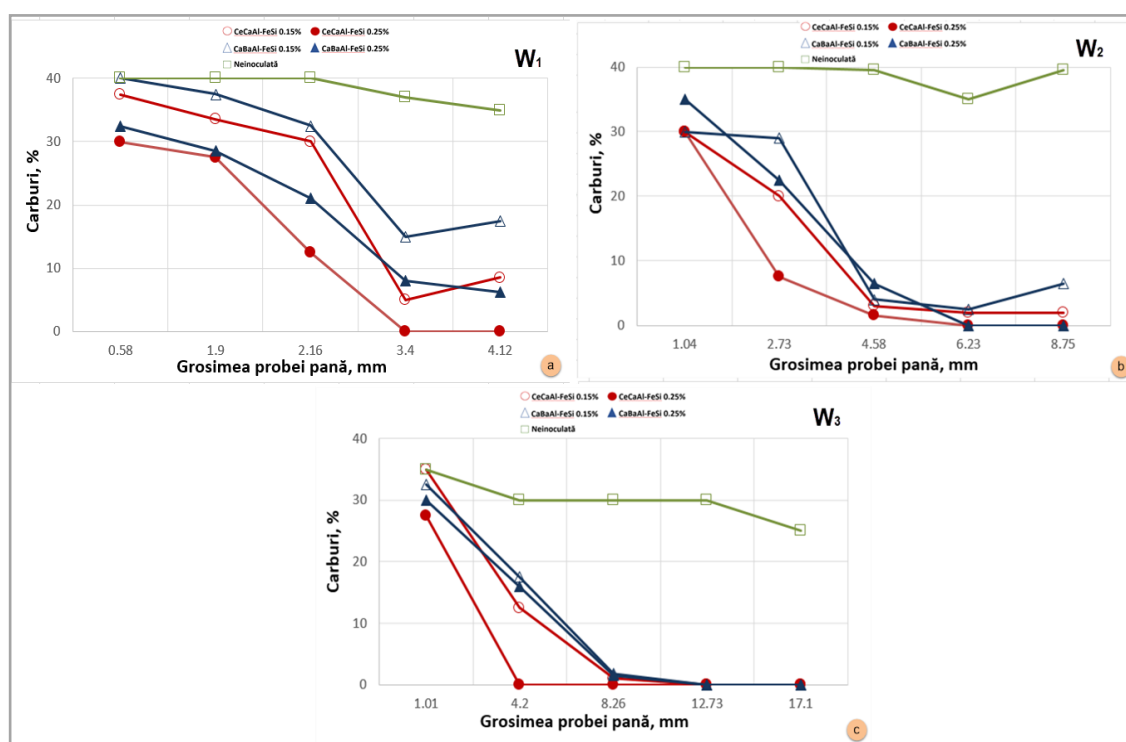


Fig.3.14. Influența grosimii de perete asupra cantității de carburi din structură

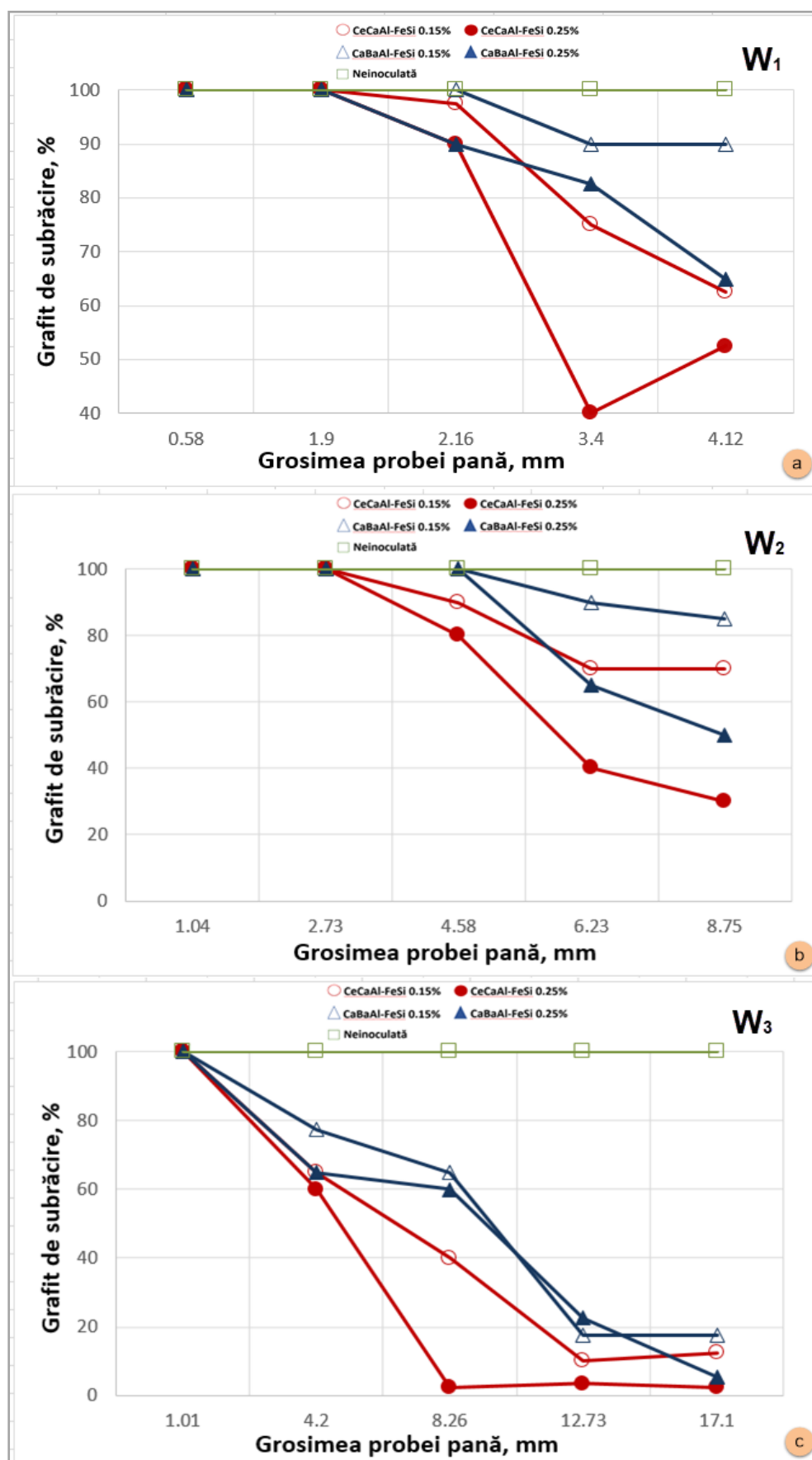


Fig.3.15. Influența grosimii de perete asupra cantității de grafit de subrăcire din structură

Analiza structurală a probelor până a pus în evidență influența grosimii de perete și deci, a vitezei de răcire asupra caracteristicilor structurale (Fig.3.14– 3.15) astfel:

- odată cu creșterea grosimii de perete se înregistrează scăderea considerabilă a cantității de carburi pentru toate cele trei tipuri de probe până, acestea chiar dispărând complet în secțiunile mai groase, așa cum era de așteptat în cazul fontelor inoculate față de cele neinoculate; în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi, grosimea de perete înregistrează o influență mai ridicată privind reducerea cantității de carburi față de cazul inoculării cu CaBaAl-FeSi;

- de asemenea, cantitatea de grafit de subrăcire este influențată de variația grosimii de perete, astfel că la grosimi mai mari cantitatea de grafit de subrăcire este micșorată în cazul probelor până ($W_1 - W_3$) inoculate față de cele neinoculate, pentru ambele adaosuri de inoculant luate în considerare, cu efecte mai ridicate în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de cazul inoculării cu CaBaAl-FeSi pentru toate cele trei viteze de răcire luate în considerare;

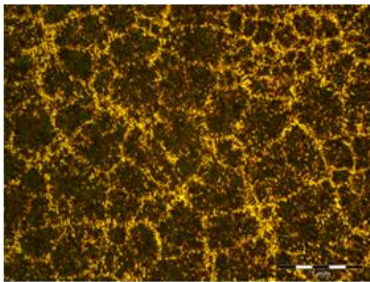
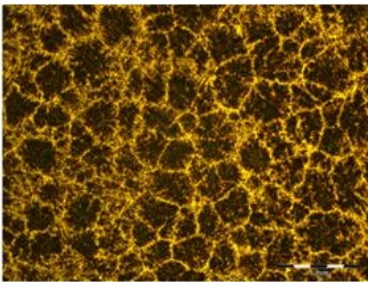
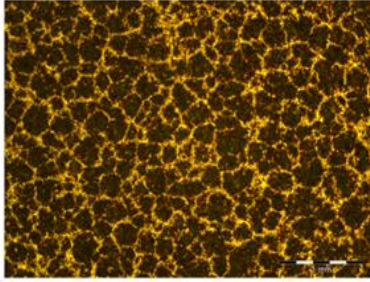
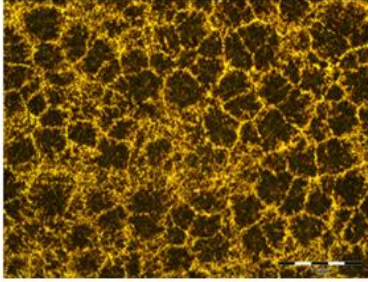
- suprafața ocupată de separările de grafit crește odată cu creșterea grosimii de perete și a adaosului inoculant pentru toate tipurile de probe până studiate, valorile sale înregistrând creșteri graduale odată cu micșorarea vitezei de răcire ($W_1 - W_3$) mai ales în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi față de inocularea cu CaBaAl-FeSi; suprafața ocupată de grafit în fontele neinoculate înregistrează valori sub 2% pentru toate tipurile de probe până, indiferent de grosimea de perete la care s-a realizat analiza structural.

3.3.4. Celulele eutectice

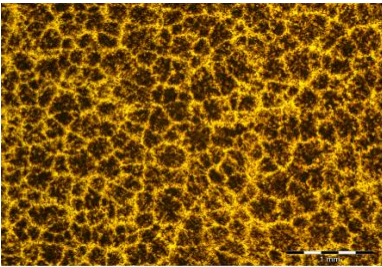
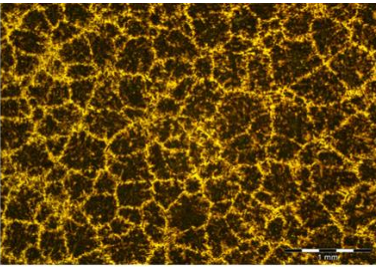
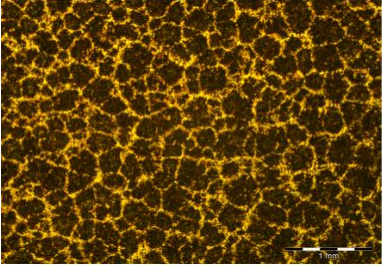
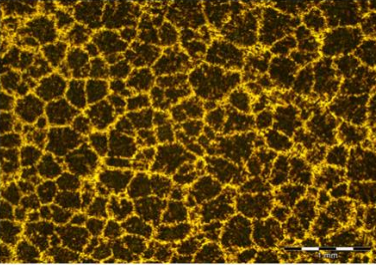
Se propune analiza celulelor eutectice din structura fontelor cu conținut scăzut de sulf (0,02%), supuse tratamentului de inoculare cu cei doi modificatori grafitizanți cu adaosuri variabile (0,15 și 0,25%). Pentru punerea în evidență a celulelor eutectice din fontele cenușii inoculate, probele cilindrice au fost pregătite metalografic și atacate cu soluție obținută din $5g CuCl_2 + 40ml HCl + 30 ml H_2O + 25 ml alcool etilic$. [86]

Analizele imagistice ale structurii celulelor eutectice în fontele inoculate sunt prezentate în cele ce urmează (Tab.3.15 – 3.16).

Tabelul 3.15. Structura celulelor eutectice sub efectul inoculării (I – 0,15 % inoculant)

| Șarja | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
|--|---|--|
| I.1 |  |  |
| I.2 |  |  |
| atac (5g CuCl ₂ + 40ml HCl+30 ml H ₂ O+ 25 ml alcool etilic) soluție | | |

Tabelul 3.16. Structura celulelor eutectice sub efectul inoculării (II – 0,25 % inoculant)

| Șarja | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
|--|---|--|
| II.1 |  |  |
| II.2 |  |  |
| atac (5g CuCl ₂ + 40ml HCl+30 ml H ₂ O+ 25 ml alcool etilic) soluție | | |

În urma analizei structurale a celulelor eutectice se poate observa faptul că din punct de vedere al aspectului acestora (Tab.3.15-3.16), inocularea cu CeCaAl-FeSi are efect mai ridicat față de inoculantul de referință CaBaAl-FeSi, crescând gradul de finisare al celulelor, acest lucru fiind evident mai ales la adaosuri de inoculant de 0,25%.

Tabelul 3.17. Dimensiunea medie și numărul de celule eutectice în fontele inoculate cu sulf scăzut

| Șarja | Tipul inoculantului | | Celule eutectice | |
|-------|---------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| | | | Dimensiunea medie, μm | Număr, 1/cm |
| I.1 | 0,15 % | CeCaAl-FeSi | 320,5 | 31,2 |
| | | CaBaAl-FeSi | 346,0 | 28,9 |
| | NI | nd | nd | |
| I.2 | 0,15 % | CeCaAl-FeSi | 254,5 | 39,3 |
| | | CaBaAl-FeSi | 303,0 | 33,0 |
| | NI | nd | nd | |
| II.1 | 0,25 % | CeCaAl-FeSi | 248,1 | 40,3 |
| | | CaBaAl-FeSi | 332,2 | 30,1 |
| | NI | nd | nd | |
| II.2 | 0,25 % | CeCaAl-FeSi | 265,3 | 37,7 |
| | | CaBaAl-FeSi | 280,1 | 35,7 |
| | NI | nd | nd | |

Tabelul 3.18. Valoarea medie a dimensiunii și numărului de celule eutectice în fontele cu conținut scăzut de sulf

| Caracteristicile celulelor eutectice | Adaos de inoculant | | | |
|--------------------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0,15% | | 0,25% | |
| | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi | CeCaAl-FeSi | CaBaAl-FeSi |
| Dimensiunea medie, μm | 287,5 | 324,5 | 256,7 | 306,15 |
| Număr de celule eutectice, 1/cm | 35,25 | 30,95 | 39 | 32,9 |

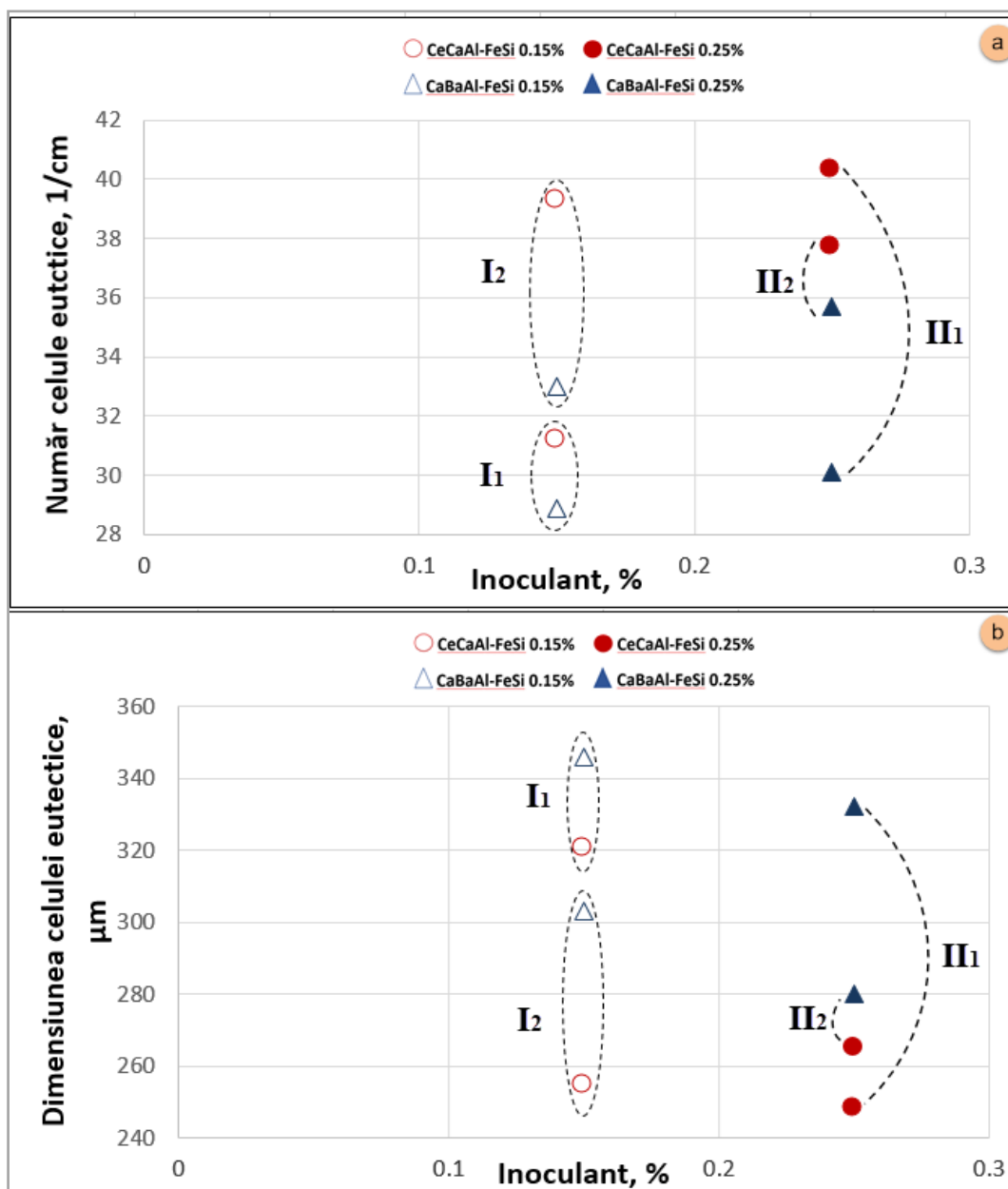


Fig.3.16. Influența adaosului de inoculant asupra: a) numărului de celule eutectice în fontele cenușii b) dimensiunea celulei eutectice

În urma tratamentului analizei metalografice, s-a putut observa influența variației adaosului de inoculant asupra numărului celulelor eutectice (aprox. 35 – 40 celule eutectice/cm), acesta fiind mai ridicat în funcție de adaosul inoculant. Se poate observa că inocularea cu CeCaAl-FeSi are efect benefic asupra creșterii numărului de celulele eutectice dar și asupra finisării celulelor eutectice prin diminuarea dimensiunilor acestora față de cazul inoculării cu CaBaAl-FeSi. Această caracteristică a inoculantului CeCaAl-FeSi se păstrează pentru ambele adaosuri de inoculant studiate experimental (0,15 și 0,25%).

3.3.5. Performanța relativă a inoculanților

Din punct de vedere al caracteristicilor structurale, performanța relativă a inoculanților folosiți în cadrul programului experimental s-a calculat funcție de cantitatea de grafit de subrăcire, perlită și numărul celulelor eutectice din structură.

Tabelul 3.19. Performanța relativă totală a inoculanților asupra parametrilor structurali

| Tipul inoculantului | Grafite de subrăcire | | Perlită | | Numărul celulelor eutectice | | TOTAL | | |
|----------------------|----------------------|-------|---------|-------|-----------------------------|-------|-------|-------|--|
| | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | | | |
| CeCaAl-FeSi | 60,00 | 55,00 | 95,50 | 95,00 | 35,25 | 39,00 | | | |
| CaBaAl-FeSi | 77,50 | 65,00 | 90,00 | 97,00 | 30,95 | 32,90 | | | |
| Media | 71,75 | 60,00 | 92,75 | 96,00 | 33,10 | 35,95 | | | |
| Deviația standard | 13,08 | 7,07 | 3,89 | 1,41 | 3,07 | 4,31 | | | |
| PERFORMANȚA RELATIVĂ | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,15% | 0,25% | |
| CeCaAl-FeSi | -0,89 | -0,71 | 0,71 | -0,71 | 0,70 | 0,71 | 0,17 | -0,24 | |
| CaBaAl-FeSi | 0,44 | 0,71 | -0,71 | 0,71 | -0,70 | -0,71 | -0,32 | 0,24 | |

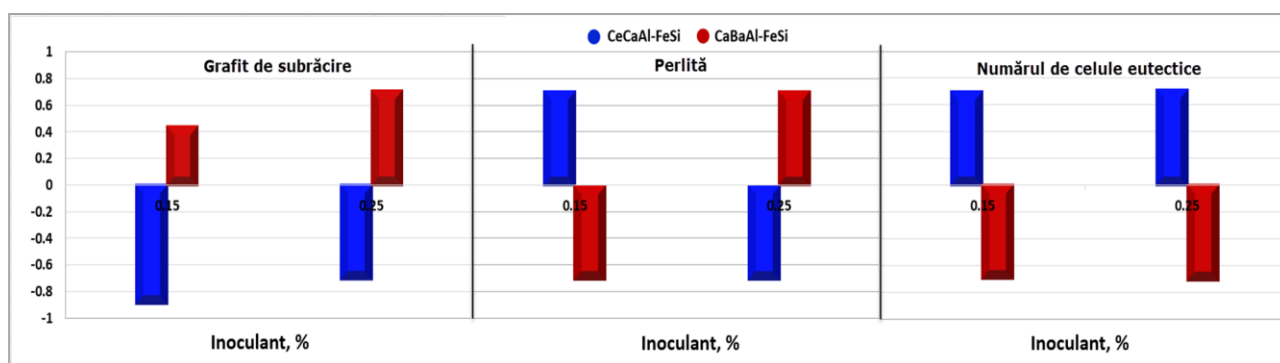


Fig.3.17. Performanța relativă a inoculanților din punct de vedere a parametrilor structurali

Valorile obținute privind performanța relativă a inoculanților folosiți în ceea ce privește parametrii structurali (Fig.3.17) scoate în evidență capacitatea inoculantă benefică a CeCaAl-FeSi. Valorile negative ale performanței relative pentru CeCaAl-FeSi față de CaBaAl-FeSi în ce privește grafitul de subrăcire și cantitatea de perlită din structură, sunt în corelație cu valorile performanței relative obținute în cazul parametrilor analizei termice. Astfel, cu cât valorile performanței relative a inoculantului sunt mai negative în cazul CeCaAl-FeSi, cu atât cantitatea de grafit de subrăcire din structură scade, înregistrând în același timp creșterea cantității de perlită față de inocularea cu CaBaAl-FeSi, mai ales la adaosuri de inoculant de 0,25%. În schimb valorile pozitive ale performanței inoculantului CeCaAl-FeSi în ce privește numărul de celule eutectice, arată capacitatea inoculantă mai ridicată a acestuia față de inoculantul de referință CaBaAl-FeSi, prin creșterea numărului celulelor eutectice și finisarea structurii.

3.3.6. Analiza SEM (Scanning electron microscopy – Microscopie Electronică cu scanare)

Analiza SEM a pus în evidență capacitatea inoculanților CeCaAl-FeSi și CaBaAl-FeSi de a genera suportați potențiali de germinare pentru formarea grafitului. Analiza SEM s-a realizat pe linia transversală a germenilor de grafitizare cu scopul de determina elementele din constituția lor, dar și distribuția acestora în masa germenilor, putând astfel stabili compoziții care îi constituie.

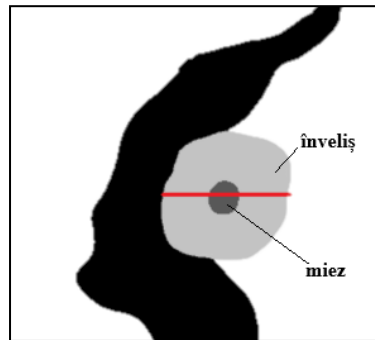


Fig.3.18. Reprezentarea schematică a metodei de analiză a distribuției de elemente în germenele de grafitizare

Analiza SEM a scos în evidență faptul că, atât în cazul adaosurilor de inoculant de 0,15%, cât și de 0,25% se obțin germeni de grafitizare a căror înveliș este format dintr-un compus MnS, iar miezul concentrează compuși Al_2O_3 .

În cele ce urmează sunt prezentate prelucrările imagistice ale germenilor de grafitizare analizați pentru fiecare tip de inoculant și adaos inoculant studiat.

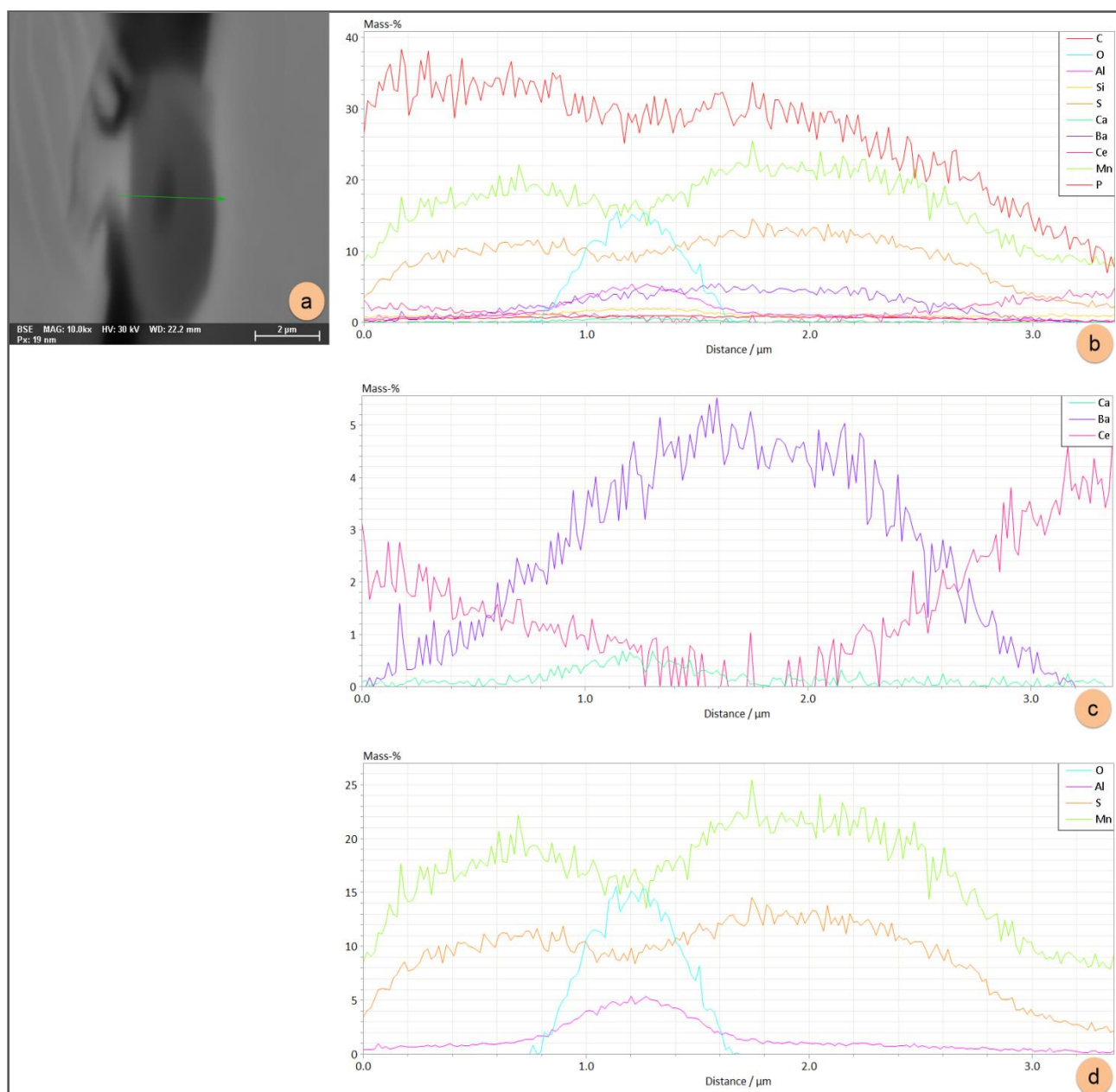


Fig.3.19. Repartiția elementelor în germenele de grafitizare – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,15% CaBaAl-FeSi (referință): a – germenele de grafitizare; b – graficul general al variației elementelor în germenele de grafitizare; c – variația Ca, Ba, Ce; d – variația O, Al, S, Mn

Reprezentările grafice (Fig.3.19) ale distribuției de elemente arată variația principalelor elemente detectate în germenele de grafitizare, astfel rezultă că acesta este constituit dintr-un compus MnS, fiind compatibil din punct de vedere al parametrilor de rețea cu parametrii de rețea ai grafitului, susținând astfel creșterea grafitului lamelar în fonta cenușie cu sulf scăzut, inoculată cu 0,15% CaBaAl-FeSi. Din analiza SEM realizată pe linia transversală a germenului de grafitizare, reiese că elementele active din inoculantul de referință CaBaAl-FeSi se găsesc în toată masa acestuia.

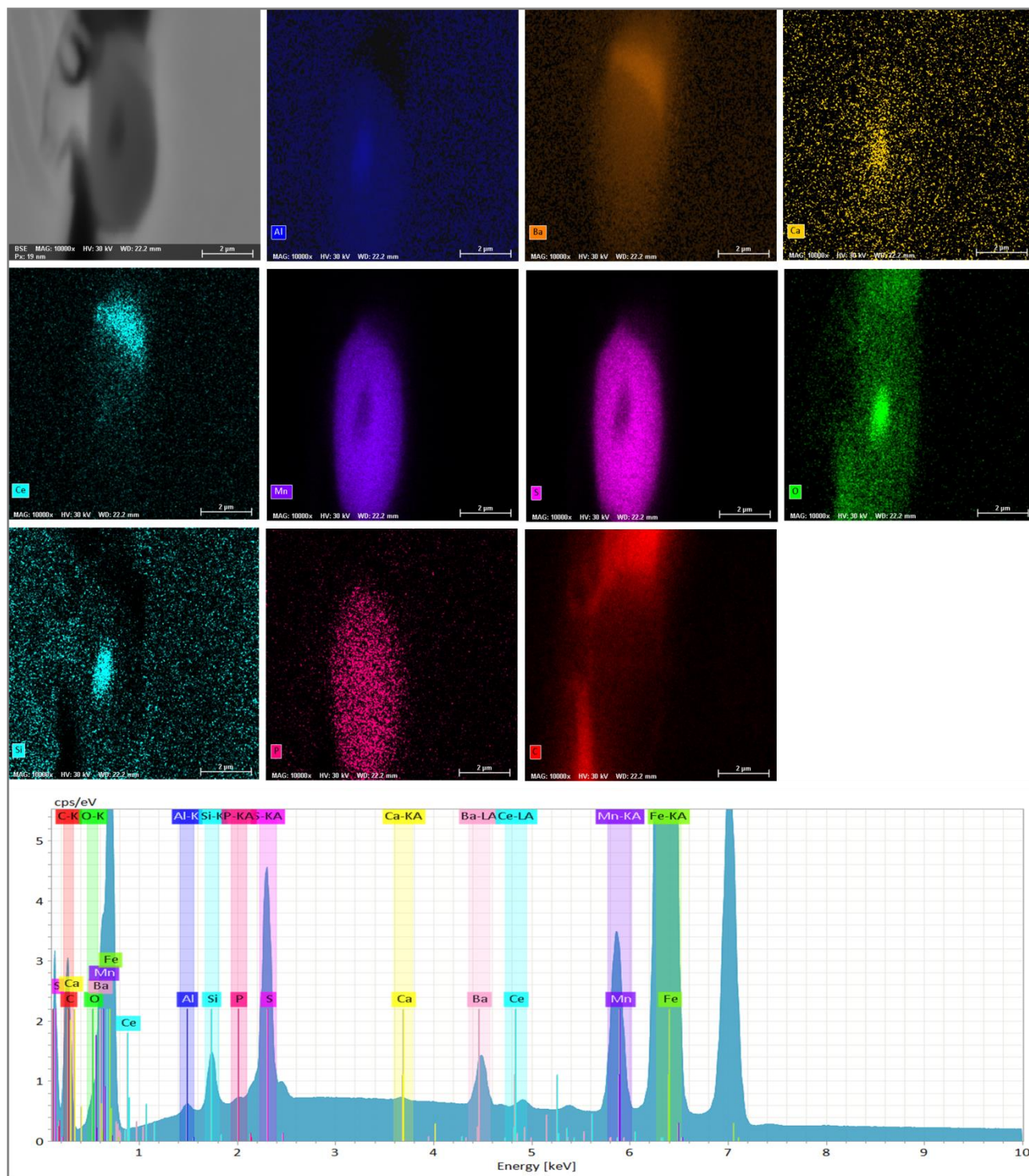


Fig.3.20. Distribuția elementelor în germenele de grafitizare și spectrul de analiză – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,15% CaBaAl-FeSi (referință): Al, Ba, Ca,Ce, Mn, S, O, Si, P, C

Harta distribuției de elemente (Fig.3.20) realizată cu ajutorul analizei SEM prezintă repartizarea fiecărui element în întreaga masă a germenului de grafitizare în cazul fontelor cenușii inoculate cu 0,15% CaBaAl-FeSi. După cum se poate observa, această hartă a distribuției de elemente confirmă faptul că germenele de grafitizare este un compus MnS al cărui miez concentrează un compus Al_2O_3 . Elementele active din inoculantul de referință **CaBaAl-FeSi** sunt repartizate neuniform în miezul și nucleul germenului, astfel: **Ca** se găsește mai concentrat în miez și dispersat în învelișul germenului, dar și în masa metalică de bază, iar **Ba** se găsește în

toată masa germenului, însă se concentrează foarte mult la limita de creștere dintre germenele de grafitizare și grafit și se găsește mai puțin cantitativ în masa metalică de bază.

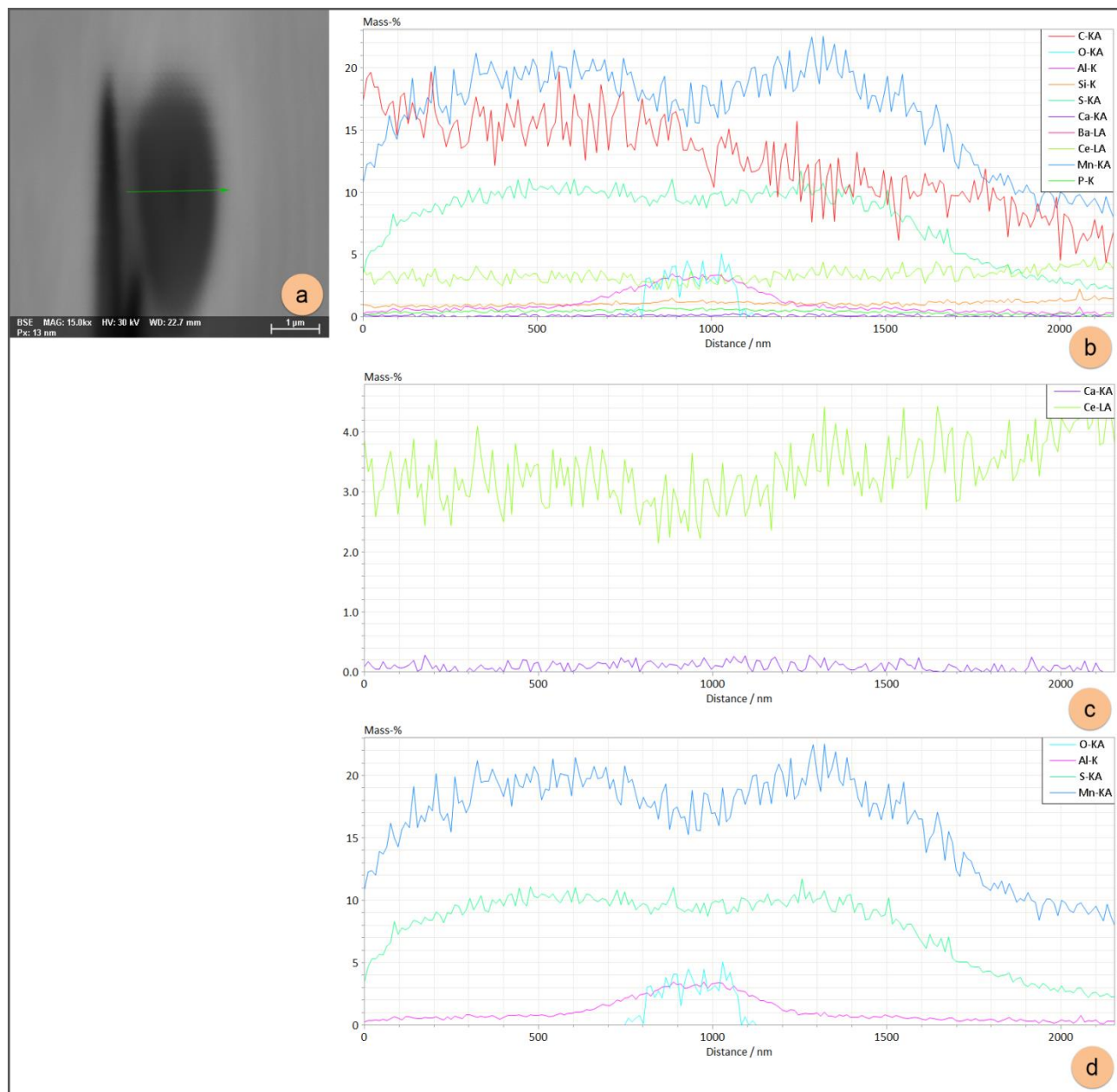


Fig.3.21. Repartiția elementelor în germenele de grafitizare – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,15% CeCaAl-FeSi: a- germenele de grafitizare; b – graficul general al variației elementelor în germenele de grafitizare; c – variația Ca,Ce; d - variația O, Al, S, Mn

În urma analizei SEM s-a realizat reprezentarea grafică (Fig.3.21) a distribuției de elemente care prezintă variația principalelor elemente detectate pe linia transversală analizată a germenului de grafitizare. Analiza SEM scoate în evidență că și în cazul inoculării cu 0,15% CeCaAl-FeSi, germenii de grafitizare formați în fonta cenușie cu sulf scăzut sunt compuși MnS, iar elementele active din inoculant se găsesc în toată masa compusului.

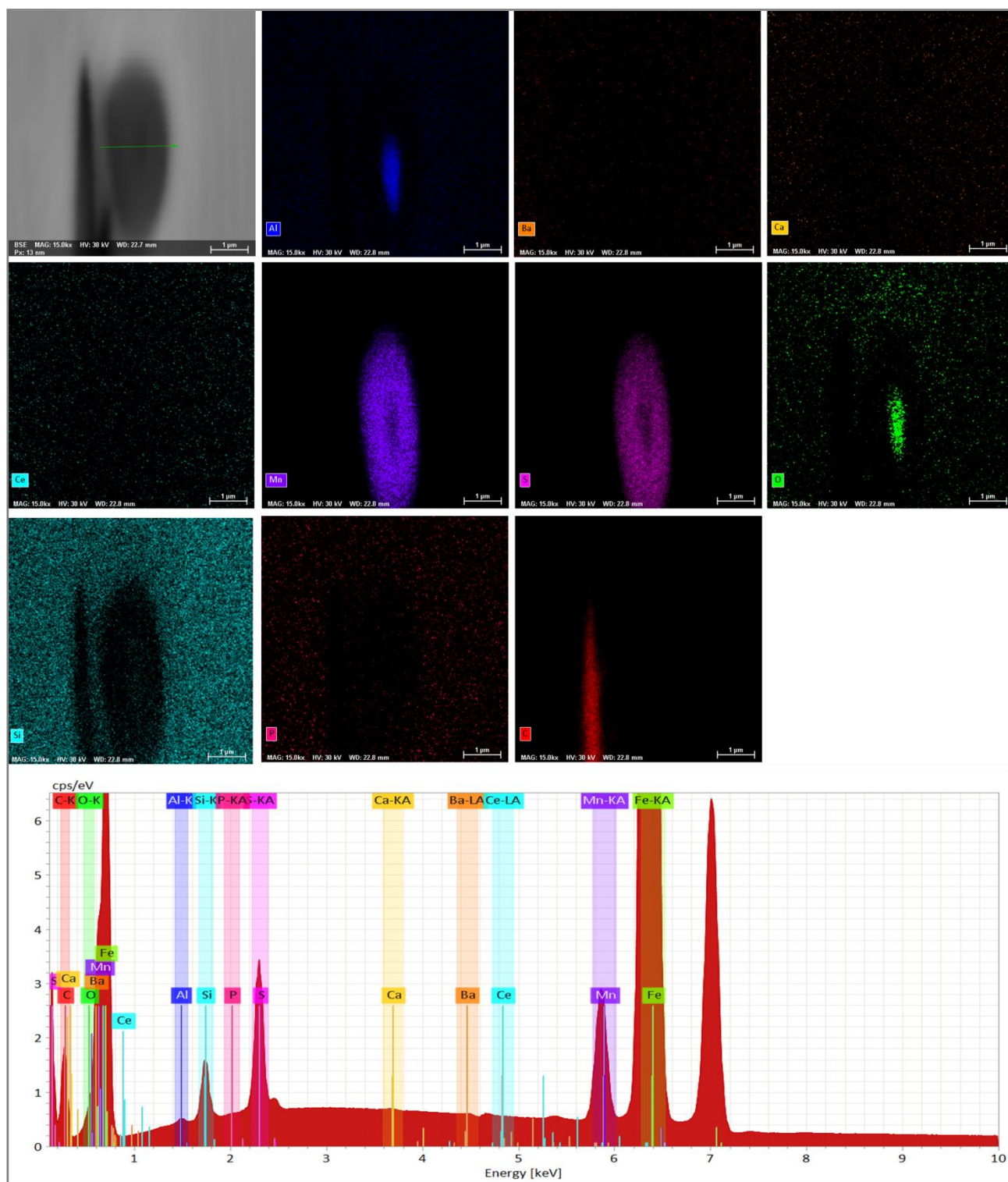


Fig.3.22. Distribuția elementelor în germenele de grafitizare și spectrul de analiză – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,15% CeCaAl-FeSi: Al, Ba, Ca,Ce, Mn, S, O, Si, P, C

Harta distribuției de elemente (Fig.3.22) realizată cu ajutorul analizei SEM prezintă repartiția fiecărui element în întreaga masă a germenului de grafitizare în cazul fontelor cenușii inoculate cu 0,15% CeCaAl-FeSi. La fel ca în cazul precedent, harta distribuției de elemente confirmă faptul că germenele de grafitizare formați în fonta cenușie cu sulf scăzut sunt compuși MnS. Miezul germenului de grafitizare analizat concentrează un compus Al_2O_3 .

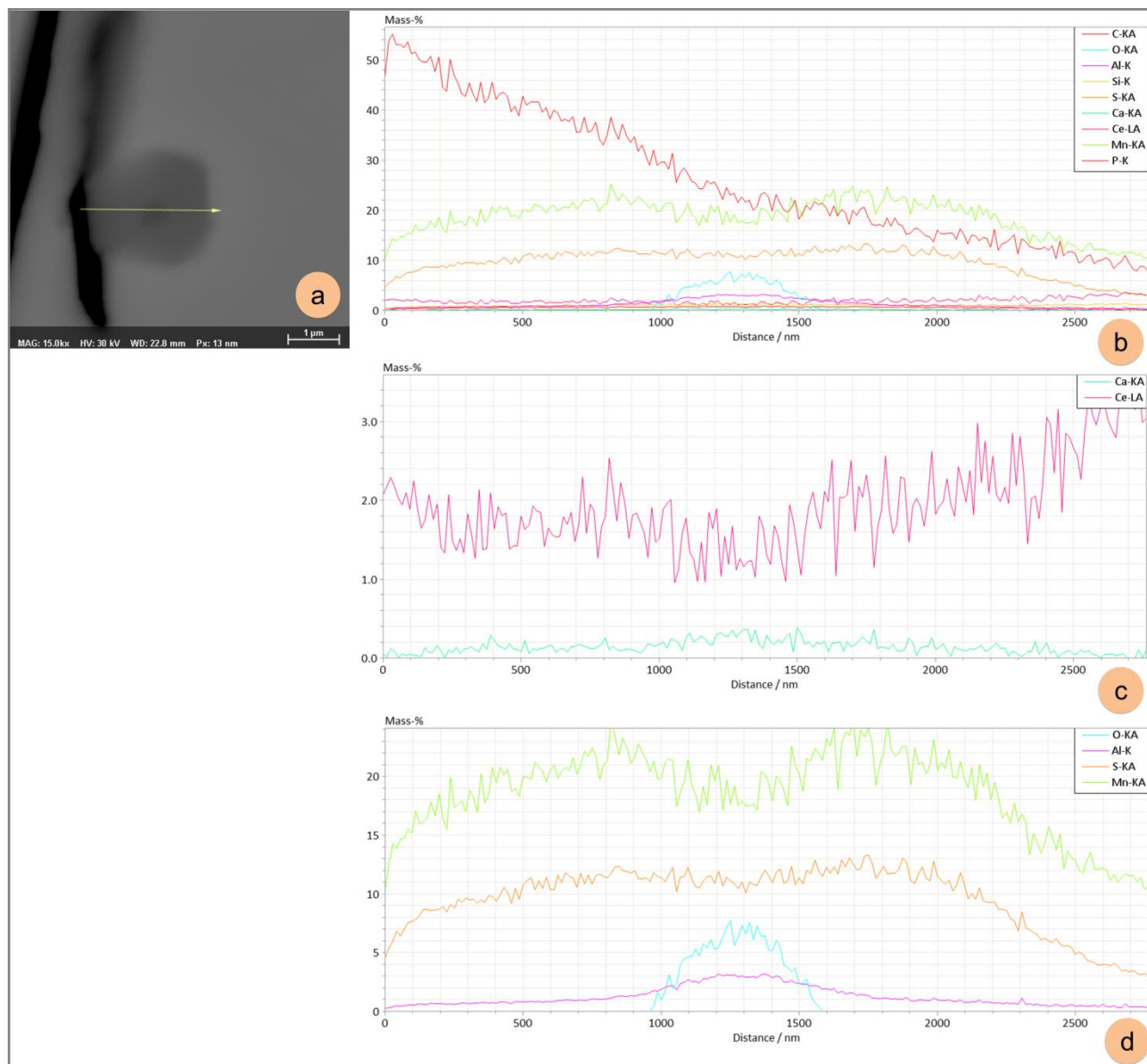


Fig.3.23. Repartiția elementelor în germenele de grafitizare – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,25% CaBaAl-FeSi (referință): a- germenele de grafitizare; b – graficul general al variației elementelor în germenele de grafitizare; c – variația Ca, Ba (Ned), Ce; d - variația O, Al, S, Mn

Analiza SEM a fontei cenușii cu sulf scăzut inoculată cu 0,25% CaBaAl-FeSi a scos în evidență elementele constitutive ale germeilor de grafitizare formați. Repartiția elementelor în germenele de grafitizare (Fig.3.23) stabilește faptul că germeii de grafitizare sunt compuși de tipul MnS, cu distribuție uniformă a calciului pe linia transversală analizată pe suprafața germeului, bariul nefiind însă înregistrat.

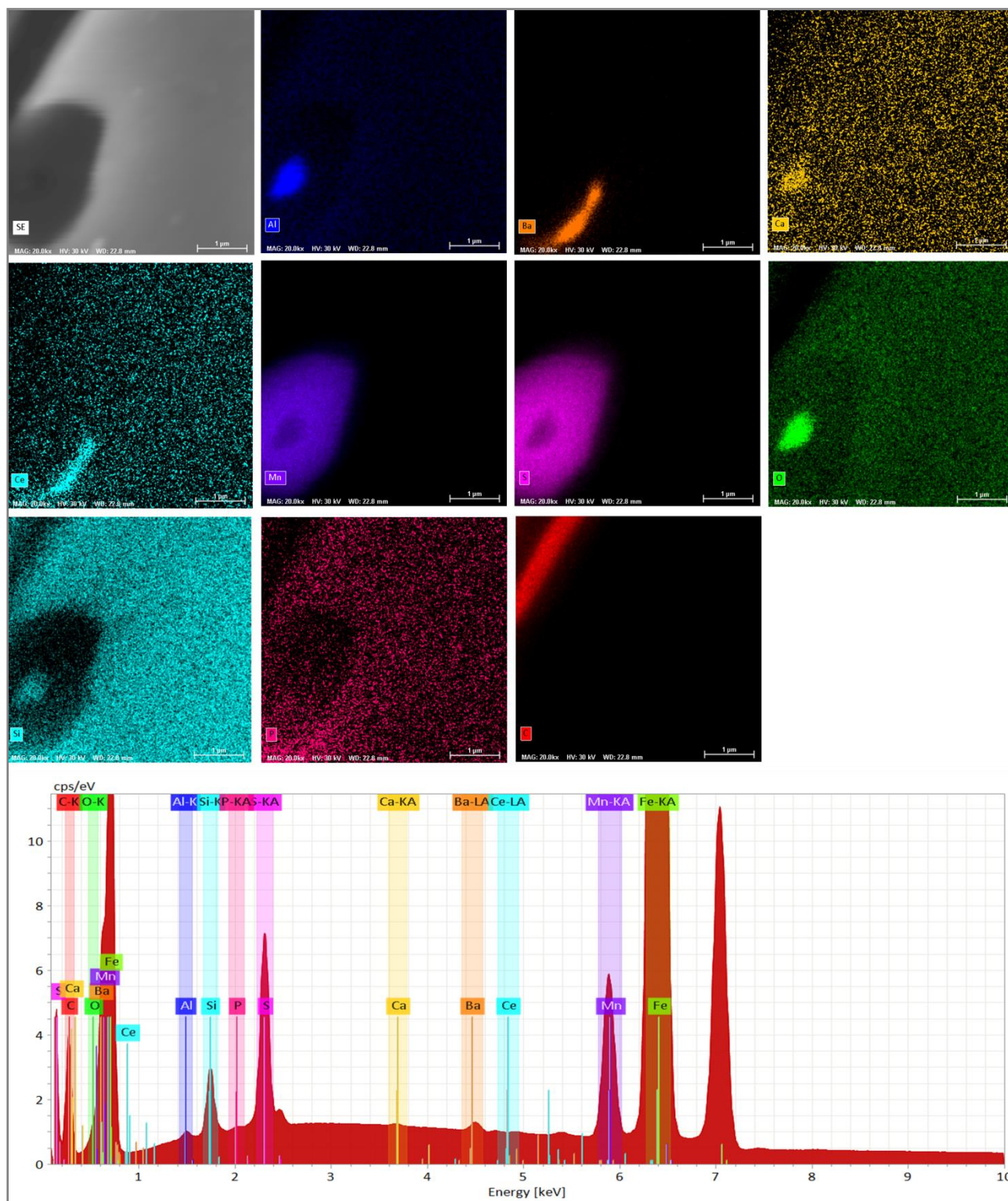


Fig.3.24. Distribuția elementelor în germenele de grafitizare și spectrul de analiză – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,25% CaBaAl-FeSi (referință): Al, Ba, Ca,Ce, Mn, S, O, Si, P, C

Harta distribuției de elemente (Fig.3.24) realizată cu ajutorul analizei SEM prezintă repartizarea fiecărui element în întreaga masă a germenului de grafitizare în cazul fontelor cenușii inoculate cu **0,25% CaBaAl-FeSi**. Harta distribuției de elemente confirmă faptul că germenii de grafitizare formați în fonta cenușie cu sulf scăzut sunt compuși MnS. Miezul germenului de grafitizare analizat concentrează un compus Al_2O_3 .

Elementele active din inoculantul **CaBaAl-FeSi** sunt repartizate neuniform în miezul și nucleul germenului, acest lucru făcând imposibilă detectarea în primă fază a bariului, în urma analizei pe linie transversală. Harta distribuției elementelor arată că **Ba** își păstrează tendința de a se concentra pe linia exterioară a germenului de grafitizare ca și în cazul inoculării cu 0,15% adaos inoculant, când a fost detectat la limita de creștere dintre germene și grafit. **Ca** își păstrează tendința de a se concentra în miez și distribuție difuză pe toată suprafața germenului și în masa metalică de bază.

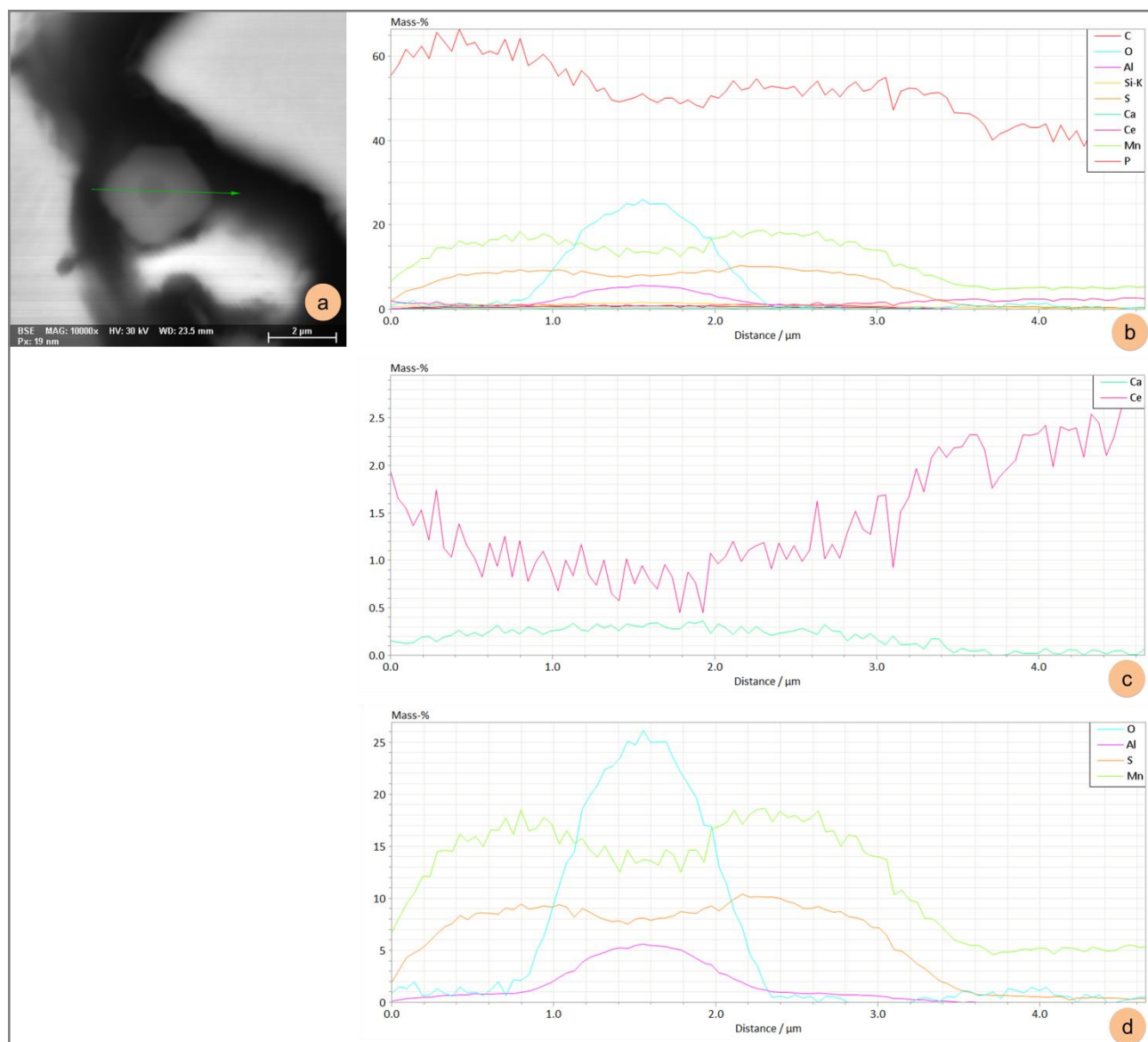


Fig.3.25. Repartiția elementelor în germenile de grafitizare – fontă cenușie cu sulf scăzut, inoculare cu 0,25% CeCaAl-FeSi: a - germenile de grafitizare; b – graficul general al variației elementelor în germenile de grafitizare; c – variația Ca,Ce; d – variația O, Al, S, Mn

În cazul inoculării cu 0,25% CeCaAl-FeSi a fontei cenușii cu sulf scăzut se păstrează același comportament de germinare al inoculantului ca și în cazul adaosului de 0,15%, astfel că repartiția de elemente din germenile de grafitizare (Fig.3.25) vine să corfime faptul inocularea cu CeCaAl-FeSi permite apariția suportilor de germinare din categoria MnS cu miez de Al₂O₃ și distribuție uniformă a elementelor active (Ce, Ca) în toată masa germenului de grafitizare

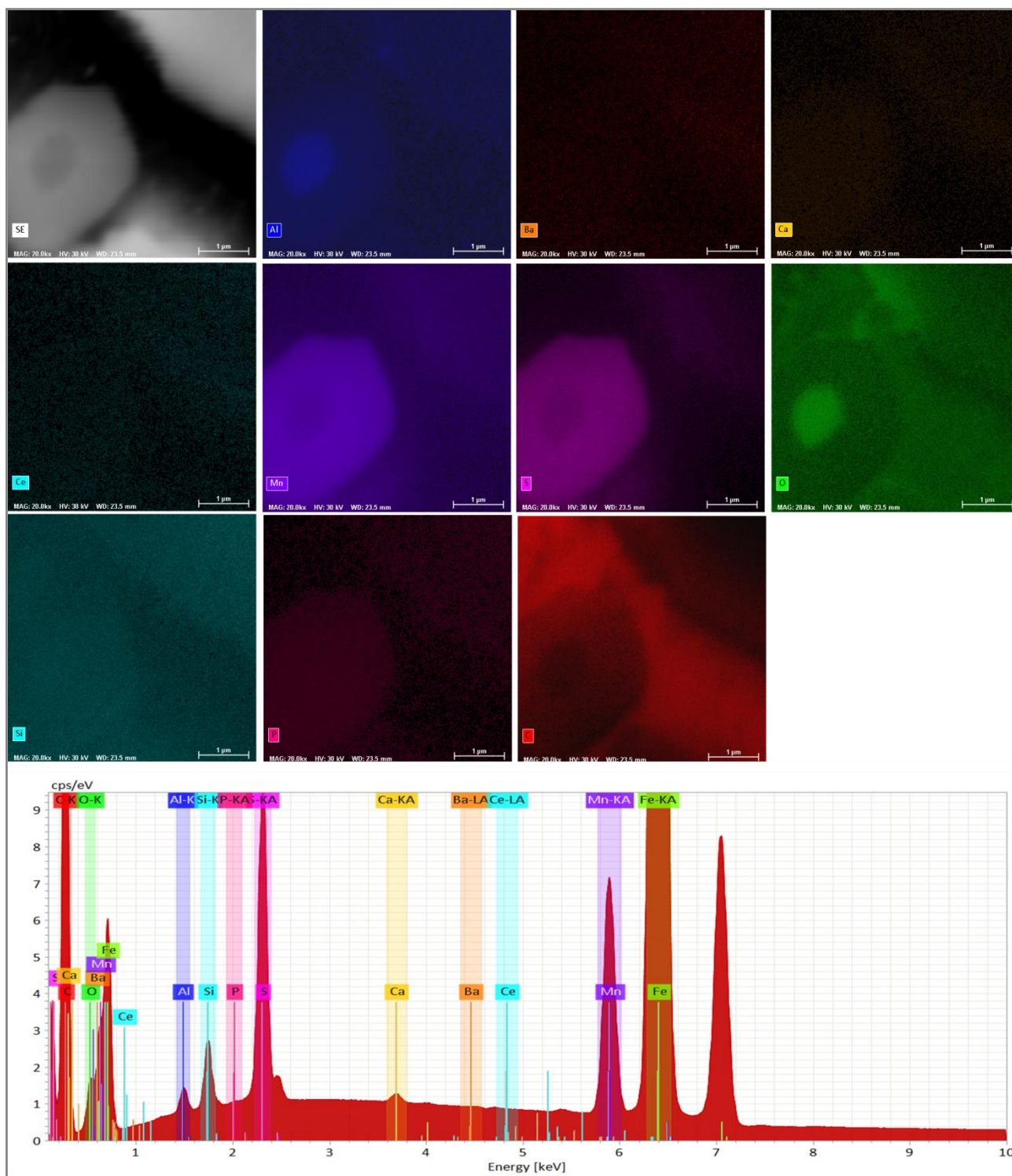


Fig.3.26. Distribuția elementelor în germenii de grafitizare – fonte cenușii cu sulf scăzut, inoculare cu 0,25% CeCaAl-FeSi: Al, Ba, Ca, Ce, Mn, S, O, Si, P, C

Harta distribuției de elemente (Fig.3.26) obținută în urma analizei SEM a fontei cenușii cu sulf scăzut, inoculată cu **0,25% CeCaAl-FeSi** prezintă caracteristicile germenului de grafitizare, acesta fiind un compus MnS cu miez de Al₂O₃.

Analiza SEM scoate în evidență faptul că, deși inoculantul de referință CaBaAl-FeSi este cunoscut a avea potențial ridicat de formare a germenilor de grafitizare, inoculantul din sistemul CeCaAl-FeSi prezintă un comportament mai bun din punct de vedere al repartiției elementelor active de bază din compoziția inoculantului față de cel de referință (CaBaAl-FeSi), astfel că Ce

prezintă o distribuție uniformă față de **Ba** în masa germenului, atât în miezul cât și în nucleul acestuia, făcând astfel ca suportii de germinare obținuți în urma inoculării cu CeCaAl-FeSi să fie mai stabili față de CaBaAl-FeSi.

3.4. Analiza proprietăților mecanice

Pentru determinarea rezistenței la tracțiune (R_m , N/mm²) și duriității Brinell (HB) s-au folosit bare cu diametrul de 30mm. Duritatea Brinell s-a determinat în următoarele condiții: urma 2,5mm/187,5 daN/timp de acțiune 15s.

În cele ce urmează sunt prezentate valorile medii obținute în urma determinărilor efectuate cu scopul studierii proprietăților mecanice a fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf în urma inoculării cu CeCaAl-FeSi, folosind ca referință un inoculant binecunoscut din sistemul CaBaAl-FeSi.

Tabelul 3.20. Valorile medii ale proprietăților mecanice obținute în cazul fontelor inoculate [probe cilindrice $\Phi 30$ mm]

| Inoculant | | Rezistența la rupere, MPa | Duritatea Brinell HB | Rm/HB |
|-----------|-------------|---------------------------|----------------------|-------|
| 0,15% | CeCaAl-FeSi | 266,25 | 233 | 1,145 |
| | CaBaAl-FeSi | 255,25 | 233,65 | 1,09 |
| 0,25% | CeCaAl-FeSi | 263,25 | 230,5 | 1,14 |
| | CaBaAl-FeSi | 262 | 231,5 | 1,13 |

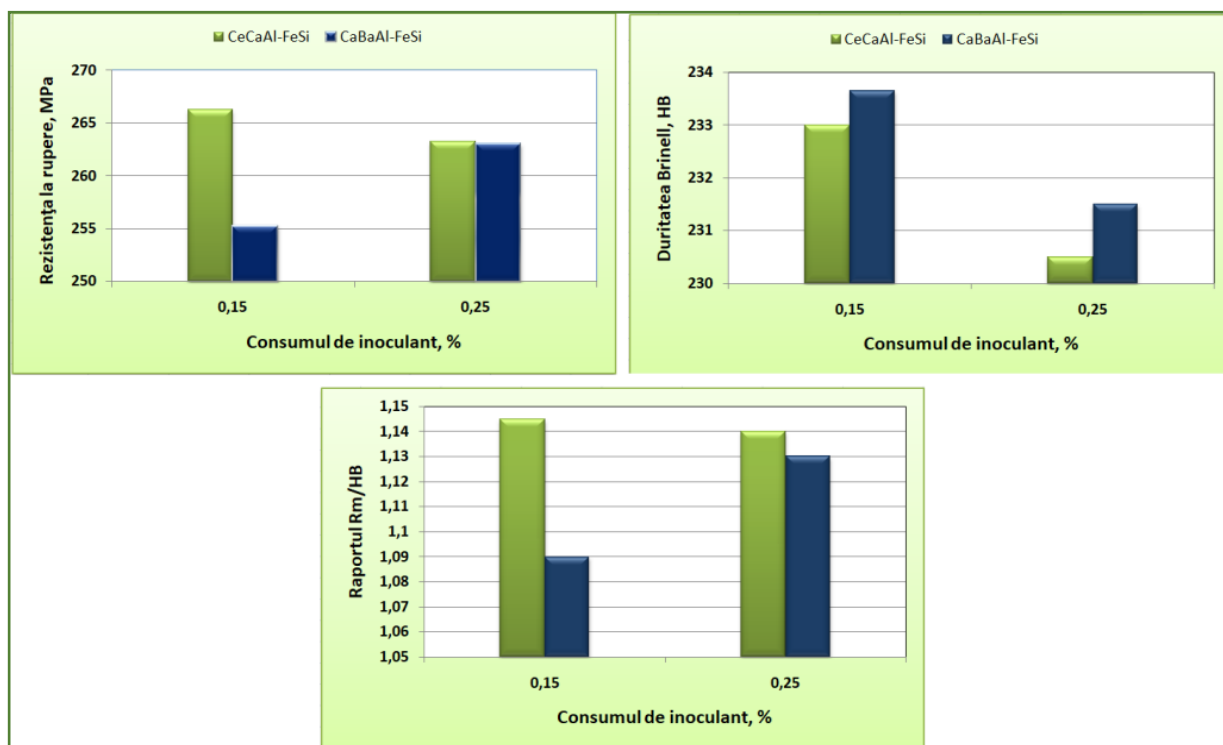


Fig.3.27. Proprietățile mecanice ale fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf (0,02%) sub influența adaosului de inoculant

Analizele au scos în evidență faptul că tratamentul de inoculare aplicat fontelor a exclus formarea carburilor, ceea înseamnă că duritatea depinde de raportul ferită/perlită. În aceste condiții, creșterea duriității se află în strânsă legătură cu micșorarea proporției de ferită și creșterea proporției de perlită.

În cazul fontelor cu conținut scăzut de sulf ce au fost supuse inoculării cu CeCaAl-FeSi s-au înregistrat valori relative ridicate ale rezistenței la tracțiune și anume: o medie de 266,25 N/mm² pentru adaos inoculant de 0,15% și 263,25 pentru adaos inoculant de 0,25%.

Valorile rezistenței la tracțiune se află în legătură cu caracteristicile structurale, care s-au dovedit a fi sensibile la condițiile de solidificare, depinzând de proporția de adaos inoculant pentru a reduce formarea grafitului de subrăcire și apariția carburilor cu scopul de a controla raportul perlită/ferită.

În general, cu cât cantitatea de grafit de subrăcire este mai mică, cu atât cantitatea de ferită este mai mică, iar valorile rezistenței la tracțiune a fontelor inoculate cresc.

Defectele de suprafață datorate apariției anormale a feritei la viteze mai mari de solidificare (în locul formării normale a perlitei) au o influență importantă asupra proprietăților mecanice, micșorând atât rezistența la tracțiune, cât și duritatea și în final, raportul acestora.

Table 3.21. Performanța relativă a inoculanților din punct de vedere al proprietăților mecanice pentru fontele cenușii cu conținut scăzut de sulf (0,02%)

| Tipul inoculantului | Rezistența la rupere, MPa | | Duritatea Brinell, HB | | Raportul Rm/HB | | TOTAL | |
|----------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|------------|----------------|--------------|-------|------|
| | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | 0,15% | 0,25% | | |
| CeCaAl-FeSi | 266,25 | 263,25 | 233 | 230,5 | 1,145 | 1,14 | 0,08 | 0,17 |
| CaBaAl-FeSi | 255,25 | 262,0 | 233,65 | 231,5 | 1,09 | 1,13 | | |
| Media | 260,75 | 262,63 | 233,33 | 231 | 1,12 | 1,135 | -0,1 | 0,16 |
| Deviația standard | 7,78 | 0,88 | 0,45 | 0,71 | 0,10 | 0,01 | | |
| PERFORMANȚA RELATIVĂ | | | | | | | TOTAL | |
| CeCaAl-FeSi | 0,71 | 0,70 | -0,73 | -0,70 | 0,25 | 0,5 | 0,08 | 0,17 |
| CaBaAl-FeSi | -0,71 | -0,72 | 0,71 | 0,70 | -0,3 | 0,5 | -0,1 | 0,16 |

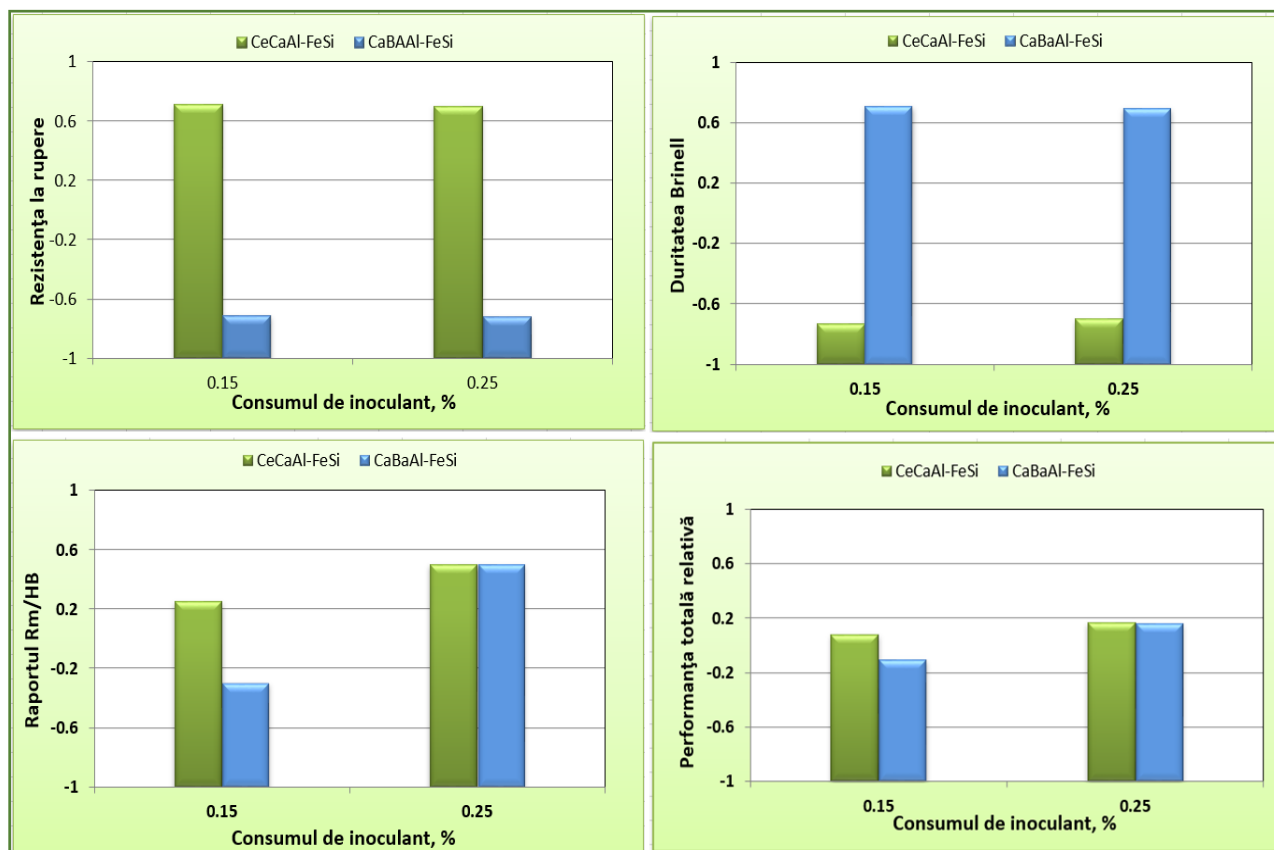


Fig.3.28. Performanța relativă a inoculanților din punct de vedere al proprietăților mecanice pentru fontele cenușii cu conținut scăzut de sulf (0,02%)

Din punct de vedere al performanței relative a inoculanților în ceea ce privește proprietățile mecanice pentru fontele cenușii cu sulf scăzut și inoculate cu CeCaAl-FeSi, având ca inoculant de referință CaBaAl-FeSi, se poate observa (Fig.3.28) că în condițiile experimentale prezente, CeCaAl-FeSi prezintă valori mai ridicate ale rezistenței la rupere pentru ambele adaosuri de inoculant (0,15 și 0,25%) față de CaBaAl-FeSi. Se menține aceeași tendință de creștere a performanței relative a inoculantului CeCaAl-FeSi în ceea ce privește raportul R_m/HB , însă din punct de vedere al durității Brinell se observă o creștere a performanței relative a inoculantului de referință CaBaAl-FeSi, ceea ce face ca valorile totale ale performanței relative ale acestuia să fie în final mai ridicate față de CeCaAl-FeSi, mai ales la proporții de 0,15% adaos inoculant și cu diferențe mici în cazul proporțiilor de 0,25% adaos inoculant.

Capitolul IV

CONCLUZII

- S-a studiat eficiența inoculantului din sistemul CeCaAl-FeSi asupra caracteristicilor structurale (carburi, grafit, matrice metalică) ale fontelor hipoeutectice [3,6 – 3,8% CE] cu conținut scăzut de sulf [$< 0,025\%S$, $(\%Mn) \times (\%S) < 0,02$], conținut scăzut de aluminiu [$< 0,002\%Al$] și topite în cuptorul electric cu inducție [$> 1500^\circ C$], comparativ cu utilizarea unui inoculant convențional din sistemul CaBaAl-FeSi, cu adaosuri mai mici [$< 0,3\%$] și variație mare a vitezei de răcire în timpul solidificării ca geometrie de turnare [1 – 10mm].
- Inoculantul din sistemul CeCaAl-FeSi, cu conținuturi similare de Ca și Al, pare a fi mai eficient decât inoculantul comercial CaBaAl-FeSi, în special la adaosuri mici ($< 0,2\%$) din punct de vedere al tuturor parametrilor structurali: mai puține carburi, mai puțin grafit de subrăcire și un număr mai ridicat al celulelor eutectice.
- Inocularea schimbă cu greu carbonul echivalent al fontei de bază, însă a dus la o scădere semnificativă a tendinței de formare a carburilor (albire): mai pronunțată în cazul inoculării cu 0,15% adaos inoculant, comparativ cu fonta de bază, decât la creșterea suplimentară de la 0,15 la 0,25%.
- Așa cum era de așteptat, există o relație între carburile libere (în beneficiul grafitului), proporția de grafit de subrăcire (în beneficiul grafitului de tip A) și distanța de la vârful penei albe sau a lățimii penei, depinzând însă de tipul și adosul de inoculant. Inoculantul pe bază de Ce pare a fi mult mai eficient, în special în cazul pieselor cu pereți subțiri (3 – 4 mm), în ciuda condițiilor critice ale compoziției chimice a fontei de bază.
- Potrivit capacității mai ridicate de a preveni formarea carburilor libere, inoculantul din sistemul CeCaAl-FeSi a condus la obținerea unei cantități mai ridicate de grafit pentru aceleași condiții de solidificare, a vitezei de răcire și pentru ambele adaosuri de inoculant. Inoculantul din sistemul CeCaAl-FeSi l-a depășit pe cel din sistemul CaBaAl-FeSi, mai ales la adaosuri mici de inoculant.
- Apar diferențe la evaluarea albirii (formarea carburilor) în cazul fontelor inoculate, între macrostructură (analiza spărturilor) și microstructură (analiza metalografică). Tendința de albire

studiată prin evaluarea microstructurală pare a fi ridicată în piesele cu pereți subțiri după inoculare, atât din punct de vedere a albirii clare, cât și a albirii totale.

- Efectul de capăt, văzut ca o viteză de răcire mai ridicată la cea mai mare lățime, conduce la apariția carburilor libere și/sau morfologiilor de grafit de subrăcire / ferită, mai ales pentru un potențial scăzut de inoculare, precum CaBaAl-FeSi și respectiv, 0,15% adaos inoculant.
- Structura fontei la solidificare este influențată de condițiile inițiale de topire, chimia fontei de bază, metoda de inoculare și caracteristicile formei. Relevante în mod special la formarea structurii finale sunt germinarea relativă și viteza de creștere a grafitului și cementitei în timpul solidificării. Mărirea subrăcirii în timpul solidificării eutectice reprezintă un factor important fie de control al formării carburilor la începutul acestui stadiu (fontă pestriță), fie ca proces complet eutectic (fontă albă).
- Duritatea și prelucrabilitatea structurilor turnate sunt influențate de cantitățile relative de cementită și grafit. Precipitarea cementitei este mult mai probabilă, necesitând o redistribuire atomică mai mică decât cea a grafitului.
- Probele cilindrice cu diametrul de 30mm, turnate în formă din rășină furanică prezintă viteze medii de răcire. În ciuda acestor condiții de solidificare, fonta de bază (neinoculată) este caracterizată de un conținut ridicat de carburi în structură pestriță, în timp ce grafitul conține structuri de subrăcire de tip D.
- Ambele variante de inoculanți conduc la relocarea reacției eutectice deasupra temperaturii metastabile, în timp ce analiza metalografică confirmă absența carburilor în fontele inoculate în cazul probelor cilindrice cu diametrul de 25 și 30mm chiar și pentru adaosul inoculant cel mai scăzut (0,15%), iar în cazul probelor până W1, W2 și W3 cantitatea de carburi scade simțitor odată cu creșterea adaosului de inoculant. În ciuda valorilor pozitive obținute în urma inoculării, valorile limitate ale $\Delta T1 < 0$ permit menținerea unor cantități însemnate de grafit de subrăcire în structură (55 - 90%), având în vedere că ar fi trebuit observată o scădere a acestuia cu creșterea adaosului de inoculant.
- Celulele eutectice din structura fontei cenușii sunt modificate de către elementele inoculante și adaosurile de inoculant. Creșterea adaosului de inoculant în fontă susține formarea unui număr mai mare de celule eutectice de dimensiuni mai mici, mai ales în cazul inoculării cu CeCaAl-FeSi.
- Masa metalică de bază este preponderent perlitică (> 90%). Cu cât conținutul de perlită este mai ridicat, cu atât conținutul de grafit de subrăcire este mai scăzut. Grafitul de subrăcire favorizează difuzia carbonului în timpul transformării eutectice datorită distanței mai mici de difuzie între particulele de grafit, încurajând astfel formarea feritei.
- Analiza macrostructurală pe probele până arată influența vitezei de răcire și a tipului de inoculant, precum și adaosul de inoculant asupra tendinței de formare a carburilor și a grafitului. Tipic pentru probele până turnate, la distanțele cele mai îndepărtate de vârf, vitezele de răcire sunt mici. Tendința de formare a albirii este mai mică cu creșterea lățimii penei, însă variază dacă fonta este neinoculată sau dacă a fost inoculată cu diferite adaosuri de inoculant.

- S-au adoptat parametrii Albirea Clară Relativă [$ACR = (ACA/B) \cdot 100$] și Albirea Totală Relativă [$ATR = (ATA/B) \cdot 100$] pentru a studia formarea carburilor și a grafitului pe probe până diferite, unde B este lățimea maximă a penei conform ASTM A367. Atât viteza de răcire, cât și adaosul inoculant sunt factori importanți, astfel că fontele neinoculate (NI) sunt caracterizate de o tendință ridicată de formare a carburilor. Inocularea a avut ca rezultat global reducerea tendinței de albire față de fonta neinoculată, chiar și la adaosuri mai mici de inoculant (0,15%), mai ales în cazul inoculantului din sistemul CeCaAl-FeSi. Conform înțelegerii acceptată în general a efectelor inoculanților, în ciuda efectului limitat asupra carbonului echivalent, inocularea are ca efect o reducere puternică a tendinței de formare a albirii (carburilor). Modificarea a fost mai pronunțată pentru un adaos inoculant de 0,15% comparativ cu fonta de bază (NI), decât în cazul creșterii adaosului inoculant de la 0,15% la 0,25%. Capacitatea diferită a inoculantului CeCaAl-FeSi comparativ cu inoculantul convențional CaBaAl-FeSi, crește pe măsură ce viteza de răcire scade, de la probele W₃ până la W₁.
- Performanța inoculantului din sistemul CeCaAl-FeSi comparativ cu cel din sistemul CaBaAl-FeSi crește odată cu creșterea vitezei de răcire. Inoculantul CeCaAl-FeSi este recomandat în special la producția pieselor cu pereți subțiri din fontă topită în cuptoare electrice.

CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Așa cum s-a arătat în prima parte a lucrării de față, conform datelor din literatură fonta cenușie ocupă un loc fruntaș în producția mondială de piese, însă utilizarea modificatorilor grafitizanți (inoculanților) pe bază de Pământuri Rare a scăzut pe fondul crizei economice din ultimii ani și creșterii prețului acestora. Lucrarea de față și-a propus să pună în evidență proprietățile ridicate ale inoculanților din sistemul **CeCaAl-FeSi** față de un inoculant deja consacrat (**CaBaAl-FeSi**) din punct de vedere a capacității inoculante, dar și a prețului mai mic față de cel al inoculanților pe bază de Pământuri Rare.

Deși la o primă vedere, folosirea inoculantului de referință **CaBaAl-FeSi** pare a avea un avantaj față de **CeCaAl-FeSi**, cercetările realizate în cadrul programului experimental al lucrării de față au arătat că inoculantul studiat (**CeCaAl-FeSi**) are capacitate mai ridicată de a reduce tendința de albire (aparitia carburilor) din structură și, deși permite apariția formelor de grafit de subrăcire, acesta se află în cantitate mai mică în structură față de cazul inoculării cu modificatorul grafitizant de referință (**CaBaAl-FeSi**).

Cercetările efectuate au pus în evidență corelația între analiza parametrilor curbelor de răcire și în mod special a valorii subrăcirii (atât la începutul solidificării, cât și la sfârșitul ei), a parametrilor tendinței de albire și ai analizei structurale (grafit de subrăcire, raportul ferită/perlită, numărul și dimensiunea celulelor eutectice) cu cele ale proprietăților mecanice, în cazul inoculării cu **CeCaAl-FeSi** determinându-se faptul că din punct de vedere al performanței relative a inoculanților, utilizarea acestui inoculant prezintă un avantaj față de inoculantul de referință (**CaBaAl-FeSi**).

Analiza structurală a fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf și în special analiza SEM a scos în evidență comportamentul atipic al inoculantului **CaBaAl-FeSi** față de **CeCaAl-FeSi**. Conform hărților de distribuție a elementelor active, s-a constatat că atât la adaosul inoculant de 0,15%, cât și la cel de 0,25%, **Ba** are tendința de a se concentra pe linia exterioară a germenului de grafitizare, iar **Ca** se concentrează în nucleu, cu distribuție difuză pe toată suprafața germenului și în masa metalică de bază. Acest comportament poate face subiectul unor studii viitoare pentru a stabili ce determină această repartiție atipică a elementelor active în cazul inoculantului de referință **CaBaAl-FeSi**, față de cazul inoculantului de studiu **CeCaAl-FeSi** a cărui elemente active prezintă o distribuție uniformă în germenle de grafitizare.

DISEMINAREA REZULTATELOR

1. Lucrări incluzând rezultate din teza de doctorat

1.1. Lucrări publicate

a) **I.V. Anton**, I.Riposan. Structure Characteristics of Ce-Inoculated, Low Sulphur Grey Cast Irons. *4th International Conference on Advanced Materials and Structures - AMS '11*, Timisoara, 27 - 28 October 2011; ***Solid State Phenomena***, ISSN: 1012-0394, ISSN/ISO: Solid State Phenom., Vol. 188, 2012, pp. 318-323, **Accession Number: WOS:000308047400052** DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.188.318, Trans Tech. Publications, Switzerland. **Recenzii/Indexari: ISI (ISTP, CPCI, Web of Science), Elsevier SCOPUS, Ei Compendex (CPX), Cambridge Scientific Abstracts (CSA), Chemical Abstracts (CA), Institution of Electrical Engineers (IEE), Google Scholar**, etc.

b) **I.V. Anton**, I.Riposan. Cooling rate dependence of structures characteristics in Ce-inoculated low-S grey irons. *THE ANNALS OF "DUNAREA DE JOS" UNIVERSITY OF GALATI. FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE*, Nr. 4, 2011, pp. 58-63, ISSN 1453 – 083X, **CNCSIS Code: 215 [B+]**. **Recenzii/Indexari: CSA-Cambridge Scientific Abstracts**.

c) M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, C. Militaru, **I. Anton**, M. Barstow. Inoculated Slightly Hypereutectic Gray Cast Irons. *Journal of Materials Engineering and Performances* [DOI: 10.1007/s11665-011-9907-2], On-line First, 30 March 2011; Vol.21, No.3, 2012, pp. 331-338, Accession Number: **WOS:000301798500006 ISSN 1059-9495, [ISI - Web of Science/Science Citation Index Expanded]**. **Recenzii/Indexari: SCOPUS**.

1.2. Lucrări prezentate la workshop-uri

a) **Irina Varvara Balkan (Anton)** - Influența inoculării cu Ce asupra caracteristicilor structurale ale fontelor cenușii cu conținut scăzut de sulf – WORKSHOP TEMATIC „Tendințe noi în procesarea materialelor metalice”, București, 10 Decembrie 2018.

2. Lucrări incluzând rezultate ce au susținut programul experimental al tezei de doctorat

2.1. Lucrări publicate

a) M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, **I. Anton**, M. Barstow. Effects of Iron Powder Addition on the Solidification Behaviour of Hypereutectic Grey Cast Iron. *9th International Symposium on Science and Processing of Cast Iron (SPCI-9)*, November 09-13, 2010, Luxor, Egypt. **Key Engineering Materials-KEM**, Vol 457 [Science and Processing of Cast Iron IX], (2011), pp. 90-95. **Accession Number: WOS: 000291962900015** Trans. Techn. Publications, Switzerland, Editor(s): Nofal A; Waly M, DOI: **10.4028/www.scientific.net/KEM.457.90**, ISSN 1013-9826, online available since 2010/Dec/30 at [http:// www.scientific.net/kem](http://www.scientific.net/kem) [ISSN 1662-9795]. **Indexari: ISI Proceedings; ISI-Materials Science Citation Index, SCOPUS; INSPEC; Compendex**.

b) **I.V. Anton**, C. Militaru, E.M. Stefan, N. Ivan, M. Chisamera, I. Riposan. Wall Thickness-Solidification Features Correlation of Ductile Iron Castings under Mould Type Influence. **UPB Sci. Bull., Series B**, Volume 71, No. 4, 2009, pp. 115-126. ISSN 1454-2331, **cotată B+, cod CNCSIS 50. Indexari Revista - BDI: INSPEC; SCOPUS; CAMBRIDGE SCIENTIFIC**

ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS, METAL ABSTRACTS, ENGINEERING VILLAGE, PUBLICATION IN ENGINEERING, COMPENDEX, METADEX.

2.2. Lucrări prezentate la conferințe științifice internaționale

a) Cristina Militaru, **Irina Varvara Anton**, Eduard Stefan, Nicoleta Ivan. Ductile Iron solidification under mould type and wall thickness influence. World Technical Forum, International PhD Foundry Conference, 3rd June 2009, Brno, Czech Republic.

b) Ioan Mărginean, **Irina Varvara Anton**, Crenguța Manuela Pârvulescu. Vibration technique – an improvement solution for quality of cast metallic material. *International Symposium on Advanced Engineering and Applied Management – 40th Anniversary in Higher Education (1970-2010)* 4 – 5 November, 2010, Hunedoara, Romania.

c) Cristina Militaru, **Irina Varvara Anton**, Nicoleta Ivan, Stelian Stan, Eduard Ștefan, Bogdan Albu, Mihai Chișamera, Iulian Ripoșan. Graphite shape degeneration under the solidification conditions influence. *Conferința Natională de Turnătorie și Expoziție*, editia a 20-a, Brasov, 9 – 10 iunie 2010.

d) M. Chișamera, I. Ripoșan, S. Stan, C. Militaru, **I. Anton**, M. Barstow. Structural Characteristics of Inoculated Slightly Hypereutectic Grey Cast irons. *1st International Conference on Advances in Engineering and Management, ADEM 2010*, Drobeta-Turnu Severin, May 19-21, 2010.

2.3. Contracte de cercetare științifică internaționale

a) I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, **I.V.Anton**. RE Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52155, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.

b) I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, **I.V.Anton**. (Ca + Ba) Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52157, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.

c) I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, **I.V.Anton**. SiSiCAR80 Application in Cast Iron Industry. Contract International, Nr.807, 2007, UPB/CEMS - Metalkraft AS, Norvegia.

d) I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, **I.V.Anton**. Representative Inoculants Comparison Low and Medium Sulphur Grey Irons. Contract International, Project ELKEM 52155-52127/2008-1, 2008-2010, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.

BIBLIOGRAFIE

- [1] *L. Harcea* - Cercetări privind influența sistemului inoculant asupra eficienței modificării fontelor cu grafit lamelar – teză de doctorat, p.6-9, 2014.
- [2] <http://foundryinfo-india.org/statistics/Census-2016-Modern-Casting.pdf> - 50th Census of World Casting Production – Global Casting Production Stagnant, sursa: Internet
- [3] *R.L.Naro, J.F.Wallace* – Trace elements in gray cast iron, AFS Cast Metals Research Journal, Vol.78, p.131-134, 1970.
- [4] *R.L.Naro, J.F.Wallace* – Minor elements in gray cast iron, AFS Transactions, Vol.88, p.229-238, 1980.
- [5] *D.E.Krause* – Gray Iron - a unique engineering material, Gray, Ductile and Malleable Iron Castings – current capabilities, ASTM STP 455, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1969, pg.3-28.
- [6] *I. Ripoșan, M.Chișamera, S.Stan, G.Grasmu, C.Hartung, D.White* – Iron quality control during melting in coreless induction furnace, AFS 2009, Vol.117, p.423-434.
- [7] *I. Ripoșan, M. Chișamera, L. Sofroni* – Tratat de Știința și Ingineria Materialelor, vol.3, Editura Agir, 2009.
- [8] *Z.Jiyang, L.Jincheng* – Colour Metallography of Cast Iron, China Foundry, Vol6. No.2, pg. 152-163, 2009.
- [9] *M.Chișamera, I.Ripoșan, L.Sofroni, S.Stan* – Tratat de Știința și Ingineria Materialelor, vol.4, Editura Agir, 2010.
- [10] *Tartera J.* – Cast Iron Inoculation Mechanism, AFS International Cast Metals Journal, Dec.1980, p.7-14.
- [11] *Bornatzki, I.I* – The Fundamentals of Physico-Chemistry - Metallurgia Publishers, Moscow, 1979.
- [12] *Dragomir, I.* – The Theory of Siderurgical Processes, EDP, Bucharest, 1985.
- [13] *Tripsa, I.* – Steel Deoxidation, E.T, Bucharest, 1981.
- [14] *Kazacikov, E.A.* – Calculations on the Theory of Metallurgical Processes - Metallurgia Publishers, Moscow, 1988.
- [15] *Florea, O. et.all* – The Theory of Metallurgical Processes, EDP, Bucharest, 1984.
- [16] *Turkdogan, E.T* – Physical Chemistry of High Temperature Tehnology, Academic Press, 1980, USA.
- [17] *Kubashevski.O., Evans.E.L. , Alcock.C.B.* - "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon, Oxford, 1967.
- [18] CRC Handbook of Materials Science, vol.11, Charles T .Lynch. Ed.CRC Press, Cleveland, (1974).
- [19] *Volsky.A., Sergievskaya.E.* - Theory of Metallurgical Processes, MIR Publishers, Moscow, 1971.
- [20] *Tartera.J. et all* - Spanish Research on Graphite Nuclei; SoCaS International Conference, Brașov, Romania 2000, pp. 312-320.
- [21] *Bornatzki, I.I* - The Fundamentals of Physico-Chemistry, Metallurgia Publishers, Moscow, 1979.
- [22] *Tripsa, I. At all* - Theoretical Fundamentals of Extractive Metallurgy, T.E. Bucharest, 1967.
- [23] *Oromm, E.Gebhard* - Gases and Carbon in Metals, Springer Verlag, Berlin Heidelberg-New York, 1976.
- [24] *Iakishev.I.P. et all* - Titan Alloyed Steels, Metallurgia Publishers, Moscow, 1985.
- [25] *Bornatzki.I.I* - Metal Desulphurization, Moscow ,Metallurgia, 1970.
- [26] *Florea.O. et.all* - The Theory of Metallurgical Processes, EDP, Bucharest, 1984.
- [27] *Malinocika.Ia.N.* - Sulphides in Steels and Cast Irons, Metalurgia Publishers, Moscow, 1988.

- [28] *Kudikav.I.E.* - Thermodynamics of Carbides and Nitrides, Metallurgy Publishers, Moscow, 1988
- [29] *Ianaf Thermochemical Tables* - Wash, Co-ov Print of, 1971, v. IX, N.24/v.s. Nat Bur.Stand, Ed.Stell, D.R
- [30] *Goldstein.M.I.* - Special Steels, Metallurgy Publishers, Moscow, 1985.
- [31] *D.M.Ștefănescu* – Știința și ingineria solidificării pieselor turnate, Editura Agir, 2007.
- [32] *** – Effect of Rare Earth in Nucleation of (Low Sulphur) Grey Iron, Elkem, Project No.2 – 2005
- [33] *Masao Homma, Akira Minato, Hiroshi Meguro, Yoshihiko ABE* – Some investigations on the Cerium – treated Cast Iron – The 1001st report of Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, p.500-510, 1960.
- [34] *S. Hiratsuka, H. Horie T. Kowata, S.H. Lee, C.O. Choi* - Effect of Rare Earth Elements and Sulfur on Microstructure and Chilling Tendency in Flake Graphite Cast Iron, International Journal of Cast Metals Research, Vol.16, p.113-117, 2003.
- [35] *E Fras, M.Gorny, H.F.Lopez* – Eutectic Cell count, Chilling Tendency and Chill in Flake Graphite Cast iron, Part I – AFS Transactions 2007, Schaumburg, IL USA, p.435-480.
- [36] *A.K.Chakrabarty, V.Kondic, J.M.Young* – Graphite formation in low carbon silicon cast irons - Materials Research Society, Symposia Proceedings, The Physical Metallurgy of Cast Iron, vol.34.
- [37] *V. Cojocaru-Filipiuc* – Fonte.Obținere – Editura Samia, Iași 2002.
- [38] *I. Riposan, M. Chisamera, M. Barstow* - Undesirable Structures in the Inoculated Grey Irons, Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference, Sept. 29-30, 2005, Schaumburg, Illinois, pp. 119-129
- [39] *Rong De.L, Xiang, Z.J* – Heterogeneous Nuclei in Flake Graphite, AFS Transactions, 47/1991, pg. 707 – 712.
- [40] *Sang-Hak Lee, et all* – Effect of sulphur and Rare Earth Elements on the Microstructure in Cast Iron, 65th World Foundrymen Congress, Oct.20 – 24, 2002.
- [41] *Yutaro Takaya, et all* - The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements, - www.nature.com – Scientific Reports/(2018) 8-5763 DOI-10 1038/s41598-018-23948-5, sursa: Internet
- [42] *I.Riposan, et all* – The effect of minimizing Rare Earth Elements during nodulizing treatments and the inoculation of ductile iron, AFS Proceedings, 2014, Paper 14-004, pg.1-18.
- [43] *I.Riposan, et all* – The importance of Rare Earth contribution from nodulizing alloys and their subsequent effect on the inoculation of Ductile Iron, 2013 Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron
- [44] *I.V.Anton, Iulian Riposan* - Structure Characteristics of Ce-Inoculated, Low Sulphur Grey Cast Irons. *4th International Conference on Advanced Materials and Structures - AMS '11*, Timisoara, 27 - 28 October 2011; Solid State Phenomena, ISSN: 1012-0394, ISSN/ISO: Solid State Phenom., 2011, Trans Tech. Publications, Switzerland. Recenzii/Indexari: ISI (ISTP, CPCI, Web of Science), Elsevier SCOPUS, Ei Compendex (CPX), Cambridge Scientific Abstracts (CSA), Chemical Abstracts (CA), Institution of Electrical Engineers (IEE), Google Scholar.
- [45] *Reseed Inoculant* – ELKEM Foundry Products Division Brochure. Information on <http://www.foundry.elkem.com> (2004).
- [46] *M. Chisamera, S. Stan, I. Riposan and M. Barstow*: AFS Trans., Vol.116, (2008), p. 641.
- [47] *I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland and M.I. Onsoien*: AFS Trans., Vol. 109, (2001), p. 1151.
- [48] *I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland*: Int. J. Cast Met. Res., Vol.16 (1-3) (2003),105.
- [49] *I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, C. Hartung and D. White*: Mater. Sci. Techn., Vol. 26 (10), (2010), p. 1439.
- [50] *I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, C. Ecob and D. Wilkinson*: J. Mater. Eng. Perform., Vol. 18 (1), (2009), p. 83.

- [51] Zhou Jiyang: China Foundry, Vol. 6 (2), (2009), p. 152.
- [52] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, E. Stefan, C. Hartung - Key Engineering Materials KEM, Vol.457 [Science and Processing of Cast Iron IX], (2011), p. 19-24. Trans. Techn. Publ.
- [53] Cast Iron Inoculation (the technology of graphite shape control) Booklet, ELKEM Foundry Products, www.foundry.elkem.com (March 2007).
- [54] I.L. Svensson, A. Millberg, A. Dioszegi - A study of eutectic inoculation in grey iron by addition of Fe-Si-Ca-Al-, Sr, Ba, Zr, Ti, RE and C, International Journal of Cast Metals Research, Vol.16, pp.29-34, 2003
- [55] R. Fengzhang, L. Fengjun, L. Weiming, M. Zhanhong, T. Baohong - Effect of inoculating addition on machinability of grey cast iron, Journal of Rare Earths, Vol.27, No.2, pp.294-299, April 2009
- [56] D. Holmgren, I.L. Svensson - Thermal Conductivity-Structure Relationships in Grey Cast Iron, International Journal of Cast Metals Research, Vol.18, No.6, pp.321-330, 2005
- [57] L. Elmquist, A. Dioszegi - The relation between SDAS and eutectic cell size in grey iron, International Journal of Cast Metals Research, Vol.23, No.4, pp.240-245, 2010
- [58] ***www.foundry.elkem.com, Elkem Poster, "Graphite Structures in Cast Irons", September 2004, sursa: Internet
- [59] L. Elmquist, S. Salera, A. Dioszegi - Inoculation and its effect on primary solidification structure of hypoeutectic grey cast iron, International Journal of Cast Metals Research, Vol.23, No.2, pp.124-129(6), April 2010
- [60] A. Dioszegi, K.Z. Liu and I.L. Svensson - Inoculation of Primary Austenite in Grey Cast iron, Internationale Journal of Cast Metals Research, Vol.20(2), pp.68-72, 2007
- [61] M. Chișamera, I. Riposan, S. Stan, N. Ivan, I. Stan - Graphite Nuclei-Chill-Eutectic Cell in Iron Power Treated Slightly Hypereutectic Grey Irons, The 8th International Congress in Materials Science and Engineering, ISSIM, Iași, România, Plenary Session I-2, May 26-29, 2011
- [62] Z. Jiyang - Grey Iron, Colour Metallography of Cast Iron, Chapter 2, vol.6, no.4, pp.366-274, 2009
- [63] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan - Complex Manganese Sulphides – Major Nucleation Sites for Graphite in Commercial Grey Cast Irons, 51st International Foundry Conference Portoroz, September 14-16, Slovenia, 2011
- [64] A. Sommerfeld, B. Tonn - Theory of Graphite Nucleation in Lamellar Graphite Cast Iron, International Journal of Metalcasting, Vol.3 (4), pp.39-47, 2009
- [65] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, C. Hartung, D. White - Three-Stage Model for the Nucleation of Graphite in Grey Cast Iron, Materials Science and Technology, Vol.26(12), pp.1439-1447, 2010
- [66] A. Dioszegi, A. Millberg, I.L. Svensson - Microstructure Evaluation and Simulation of Mechanical Properties of a Cylinder Head in Cast Iron, Proceedings of the International Conference on the Science of Casting and Solidification, pp.269-277, Brasso-Brasov, 2001
- [67] A. Dioszegi, I.L. Svensson - Interpretation of Solidification by Thermal Analysis of Cooling Rate, Transactions of the Indian Institute of Metals, Vol.58, No.4, pp.611-616, 2005
- [68] L. Elmquist, A. Dioszegi - Influence of Solidification on the Primary Austenite Structure of Grey Cast Iron, Research report 2008:1, ISSN 1404-0018, Department of Mechanical Engineering/Component Technology–Castings, Jönköping University, Sweden, 2008
- [69] G.L. Rivera, R.E. Boeri, J.A. Sikora - Solidification of Grey Cast Iron, Scripta Materialia, Vol.50, pp.331-335, 2004
- [70] G. Rivera, P.R. Calvillo, R. Boeri, Y. Hubaert, J. Sikora - Examination of the solidification macrostructure of spheroidal and flake graphite cast irons using DAAS and ESBD, Materials Characterization, Vol.59, pp.1342-1348, November 2007
- [71] *** www.EBSD.com, Oxford Instruments, sursa: Internet
- [72] *** www.foundry.elkem.com, Cast Iron Inoculation Elkem - The Technology of Graphite Shape Control, April 2012, sursa: Internet

- [73] *I. Ripoșan, M. Chișamera, S. Stan, G. Grasmio, C. Hartung, D. White* - Iron Quality Control during Melting in Coreless Induction Furnace, AFS Transactions, Vol.117, pp.423-434, 2009
- [74] *A. Sommerfeld, B. Bottger, B. Tonn* - Graphite Nucleation in Cast Iron Melts Based on Solidification Experiments and Microstructure Simulation, Journal of Materials Science & Technology, Vol.24(3), pp.321-324, 2008
- [75] *H.R. Abbasi, M. Bazdar, A. Halvae* - Effect of phosphorus as an alloying element on microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron, Materials Science and Engineering, A, Vol. 444, pp.314–317, January 2007
- [76] *M. Moonesan, A. Honarbakhsh Raouf, F. Madah, A. Habibollah Zadeh* - Effect of alloying elements on thermal shock resistance of grey cast iron, Journal of Alloys and Compounds, Vol.520, pp.226-231, 15 April 2012
- [77] *S.S. Ojo* - Influence of Inoculation on thin wall ductile iron castings, teza de doctorat, UPB, 2009
- [78] *I. Ripoșan, M. Chișamera and S. Stan* - Enhanced Quality in Electric Melt Grey Cast Irons, ISIJ International, Vol. 53, No. 10, pp. 1683–1695, 2013
- [79] *L. M. Harcea, Iulian Ripoșan* - Chill Sensitivity in 4.0% Carbon Equivalent, Low – S, Inoculated Grey Iron Thin Wall Castings, Metalurgia International, Editura Științifică F.M.R., pag. 99-104, 2013 (ISI)
- [80] *L. M. Harcea, Iulian Ripoșan* - Structure Characterization of Ca / Ba,Ca-FeSi Inoculated, Low Sulphur, Electric Melted, Thin Wall Grey Iron Castings, Metallurgy and Materials Science, No.3, pp.55-61, September 2013, (ISSN 1453-083X)
- [81] *R. Gundlach* - Observations on Structure Control to Improve the Properties of Cast Irons, The Honorary Cast Iron Lecture, AFS Metalcasting Congress, Atlanta, USA, Paper 08-158, 2008
- [82] *I. Ripoșan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland* - The Key Role of Residual Al in Chill Tendency and Structure Characteristics of Un-Inoculated and Ca/Sr Inoculated Grey Irons, 66th World Foundry Congress, Istanbul, Turkey, pp. 775–790, 2004
- [83] *I. Ripoșan, M. Chisamera, S. Stan, P. Toboc, C. Ecob, G. Grasmio* - High Efficiency Preconditioning of Electrically Melted Grey Cast Irons, 68th World Foundry Congress, Chennai, India, Paper 53, 2008
- [84] *L. M. Harcea, D.E. Anca, V. Uță, I. Ripoșan* - Structural Characteristics of ReInoculated Grey Cast Iron, Buletinul U.P.B, Seria B, Vol.75, Nr.2, pag.99-108, 2013
- [85] *Z. Jiyang* - Grey Iron, Colour Metallography of Cast Iron, China Foundry, Chapter I, Chapter II, vol.6, pp.57-69, pp.255-263, 2009
- [86] *M. Chișamera, I. Ripoșan, S. Stan, C. Militaru, I. Anton, M. Barstow* - Inoculated Slightly Hypereutectic Gray Cast Irons, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 21, March , 331–338, 2012
- [87] *S. Stan, M. Chișamera, I. Ripoșan, M. Barstow and Nicoleta Ivan*- Iron Powder Treated Gray Irons: Critical Shape Characteristics for Graphite Nuclei, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 21, Issue 8 (2012), Page 1793-1799.
- [88] *N. Ivan* - Cercetări privind fenomenul degenerării grafitului în stratul superficial al pieselor turnate din fonte cu forme compacte de grafit”, Teză de doctorat, pp.43, București, 2011
- [89] *** <http://foundrygate.com/upload/artigos/a2s2Vu6dFak2kjpgTBoI4ceddzd3.pdf> - WFO Global Organization Foundry Report 2018, Actual situation of the worldwide casting industry, sursa: Internet
- [90] *** <https://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-earth-reserves-country/> - sursa: Internet
- [91] *** <https://price.metal.com/Rare-Earth> - sursa: Internet
- [92] *A. V. Naumov* - Review of the World Market of Rare-Earth Metals, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, Vol. 49, No. 1, pp. 18–27.
- [93] *** Census of World Casting Production – Global Casting Production Expands, Dec.2018, Modern Casting, pg. 23 – 26.

- [94] *I.V. Anton, I.Ripoșan* – Cooling rate dependence of structures characteristics in Ce-inoculated low-S grey irons. International Conference “Advanced Technologies and Materials, UGALMAT-2011, 21-22.10.2011, Galati, Romania; THE ANNALS OF “DUNAREA DE JOS” UNIVERSITY OF GALATI. FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, 2011, pp 58-63 ISSN 1453 – 083X, CNCSIS Code: 215 [B+]. Recenzii/Indexari: CSA-Cambridge Scientific Abstracts.
- [95] *M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, I. Anton, M. Barstow*. Effects of Iron Powder Addition on the Solidification Behaviour of Hypereutectic Grey Cast Iron. *9th International Symposium on Science and Processing of Cast Iron (SPCI-9)*, November 09-13, 2010, Luxor, Egypt. *Key Engineering Materials-KEM*, Vol 457 [Science and Processing of Cast Iron IX], (2011), pp. 90-95. Accession Number: WOS: 000291962900015 Trans. Techn. Publications, Switzerland, Editor(s): Nofal A; Waly M, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.457.90, ISSN 1013-9826, online available since 2010/Dec/30 at <http://www.scientific.net/kem> [ISSN 1662-9795]. Indexari: ISI Proceedings; ISI-Materials Science Citation Index, SCOPUS; INSPEC; Compendex.
- [96] *I.V. Anton, C. Militaru, E.M. Stefan, N. Ivan, M. Chisamera, I. Riposan* - Wall Thickness-Solidification Features Correlation of Ductile Iron Castings under Mould Type Influence. *UPB Sci. Bull., Series B, Volume 71, No. 4, 2009*, pp. 115-126. ISSN 1454-2331, cotată B+, cod CNCSIS 50. Indexari Revista - BDI: INSPEC; SCOPUS; CAMBRIDGE SCIENTIFIC ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS, METAL ABSTRACTS, ENGINEERING VILLAGE, PUBLICATION IN ENGINEERING, COMPENDEX, METADEX.
- [97] *I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton* – RE Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52155, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.
- [98] *I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton* - (Ca + Ba) Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52157, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.
- [99] *I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton* – SiSiCAR80 Application in Cast Iron Industry. Contract International, Nr.807, 2007, UPB/CEMS - Metalkraft AS, Norvegia.
- [100] *I. Ripoșan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton* – Representative Inoculants Comparison Low and Medium Sulphur Grey Irons. Contract International, Project ELKEM 52155-52127/2008-1, 2008-2010, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.
- [101] *S. Stan* – Noi aspecte privind inocularea fontelor cenușii, 2015, ISBN 978-973-0-19076-2.