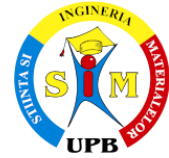




Universitatea Politehnică din București  
Școala Doctorală Știința și Ingineria Materialelor  
DEPARTAMENTUL PROCESAREA MATERIALELOR METALICE ȘI  
ECOMETALURGIE



SD  SIM

# TEZĂ DE DOCTORAT

## REZUMAT

**Cercetări privind capacitatea inoculantă a Lantanului  
în Fontele Cenușii**

---

*Research on the Inoculation capacity of Lanthanum in  
Grey Cast Iron*

**Autor: Drd.ing. Eduard-Marius ȘTEFAN**

**Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Iulian RIPOȘAN**

### COMISIA DE DOCTORAT

<b>Președinte</b>	Prof.dr.ing. STAN Constantin Stelian	de la	Universitatea <i>Politehnica</i> din București
<b><u>Conducător de doctorat</u></b>	Prof.dr.ing. RIPOȘAN Iulian	de la	Universitatea <i>Politehnica</i> din București
<b>Referent</b>	Prof.dr.ing. CHIȘAMERA Mihai	de la	Universitatea <i>Politehnica</i> din București
<b>Referent</b>	Prof.dr.ing. CRIȘAN Aurel	de la	Universitatea <i>Transilvania</i> din Brașov
<b>Referent</b>	Conf.dr.ing. KISS Imre	de la	Universitatea <i>Politehnica</i> din Timișoara

**BUCUREȘTI**

**2022**



# CUPRINSUL

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL I. Studiul critic al datelor din literatura de specialitate	1
1.1. Locul și rolul inoculării în cadrul producției de piese turnate din fontă cenușie	1
1.1.1. Scurt istoric al procedurii turnării și al turnării fontei	1
1.1.2. Situația fabricării pieselor din fontă cenușie din punct de vedere al poziției în economie	1
1.1.3. Probleme actuale în domeniul industriei fontei și posibile soluții	2
1.1.4. Tipologii, proprietăți caracteristice și moduri de obținere ale fontelor cenușii	3
1.2. Procesarea în stare lichidă: Inocularea	6
1.2.1. Elemente de termodinamica solidificării fontelor	6
1.2.2. Inocularea fontelor	9
1.3. Concluzii. Obiectivul tezei. Direcțiile de cercetare și Programele experimentale propuse	10
CAPITOLUL II. Metodele, aparatura și condițiile experimentale de cercetare	10
2.1. Procesarea fontelor în stare lichidă	10
2.1.1. Agregate, materiale de încărcare și topirea încărcăturii metalice	10
2.1.2. Pregătirea topiturii în vederea realizării tratamentului cu inoculanți	10
2.1.3. Tratamentul fontei în stare lichidă	12
2.2. Turnarea fontei și analiza procesului de solidificare	12
2.2.1. Regimul termic și controlul temperaturilor specifice turnării (evacuare, inoculare, turnare)	12
2.2.2. Tipuri de probe, de forme pentru turnare și de analize. Metodica de realizare a analizelor	13
CAPITOLUL III. Prezentare sistematizată a programelor experimentale	16
3.1. Programe experimentale desfășurate	16
3.2. Modul de realizare a programelor experimentale propuse	16
3.2.1. Programul Experimental 1.	16
3.2.2. Programul Experimental 2.	17
3.2.3. Programul Experimental 3.	18
CAPITOLUL IV. Rezultate experimentale, analize și concluzii	20
4.1. Studiul efectului produs, prin adaosul suplimentar al La în inoculantul comercial FeSiCaAl, asupra eficienței inoculării în fonta cenușie hipoeutectice cu potențial mediu de germinare a grafitului [Programul Experimental I]	20
4.1.1. Elaborarea șarjelor, tipuri de probe și de analize	20
4.1.2. Caracteristicile fizice ale probelor turnate	20
4.1.3. Compoziția chimică a fontelor elaborate și parametri de control ai structurii	20
4.1.4. Analiza termică a curbelor de răcire	21
4.1.5. Tendința de albire	25
4.1.6. Analiza structurală	26
4.1.7. Duritatea Brinell	29
4.2. Cercetări privind modificarea produsă asupra procesului de solidificare al fontelor cenușii hipoeutectice, de către inoculanții ce conțin La în asociere cu diferite alte elemente active (Ba, Zr, Ti), [Programul experimental II]	30
4.2.1. Parametrii programului experimental	30
4.2.2. Caracteristicile fizice ale probelor turnate	30
4.2.3. Compoziția chimică a fontelor elaborate și parametri de control	30
4.2.4. Consumul real de inoculant	31
4.2.5. Analiza termică a curbelor de răcire	31
4.2.6. Analiza structurală metalografică	34
4.2.7. Analiza proprietăților mecanice: duritatea Brinell	36
4.2.8. Analiza performanței obținute, conform diferitelor tipuri de analize realizate	36
4.3. Cercetări aprofundate, prin metoda SEM-EDAX, asupra modului de germinare a grafitului și solidificare a fontelor cenușii hipoeutectice suprainoculate, în cazul utilizării diferitelor sisteme de inoculanți, cu și fără La, în vederea evidențierii acțiunii La în timpul formării structurii de solidificare [Program Experimental III]	38
4.3.1. Elaborarea șarjelor, tipuri de probe și de analize	38
4.3.2. Caracteristicile fizice ale probelor turnate	38
4.3.3. Compoziția chimică a fontelor elaborate și parametri de control	38
4.3.4. Caracteristicile programului experimental prin prisma inoculantului adăugat	39
4.3.5. Analiza structurală SEM - EDAX	39
CAPITOLUL V. Concluzii generale, contribuții personale și direcții ulterioare de cercetare	50
5.1. Concluzii generale	50
5.1.1. Programul Experimental I	50
5.1.2. Programul Experimental II	51
5.1.3. Programul Experimental III	52
5.2. Contribuții personale	53
5.3. Direcții ulterioare de cercetare	55
CAPITOLUL VI. Diseminarea rezultatelor cercetărilor	56
BIBLIOGRAFIA	59



## INTRODUCERE

Fonta fiind considerată a fi un material metalic compozit neartificial (natural)[14], este caracterizată printr-o sensibilitate ridicată la condițiile de producere prin turnare (elaborare a încărcăturii, procesare și turnare în forme) a acesteia, ceea ce face ca procesul de dirijare a formării structurii, direct prin turnare, precum și obținerea proprietăților cerute pieselor turnate să fie foarte dificile. În scopul cunoașterii și dirijării fenomenelor ce au loc la inocularea fontelor – procedură prin care se îmbunătățește structura și proprietățile fontei, prin introducerea în fonta de bază a unor elemente ce au rol de dirijare a procesului de solidificare a pieselor turnate – au fost realizate, în cadrul Departamentului de Procesarea Materialelor Metalice și Ecometalurgie o serie de cercetări împreună cu ELKEM, un important producător[20] de soluții pentru producerea materialelor avansate. Pornind de la acestea, prin structura sa și prin programele de cercetare realizate lucrarea de față a avut ca deziderat obținerea unor noi informații privitoare la efectul utilizării (în sistemele inoculante clasice, precum și în unele noi, create experimental) elementului activ La - introdus ca adaos în sistemele inoculante - pentru tratamentul fontelor experimentale, precum și înțelegerea mai aprofundată a mecanismului de germinare a grafitului în fontele cenușii cu grafit lamelar.

**Cuvinte cheie:** fonta cenușie cu grafit lamelar, inoculare, inoculare în formă, inoculare în oală, La, sisteme de inoculanți, analiza termică, tendința de albire, duritate, analiza SEM, modulul de răcire, carburi, grafit, germinare,

## CAPITOLUL I. Studiul critic al datelor din literatura de specialitate

### 1.1. Locul și rolul inoculării în cadrul producției de piese turnate din fontă cenușie

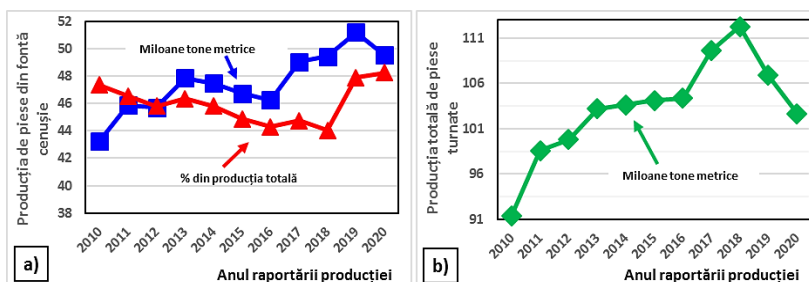
#### 1.1.1. Scurt istoric al procedurii turnării și al turnării fontei

Pentru început, existența pieselor din materiale feroase s-a întemeiat pe descoperirea posibilității tehnologice a obținerii unor produse prin procedura turnării. Din punct de vedere istoric cel mai vechi obiect produs prin turnare, cunoscut astăzi, datează aproximativ din perioada 3200 î.H., fiind o broască turnată din cupru.[22] Un dezavantaj major al acestei proceduri ar fi ca – datorită proprietăților materialului folosit și al condițiilor de turnare și solidificare – să existe posibilitatea de a nu obține direct din turnare proprietățile dorite.[23,24]

#### 1.1.2. Situația fabricării pieselor din fontă cenușie din punct de vedere al poziției în economie

##### 1.1.2.1. Producția mondială de piese turnate

Din punct de vedere economic importanța pieselor turnate produse din fontă poate fi apreciată cunoscând faptul că: a) în anul 2015 producția mondială de fontă (ca materie primă, incluzând fonta de primă fuziune și cea reciclată) a fost de 1180 milioane de tone, din care China a produs 710 milioane de tone (~60% din total); și respectiv b) în anul 2017, datorită prețului redus și al abundenței



**Fig. 1.2** Evoluția producției raportate a pieselor turnate din fontă cenușie cu grafit lamelar a) în contextul producției globale de piese turnate b).

sale, exista (în medie) în lume, în uz, o cantitate de 2200 kg de fontă "per capita", iar în țările dezvoltate această cantitate ajunge la ~7000÷14000 kg "per capita".[28] În același timp, cantitatea de fontă brută și oțel brut, produsă în anul 2019 a fost de  $\sim 3 \times 10^9$  tone

metrice[29] (obținute din peste  $\sim 2.5 \times 10^9$  tone metrice[30] de minereu de fier + peste  $5 \times 10^8$  tone metrice de deșeuri feroase).

Luând în considerare cantitatea de piese turnate produsă la nivel mondial și raportându-o la piesele produse din diverse tipuri de material, situația – publicată în decembrie 2021, ce se referă la producția anului 2020 – arată faptul că pe primul loc se situează piesele turnate din fontă cenușie cu aproape 49% din producția totală, urmate de cele din fontă cu grafit nodular (23.25%).[31]

Din *Fig. 1.2.a,b* se observă faptul că trendul pozitiv al producției mondiale de piese realizate prin turnare – din ultimii 10 ani – este susținut și de către nivelul ridicat al producției de piese turnate din fontă cenușie. Acest aspect este marcat cu precădere în ultimii 3 ani (2018-2020) – perioadă în care producția mondială de piese turnate a scăzut – când producția de fontă cenușie, raportată la cantitatea globală de produse turnate, a crescut.

### 1.1.2.2. Producția de piese turnate în România

În România, conform WFO Global Foundry Report din 2020[32] (pentru anul 2019), existau 80 turnătorii active, care produceau piese de diverse dimensiuni. Conform datelor statistice [31], modificările structurale ale producției de materiale metalice constau în: o poziție dominantă a domeniului pieselor produse din materiale neferoase (70.3% aluminiu) în timp ce producția pieselor din aliaje de fier descrește fiind situată la valori apropiate  $\sim 23.5\%$ , din care 17.6 % fontă cenușie, 4.1% oțel și 1.75% fontă cu grafit nodular.

### 1.1.3. Probleme actuale în domeniul industriei fontei și posibile soluții

D.M. Ștefănescu dedică o amplă lucrare acestei situații[33], problematice pentru industria turnătoriei de fontă, în care sintetizează posibile cauze care generează starea de fapt prezentă.

#### 1.1.3.1. Problematika deplasării spre utilizarea altor materiale pentru fabricarea pieselor

Datorită dezvoltării noilor domenii avansate de utilizare a materialelor – al electronicii, calculatoarelor, opticii, vehicule spațiale, etc– și a finanțărilor realizate în cercetarea acestora, care au avut ca rezultat descoperiri tehnologice și un salt tehnologic deosebit, și alte materiale au intrat în câmpul de activitate al pieselor produse prin metodele metalurgice tradițional feroase, existând chiar un fenomen de mutație a producției de piese, din domeniul feroaselor (fontelor) în acela al neferoaselor. Probleme apar atunci când deciziile de a adopta o soluție sau alta nu se bazează pe concluzii suficient analizate și înțelese ci pe obținerea a diverse avantaje. De aceea este necesar să se realizeze o cercetare și cunoaștere profundă a materialelor dar și o verificare prin comparare detaliată, a diferitelor materiale existente.[34]

#### 1.1.3.2. Specificul și consecințele generalizării modului de elaborare a încărcăturii în CEI

##### A. Avantajele CEI

Generațiile noi de cuptoare cu căptușeală acidă și frecvență medie au revoluționat turnătoriile de fontă prin: a) viteza mare de topire, ce a condus la o creștere producției astfel încât se pot utiliza cuptoare de capacitate mai mici pentru obținerea unei producții similare; b) posibilitatea topirii încărcăturii fără utilizarea călcâiului de aliaj pretopit; c) regim scurtat de operare a cuptorului; d) capacitatea de agitare a băii metalice în limite acceptabile; e) creșterea calității fontei obținute în cuptoarele de capacitate mai mari, datorită oxidării reduse a aliajului.[46,48,49]

##### B. Efecte asupra compoziției chimice a topiturii

Performanța crescută a acestor cuptoare a avut ca efect creșterea producției de fontă cenușie topită (cu grafit lamelar) cu un conținut scăzut de sulf ( $<0.03\%S$ ) și valori reduse ale aluminiului rezidual ( $<0.003\%Al$ ) și cu posibilitatea realizării unor valori ridicate ale supraîncălzirii ( $>1500^\circ C$ ), care sunt caracterizate printr-o valoare mărită a temperaturii de subrăcire eutectică - la solidificare – și care, în consecință, produc o tendință de albire mărită [prin formarea carburilor] și o mare sensibilitate a apariției morfologiilor de grafit de subrăcire.[47]

#### 1.1.3.3. Limite ale cunoașterii științifice & ale tehnologiei în industria de turnătorie

Fonta, probabil cel mai complex aliaj, include în compoziția chimică a sa foarte multe elemente (peste 30), chiar mai multe decât super aliajele (15 elemente). Sunt cunoscute efectele

multora dintre aceste elemente asupra proprietăților și microstructurii fontelor, însă al altora rămân încă nedescoperite, și este nevoie să fie studiate. [33,49] În industria turnătoriei apar dificultăți ce au ca origine diverse surse: a) complexitatea ridicată a procesului de producție ce conduce la un preț final mare de producere a unor materii prime, b) efectul negativ asupra mediului avut de tehnologia de producere a pieselor turnate și reglementările de mediu introduse de instituțiile de control al mediului, c) multitudinea de domenii în care aceste materii prime – deja de nivel strategic – sunt utilizate, d) raportul cerere-ofertă (ce determină o adevărată competiție în vederea obținerii acestora) dar și e) jocul economic al marilor puteri financiare.[33]

#### 1.1.3.4. Utilizarea La (PR) în producerea pieselor din aliaje feroase (fonte și oțel)

În metalurgie introducerea utilizării La (PR) s-a produs târziu, prin avansul științific în domeniul introducerii diferitelor elemente în scopul îmbunătățirii calității pieselor feroase turnate, cunoștințe nedivulgate de către industria de turnătorie până la începutul sec. XX[55]. Conform Kanetkar et. al, și altor cercetători, utilizarea PR a evoluat cel mai mult în domeniul oțelului și al fontelor cu grafit nodular[64,65]. Apariția, în China, unei monografii pe tema utilizării PR în fonte indică eforturile susținute realizate în direcția fructificării maxime (fiind celebru dictonul președintelui chinez Xiaoping: "While the Middle East has oil, China dominates rare earths"[66]) a imenselor depozite de PR pe care aceasta le deține.[67] În ceea ce privește fontele cu grafit lamelar, studiile asupra utilizării PR în tratamentul fontelor cenușii în stare lichidă sunt de dată mai recentă, acestor eforturi alăturându-se și colectivul de turnătorie din cadrul Fac. SIM-UPB, începând cu anii 1998, prin colaborări - cu producătorul norvegian, recunoscut la nivel global, ELKEM - în cadrul a numeroase proiecte de cercetare concretizate în lucrările publicate.[68-75]

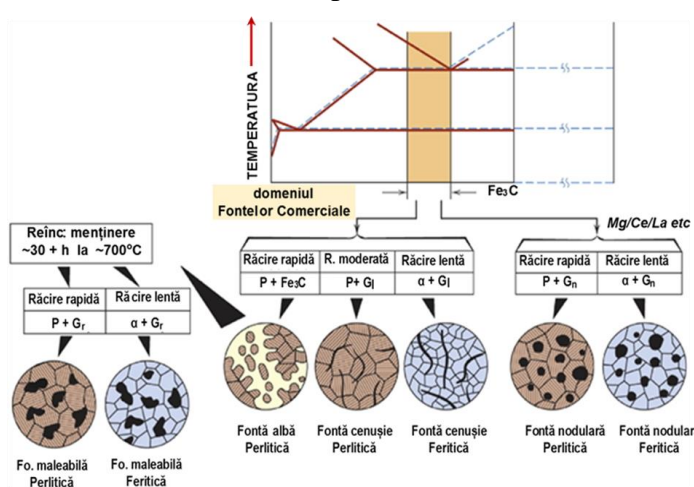
#### 1.1.3.5. Problematika obținerii și utilizării PR (La)

Proprietățile speciale ale PR au făcut ca acestea să fie utilizate într-un mare număr de ramuri ale industriei[77], acest lucru influențând evoluția producției PR în moduri neașteptate, pentru turnătoriile de fontă. Creșterea cererii de PR, combinate cu evoluțiile politice globale, au produs un deficit major pe piața globală astfel încât prețurile au suferit majorări semnificative. În același timp, reglementările introduse de legislația mediului în țările avansate economic, le-au determinat să externalizeze producerea de PR în regiuni cu reglementări mai relaxate. Pentru perioada următoare situația resurselor de PR, se anunță a fi și mai grea, datorită faptului că prețurile lor au crescut[84] iar majoritatea companiilor din domeniul furnizării PR[85], raportează existența unor stocuri scăzute (între 5-14.25%) de materii prime.

### 1.1.4. Tipologii, proprietăți caracteristice și moduri de obținere ale fontelor cenușii

#### 1.1.4.1. Tipologii ale fontelor cenușii

Cel mai uzitat criteriu, pentru clasificarea fontelor, este acela al compoziției chimice, și anume prezența



**Fig. 1.10.** Tipologii specifice fontelor în corelație cu caracteristicile principale de clasificare a acestora: compoziția chimică, viteze de răcire și microstructurile formate.[87]

carbonului în structură.[23] Al doilea criteriu de clasificare îl constituie morfologia pe care grafitul în stare liberă o adoptă în timpul procesului de solidificare – formă care poate fi lamelară, compactă/vermiculară sau nodulară –, sub acest aspect fontele fiind, în general, clasificate corespunzător tipului de grafit format (fontă cu grafit lamelar, compact/vermicular și respectiv nodular).[86]

În Fig. 1.10 [87] sunt reprezentate tipurile generale de fonte și legătura dintre compoziție, structură și influența exercitată de temperatură, prin intermediul vitezelor de răcire și al tratamentelor termice.

#### 1.1.4.2. Caracteristici specifice fontelor cenușii

Pe baza experienței științifice metalurgice, studiilor statistice dar și a analizei literaturii de specialitate pot fi prezentate *valori tipice* ale caracteristicilor diverselor tipuri de metale, acestea putând fi (pe această bază) grupate în funcție de similitudinile metalurgice și fizice. În general însă – potrivit Total Media™ [90] și asociației AFS[91] – aceste *valori tipice* sunt estimative și pot utilizate în efectuarea de calcule ce oferă rezultate aproximative, iar nu valori exacte, categorice. În același timp proprietățile determinate obținute sunt specifice, acestea putând caracteriza numai materiale care sunt analizate în același condiții, pe același tipuri de epruvete sau (dacă se folosesc alte tipuri de epruvete) pe epruvete pentru care s-a certificat faptul că sunt compatibile. În plus se va ține cont de faptul că o valoare ridicată a unei proprietăți, pentru un anumit tip de fontă (utilizată în anumite condiții), nu implică o calitate superioară față de un alt tip de fontă (utilizată în alte condiții, specifice).[93]

##### A. Din punct de vedere al compoziției chimice

În ceea ce privește influența compoziției chimice asupra procesului de solidificare, cea mai importantă influență o are cantitatea de C din fonta lichidă, însă comportamentul fontelor la solidificare poate fi modificat major și de elementele însoțitoare. Efectul elementelor din compoziția fontei este dependent de puterea și sensul acestora de manifestare (în direcție pozitivă sau negativă, din punct de vedere al caracteristicii analizate), care sunt specifice fiecărui element. Astfel și situarea fontei pe diagrama de solidificare - semnalată prin carbonul echivalent - în raport cu punctul eutectic, este influențată.[86]

##### B. Din punct de vedere al morfologiei grafitului și al masei metalice de bază

Un alt tip de influență asupra proprietăților fontelor (rezistența la tracțiune, de exemplu), cea exercitată de diferențele morfologiei de grafit formate în fontă și de constituția masei metalice de bază sub influența compoziției chimice și de viteza la care se realizează procesul de solidificare.

##### C. Din punctul de vedere al proceselor de formare a carburilor

Din punctul de vedere al evitării procesului de formare al carbonului legat, în secțiunile critice ale pieselor turnate - în condițiile în care fonta se încadrează în marca dorită și se dorește obținerea unor anumite rezistențe la tracțiune - este necesar ca valoarea raportului dintre lățimea maximă a albirii determinată înaintea inoculării și respectiv lățimea maximă a albirii determinată după inoculare să se încadreze într-un anumit domeniu de valori.[86]

##### D. Din punct de vedere al proprietăților determinate și al tipului de epruvetă analizat

În mod tradițional proprietatea utilizată pentru caracterizarea fontelor a fost rezistența la rupere,[95] însă ulterior s-au adăugat diverse alte proprietăți pentru a facilita o încadrare mai rapidă într-o anumită marcă și chiar pentru a distinge și descrie mai precis proprietățile pieselor livrate către beneficiar [86]. În ceea ce privește fontele cenușii printre cele mai importante și caracteristice proprietăți se numără capacitatea de amortizare a vibrațiilor, comparativ cu alte materiale, acestea deținând capacitatea cea mai bună [96], ceea ce le recomandă pentru utilizarea în producerea batiurilor, a plăcilor de sprijin a fundațiilor și altor componente ce necesită acest tip de proprietate.

#### 1.1.4.3. Modul de producere a pieselor turnate din fontă cenușie

Fonta poate fi socotită ca unul dintre materialele cu cea mai mare susceptibilitate la acțiunea fenomenelor ce au loc în cursul elaborării, turnării și solidificării acesteia. Acestea sunt motivele care face indispensabilă cunoașterea și dobândirea capacității de control asupra factorilor tehnologici care influențează obținerea unei anumite structuri, ce produce proprietățile finale ale piesei turnate.[23]

##### A. Elementele tehnologice care modifică structura și proprietățile pieselor turnate

###### a. Efectele compoziției chimice asupra fontei turnate

Piesele turnate din fontele industriale au în compoziția chimică un mare număr de elemente[33,49] care sunt clasificate în câteva grupe importante: 1) elemente care fac parte din compoziția chimică de bază (C, Si, Mn, P și S); 2) gazele, (O, N, H); 3) elementele însoțitoare (Cr, Ti, Al, Pb, Bi, Sn, As, etc.) și respectiv 4) elementele de aliere (Ni, Cr, Cu, Al, Mo, etc).



Rezultatul acțiunii exercitate de aceste elemente asupra fontei, se manifestă asupra carbonului din fonta aflată în procesul de solidificare, astfel încât acesta va fi constrâns să solidifice sub formă liberă sau legată (cementită), în acest sens elementele fiind grafitizante sau antigrafitizante.[98,99]

**b. Efectele produse prin intervenția asupra regimului termic la solidificare. Viteze de răcire**

Regimul termic la solidificarea topiturii este determinat în principal de viteza de transmitere a căldurii (în ambele direcții: pierdere sau acumulare în topitură), aceasta fiind dependentă de un complex de factori, care se referă atât la construcția piesei (grosime de perete, configurație geometrică, etc), la forma în care are loc turnarea (în ce privește proprietățile termofizice ale formei de turnare), cât și la caracteristicile și parametrii tehnologiei de turnare. [102]

*b.1. Construcția pieselor turnate*

*Construcția pieselor turnate* influențează în mare măsură viteza de răcire, printr-un complex de factori, condițiile de răcire – ținând seamă de faptul că în mod obținut piesele au configurație complexă, cu grosimi de perete variabile și geometrii diferite – fiind mai riguros exprimate prin intermediul modulului de răcire (Z) sau al grosimii echivalente ( $R_e$ ), definite prin raportul între volumul piesei (V) și suprafața acesteia (F) [102]:

$$Z = R_e = V/F \quad (1.1)$$

- unde:  $R_e$  – grosimea convențională (echivalentă), [cm]; F – suprafața totală de răcire a piesei, [cm<sup>2</sup>]; iar V – volumul piesei, [cm<sup>3</sup>].

*b.2. Caracteristicile termofizice ale formei de turnare*

*Caracteristicile termofizice ale formei de turnare*, influențează într-o măsură ridicată capacitatea de transmitere a căldurii în perioada procesului de solidificare a fontei prin intermediul conductibilității termice ( $\lambda$ ), difuzivității termice ( $a$ ) și al căldurii specifice ( $c_p$ ). În mod obișnuit este utilizat coeficientul de acumulare de căldură ( $b_f$ ) redat prin relația[102]:

$$b_f = \sqrt{\lambda \times c_p \times d}, \quad [J/m^2 h^{0.5} K] \quad (1.4)$$

- unde:  $\lambda$  – conductivitatea termică a formei în W/mK;  $c_p$  – căldura specifică, în J/kgK; d – densitate relativă, în kg/m<sup>3</sup>.

*b.3. Influența temperaturii și vitezei de turnare*

Evidențierea influenței temperaturii de turnare asupra vitezei de răcire este dificilă – ținând seama și de faptul că în procesul de solidificare intervine și efectul produs anterior asupra fontei prin creșterea temperaturii de supraîncălzire, care este mai complicat de controlat – astfel că datele din literatura de specialitate sunt contradictorii în această privință. [102] Menținerea fontei în stare lichidă, până la turnare, are o influență însă aceasta este limitată și, de aceea, pe această cale se influențează mai puțin rezultatele obținute. Creșterea temperaturii de turnare are ca efect micșorarea vitezei de răcire.

**B. Modalități de obținere a pieselor din fontă**

Ținând seama de aspectele menționate în legătură cu influențele factorilor tehnologici asupra pieselor turnate din fontă, modurile de obținere a pieselor turnate a fost și continuă să fie variate, fiecare turnătorie în funcție de condițiile locale încercând să adopte tehnologia conformă acestora.

**a. Din turnare (compoziție chimică și proces tehnologic verificat ca eficient)**

În trecut (~ 1920 d.H.) exista și practica în care, imediat după topire, la ieșirea fontei topite din furnal se turnau piesele dorite, însă nu a fost o practică general utilizată datorită dificultății și nesiguranței în obținerea fontei de tipul dorit precum și a greutății de a obține fluiditatea necesară obținerii unei piese turnate fără defecte de turnare.[103] Cea mai uzitată procedură a devenit cea a retopirii fontei de primă fuziune și utilizarea fontei sintetice.[104] Însă prin această metodă nu pot fi obținute piese cu caracteristici de performanță avansate.

**b. Procedee tehnologice pentru obținerea unor proprietăți specifice**

Având în vedere cele menționate la pct. a au fost căutate, și descoperite de-a lungul timpului, practici care să permită obținerea unor îmbunătățiri a performanțelor. Operații suplimentare au fost aplicate cunoscându-se faptul că proprietățile pieselor turnate pot fi modificate prin intermediul: vitezelor de răcire; tratamentelor termice realizate după turnarea pieselor; sau prin intervenția realizată – asupra fontei lichide – cu diverse elemente chimice active, introduse în cantități mici în

fonta topită. Recent, au început să fie realizate și studii în vederea realizării de piese turnate din fontă în stare semisolidă[105] (sub presiune și la temperaturi joase).

*b.1. viteze de răcire mărite/micșorate în timpul procesului de răcire*

Utilizarea unor forme de turnare realizate din materiale cu coeficienți termici care să asigure obținerea proprietăților dorite, precum și a unor elemente care așezate în diverse puncte critice să producă modificări ale parametrilor termici de solidificare.[107-109]

*b.2. tratamente termice ulterioare solidificării pieselor*

Deoarece, după turnare, uneori piesele din fontă nu îndeplinesc cerințele (proprietăților mecanice, tehnologice, etc.) la exploatare cât și cele privind prelucrabilitatea acestea se pot supune unor operații de tratament termic. Acestea pot fi de mai multe tipuri: normalizări, căliri, recoaceri de grafitizare, recoaceri de globulizare, tratamente termochimice, etc.[102]

*b.3. procesare în stare lichidă a fontei*

Unele din procedurile cele mai facile în vederea tratării fontei în stare lichidă sunt: a) de natură termică (supraîncălzirea și menținerea acesteia în agregatul de elaborare); b) de natură mecanică (prin vibrarea topiturii de fontă, tratarea cu ultrasunete sau prin barbotare) sau c) de natură a modifica procesele ce au loc la solidificare acționând prin intermediul compoziției chimice prin: vidarea fontei lichide, introducerea în baia metalică - în diverse cantități și modalități - a unor adaosuri de elemente (în cantități mici) care au o capacitate de a realiza transformări majore în modul de realizare a procesului de solidificare a fontei (operație denumită inoculare sau modificare).[23,46,102]

### C. Proces tehnologic de obținere a pieselor din fontă

Piesele din fontă cenușie pot fi produse printr-o varietate de tehnologii, însă (privite în general) procesul tehnologic esențial în vederea obținerii acestora include topirea încărcăturii, realizarea compoziției dorite (conținutul de C, Si, Mn etc), tratamentul topiturii metalice – fluxurile (pentru rafinarea topiturii) sau modificarea (nodulizantă și/sau inoculantă) –, realizarea modelului, a formei și a rețelei de alimentare și, în final, turnarea.[110,111]

## **1.2. Procesarea în stare lichidă: Inocularea**

Toate operațiile ce participă la obținerea pieselor turnate sunt importante, dar, fără cunoașterea și respectarea modului de comportare a topiturii în timpul procesului de solidificare nu se pot obține caracteristicile dorite din punct de vedere al calității materialului. Odată cunoscute procesele ce au loc în timpul solidificării ele pot servi turnătorilor astfel încât cu ajutorul cunoștințelor dobândite – dintre care cele privind modificarea fontelor ocupă un rol foarte important în turnătorii – să se realizeze ajustarea procesului tehnologic în vederea obținerii calităților dorite pentru piesele turnate din fontă.

### **1.2.1. Elemente de termodinamica solidificării fontelor**

Starea de echilibru este atinsă dacă energia liberă *Gibbs* este minimă. Deși în sistemele reale, de fapt, nu există condiții de echilibru, totuși – prin utilizarea prezumției prezenței unui echilibru termodinamic local – se permite determinarea compoziției în stare lichidă și solidă a aliajelor metalice utilizând diagramele de echilibru ale fazelor.[27]

#### **Subrăcirea**

Generatorul oricărei transformări de fază care include solidificarea – proces invers al topirii, de transformare din stare lichidă în stare solidă - este variația energiei libere. Energia liberă a oricărei faze este o funcție, care este dependentă de presiune, temperatură și compoziție. Starea de echilibru este atinsă atunci când energia liberă Gibbs este (devine) minimă, ceea ce face ca (pentru un sistem multifazic) o condiție pentru realizarea echilibrului să fie aceea ca potențialul chimic al fiecărui component să fie același în toate fazele. La această temperatură nu mai pot apare transformări (topire la acumularea de căldură sau solidificare la cedarea căldurii), aceasta fiind temperatura de echilibru. Termodinamica nu poate contribui la obținerea clarificărilor suplimentare în legătură cu natura subrăcirii. Însă este foarte important faptul că prin termodinamică se poate releva legătura care există între producerea procesului de solidificare și condiționarea realizării acestui proces de existența subrăcirii.[27]

### 1.2.1.1. Termodinamica de formare a compușilor pe baza componentelor situați în stări standard

Din datele prezente în literatura analizată[46,72,114,115] se apreciază că se constată poziționări diametral opuse ale metalelor - dacă ne raportăm la entalpia standard ( $\Delta H^{\circ}_{298}$ ) sau energia liberă ( $\Delta G^{\circ}_{1723}$ ) a formării compusului la temperaturi ridicate – valorile  $\Delta G^{\circ}_{1723}$  fiind scăzute pentru toate cele 4 tipuri de compuși (oxizi, sulfuri, nitruri și carburi).

Clasificarea elementelor conform entalpiei standard ( $\Delta H^{\circ}_{298}$ ) de formare a oxizilor, sulfurilor și nitrurilor semnalează o situație a La în zona optimă a grupării, cu La în fruntea acestora, ca fiind unul dintre elementele cele mai reactive. Și în cazul ordonării ce are ca referință energia liberă ( $\Delta G^{\circ}_{1723}$ ), La se poziționează pe primele locuri, în ceea ce privește afinitatea formării sulfurilor și nitrurilor.[72,114] În ceea ce privește potențialul de formare a oxizilor, La se poziționează în fruntea elementelor formatoare de compuși, iar față de potențialul de formare a carburilor se situează la un nivel mediu de formare a acestor tipuri de compuși. La o privire de ansamblu și entalpia standard și energia liberă necesare pentru formarea compușilor descresc începând de la oxizi la sulfuri, nitruri și apoi carburi.[114]

### 1.2.1.2. Efectul temperaturii asupra capacității termodinamice de formare a compușilor

Măsura reală a afinității elementelor metalice pentru nemetale (ca O,S,N,C), este redată prin valoarea cu care se reduce capacitatea termodinamică a unui sistem la trecerea dintr-o stare (de referință) în altă stare, de echilibru. O valoare a lui  $\Delta G^{\circ}$  mai ridicată (în valoare negativă), face ca apetența unui metal față de un nemetal (O, S, N, C) să crească, proporțional. S-a observat[67,116] că, la o creștere a temperaturii se produce o creștere a  $\Delta G^{\circ}_T$  și a capacității de formare de carburi (CO și CS).

### 1.2.1.3. Componentii dizolvați și termodinamica formării compușilor lor din starea lichidă

Analizând[72,114,117] valorile energiei libere ( $\Delta G^{\circ}_{1723}$ ) capabile să dezvolte și să formeze compuși din componenți (liberi sau dizolvați în topitură) se pot spune următoarele: a) pentru compușii formați din componenți dizolvați în lichid energia liberă de formare este redusă în mod considerabil, comparativ modul de obținere din componenți liberi, probabil datorită energiei necesare pentru dizolvarea componenților în lichid, astfel, stabilitatea lor (fața de compușii puri) în soluție este mai scăzută; b) pentru formarea (pe baza componenților dispersați în topitură) compușilor, se păstrează ordonarea elementelor active – conform energiei libere ( $\Delta G^{\circ}_{1723}$ ) – cu puține abateri, în tendința analogă celei existente la formarea compușilor pe baza componenților liberi prezenți în lichid în condiții standard; c) limitele domeniilor de temperaturi la care pot avea loc formările de compuși sunt mai restrânse pentru formarea oxizilor și carburilor, comparativ cu cele ale sulfurilor și nitrurilor; c) conform datelor curente ale energiei libere la formarea de sulfuri și carburi din elementele dizolvate, se poate estima o tendință de micșorare a energiei libere în ordinea: oxizi → sulfuri → nitruri → carburi.

### 1.2.1.4. Compușii complecși și termodinamica formării acestora

Capacitatea de formare a compușilor complecși în fonta topită este importantă, în special, prin prisma compatibilității ridicate a structurii lor cristalografice – majoritatea lor încadrându-se în sistemul cristalografic hexagonal – cu cea a structurii rețelei cristalografice a grafitului (hexagonale).[114] Proporția de compuși complecși ce se pot forma este dependentă de numeroși factori[72]: a) de îndepărtarea oxigenului din lichid, pe timpul procesării acestuia; b) de forța de reacție a elementelor componente în raport cu oxigenul; c) de compoziția chimică de bază a aliajului elaborat, procesat și turnat; d) de tipul de materiale refractare folosite la construirea agregatului; e) de particularitățile oalelor și ale formelor de turnare; f) de perioada de procesare și solidificare a aliajului, etc.

În ceea ce privește germinarea grafitului, un interes deosebit poate fi acordat compușilor complecși – în mod deosebit silicaților – formați pe suprafața microincluziunilor primare (oxizi, sulfuri) sub forma

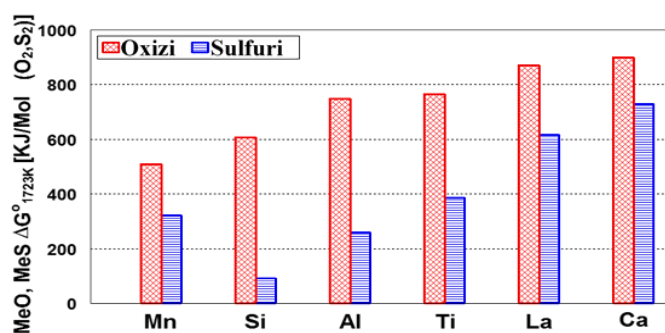


Fig. 1.33 Energia liberă Gibbs ( $\Delta G^{\circ 1723}$ ) și capacitatea de formare a oxizilor și sulfurilor a elementelor (Mn, Si, Al, Ti, La, Ca) [75]

straturilor cu dimensiuni foarte mici, facilitatori ai precipitării grafitului în timpul solidificării.[114] În Fig. 1.33.[75], se prezintă o ordonare, a elementelor utilizate în turnătorii la tratarea fontelor, care relevă capacitățile foarte ridicate ale elementelor Ca, La, Ti, Al – comparativ cu cele ale Mn și Si – de a forma oxizi și sulfuri, ceea ce le recomandă pentru utilizarea acestora în procesul de tratare și turnare a fontei în scopul controlului formării compușilor ce se pot constitui în suporti pentru germinarea grafitului.

### 1.2.1.5. Formarea grafitului și a altor constituenți din fonta cenușie

Structura finală a pieselor turnate, obținută la solidificare, este un rezultat al unui proces de creare unor germeni stabili de incluziuni solide în lichid (prin germinare) urmat de un proces de creștere a acestora. Prin germinarea și creșterea incluziunilor se determină morfologia și gradul de finisare al microstructurii piesei turnate, precum și fazele pe care aceasta le conține.

#### A. Germinarea

Tipurile de germeni care se formează în topitură, în procesul de solidificare a acesteia, au fost clasificate astfel încât se consideră că incluziunile formate sunt rezultatul germinării omogene sau/și germinării eterogene.

##### a. Germinarea omogenă

La depășirea temperaturii de echilibru a transformărilor, fluctuații importante de densitate, de configurații atomice sau de conținut de căldură, etc., apar în lichid. Acestea fac posibilă formarea de particule minuscule de solid cristalin (cu ordine pe distanță lungă) numite embrioni.[27]

##### b. Germinarea heterogenă

Solidificarea poate fi indusă și de către corpusculii preexistenți ai unor cristale sau de către pelicule de oxizi, de către pereții formelor sau de către elemente chimice adăugate în acest scop. Modul de germinare de acest tip, în care creșterea cristalului se realizează pe suporti "străini" față de aliajul topit, este denumit germinare eterogenă. Mecanismele specifice germinării omogene sunt diferite față de cele eterogene.[123] Germinarea heterogenă este puternic dependentă de energia de interfață a germenului solidificat/metalului solidificat. Valoarea acestei energii depinde de structura cristalină a celor două faze.

##### c. Condiții pentru germinarea grafitului

Conform teoriilor de nucleere heterogenă din domeniul solidificării, germenii trebuie să îndeplinească condiții specifice, pentru a acționa ca suporti pentru realizarea germinării, precum:

- substratul trebuie să fie: a) solid, în topitură, b) punctul său de topire să fie mai mare decât cel al topiturii și c) este necesar să nu se dizolve în topitură;
- între suportul de nucleere și topitura metalică trebuie: a) să existe un unghi de contact scăzut sau/și b) între lichid și suport să existe o energie de suprafață de valori înalte (să satisfacă necesarul de energie la interfața incluziune-suport/grafit);
- substratul de germinare trebuie să aibă o suprafață mare de contact cu topitura;
- să existe o similaritate cât mai ridicată între rețeaua cristalină a substratului și rețeaua cristalină a fazei solide (rezultate după solidificarea atomilor atașați la substrat);
- incluziunea-suport să aibă capacitatea de a realiza germinarea la subrăcirii cât mai reduse.

#### B. Procesul de creștere a incluziunilor nemetalice

Din momentul în care distribuția dezoxidanților nu mai permite creșterea în saturație, necesară pentru procesul de nucleere, procesul de germinare a fazelor oxidice din topitură încetează. Ulterior, mecanismul procesului de precipitare a produșilor de dezoxidare se preia de către nucleii deja formați, care se vor dezvolta mai departe.[121]



### 1.2.2. Inocularea fontelor

Inocularea – actualmente, considerată metodă uzuală - este utilizată pentru tratarea încărcăturii în stare lichidă, în cazul tuturor fontelor comerciale (fonte cenușii, compacte și nodulare), în timp ce modificarea compactizantă este esențială pentru producerea fontei cu grafit compact (de nivel intermediar al compactității], și al fontei cu grafit nodular (de compactitate maximă). Inocularea reprezintă procesul de dirijare a structurii și caracteristicilor aliajelor elaborate și turnate realizat prin intermediul reducerii gradului de subrăcire și al măririi numărului de incluziuni (destinate a fi suportți) pentru realizarea procesului de grafitizare, pe parcursul realizării solidificării topiturii. Inoculantul reprezintă materialul (sau aliajul) adăugat în topitură în scopul activării procesului de realizare a fazei dorite a fi obținute, pentru a declanșa și controla nucleerea grafitului pe parcursul solidificării topiturii. [130,131]

#### 1.2.2.1. Fontele cenușii și inocularea

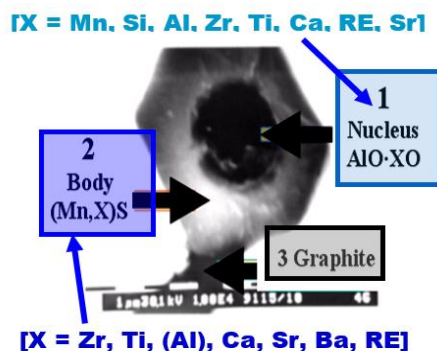
Efectele rezultate în urma aplicării tratamentului inoculant se manifestă asupra [23,46,102,130]: **1) grafitului**, având ca urmare modificarea: a) numărului de centrii de germinare; b) formei grafitului; c) distribuției grafitului; d) măririi particulelor de grafit; **2)** (evitarea apariției) **defectelor**: a) bule de gaz (hidrogen, azot); b) lamele de grafit necompacte; c) formarea de microretasuri; d) formarea de carburi intercelulare; e) formarea steaditei; f) formarea grafitului de subrăcire; g) formarea grafitului de tip C. În plus prin inoculare se mai poate realiza, în diferite limite, controlul: a) formării austenitei; b) formării celulelor eutectice precum și c) formării masei metalice de bază.

Pentru condițiile specifice existente în cazul diferitelor tipuri de forme utilizate în turnătorii caracteristicile **structurale** ale **fontei în stare lichidă** sunt esențiale și acestea constrâng fonta să parcurgă un anumit tip de model de solidificare. Starea încărcăturii evoluează, imediat după topirea acesteia, de la o stare **1)** de lichid coloidal, **2)** printr-o soluție cvasi-omogenă și până la **3)** aceea a unei soluții cvasi-ideală.[133] În cadrul procesului de inoculare se ține seamă, de evoluția încărcăturii metalice odată cu modificările temperaturii băii metalice pe parcursul elaborării topiturii în general (de la evacuarea din agregatul de elaborare și până la solidificare).[46]

#### A. Modele teoretice de formare a grafitului

În ceea ce privește mecanismul de formare a grafitului, acesta este alcătuit din două etape: 1) crearea nucleelor de bază, 2) precipitarea grafitului pe nucleu (nou formate sau cele deja existente în lichid)[46,72]

Compusul MnS se manifestă ca o incluziune cu capacitate medie de germinare a grafitului, existând însă posibilitatea ca alte tipuri de sulfuri să aibă un potențial mai mare decât al MnS pentru a



**Fig. 1.41.** Compuși (Mn,X)S tipici implicați în nucleerea diferitelor fonte cenușii inoculate: modelul de nucleere în trei etape[130]

germina grafit. Silicații elementelor de inoculare utilizate în industrie (Ca, Sr, Ba) au, de asemenea, o capacitate bună de a acționa ca germeni ai grafitului. S-a constatat, de asemenea, că elementele Ca, Ce, La, Pr, Nd, Sr, pot fi prezente în nucleele MnS pentru a forma sulfuri complexe (Mn, X) S, acestea din urmă realizând o potrivire mai bună cu rețeaua grafitului și devenind cele mai eficiente surse de germeni, dintre toate tipurile de suportți create pentru provocarea germinării heterogene.[130] Conform acestor ipoteze au fost realizate cercetări asupra fontelor cenușii în urma cărora a fost propus un model, în trei etape, al germinării grafitului [136]. În **Figura 1.41.**[130] se prezintă etapele acestui model: (1) în topitură se formează mici (0.1-3μm, de obicei mai mici de 2.0 μm) zone cu bază oxidică; (2) pe aceste microincluziuni germinează compuși complecși (~1-10μm, de obicei sub 5.0 μm) de tipul (Mn,X)S, unde X = Fe, Si, Al, Zr, Ti, Ca, Sr, P; (3) și, datorită diferenței cristalografice mai mici dintre aceștia și grafit, grafitul germinează pe fațetele compușilor (Mn,X)S. [120,127,136-140]

### 1.3. Concluzii. Obiectivul tezei. Direcțiile de cercetare și Programele experimentale propuse

În ciuda concurenței din partea materialelor mai noi, fonta cenușie este încă folosită în acele domenii în care proprietățile sale au desemnat-o ca fiind cel mai potrivit material. Aceasta deoarece fonta cenușie posedă o serie de caracteristici specifice, și în același timp are și cel mai scăzut preț de producție dintre materialele feroase, putând fi produsă în aproape orice turnătorie[179]. Lucrarea de față își propune să cerceteze posibilitățile pe care le pot oferi sistemelor de aliaje inoculante adaosurile de Pământuri Rare (PR), urmărindu-se determinarea potențialului acestora de a produce rezultate îmbunătățite în domeniul pieselor turnate din fontă cu grafit lamelar. Ținând seamă de experiențe anterioare dobândite cu prilejul producerii pieselor din fontă cu grafit nodular – prin procedura modificării fontei în stare lichidă cu modificatori pe bază de PR – ce determină reconsiderări tehnologice (pozitive până la urmă) în acest domeniu[180,181] se propune realizarea unor cercetări cu scopul de a testa posibilitatea de a realiza și în domeniul inoculării fontelor cu grafit lamelar asemenea reconsiderări pozitive. Domeniul fontelor deține încă multe taine ce încă nu s-au lăsat descoperite, singura piedică în calea revelării acestora – după prof. Doru M. Ștefănescu[33] – ținând doar de voința, seriozitatea și implicarea în realizarea acestor cercetări.

În vederea realizării obiectivelor propuse a fost elaborat un Program Experimental Complex – ce cuprinde un număr de trei Programe Experimentale -, prezentat sistematizat în Capitolul III.

## CAPITOLUL II: Metodele, Aparatura și Condițiile Experimentale de Cercetare

Ținând cont de concluziile rezultate din analiza stadiului actual al cercetărilor în domeniu – pentru a atinge scopul propus – s-au utilizat o serie de tehnici, dispozitive, instrumente, proceduri și analize, specifice care definesc atât metoda de cercetare cât și condițiile și caracterul programelor experimentale.

### 2.1. Procesarea fontelor în stare lichidă

Din punct de vedere al cerințelor impuse la elaborarea fontelor cele mai importante aspecte ce au fost avute în vedere au fost: tipul și calitatea materialelor de șarjare turnate.

#### 2.1.1. Agregate, materiale de încărcare și topirea încărcăturii metalice

##### 2.1.1.1. Agregate utilizate pentru topirea încărcăturii

În vederea realizării experimentelor a fost utilizat cuptorul electric cu inducție de medie frecvență tip INDUCTRO (C.E.I – alimentare 380V la 50Hz) cu căptușeală acidă cu capacitatea de 80 kg, frecvența de lucru 2400 Hz și putere de medie frecvență 100 kW, precum și cuptorul electric cu inducție de medie frecvență (alimentare la rețea de 380 V, 50Hz) cu creuzet, frecvență de lucru 8 KHz și putere maximă de 28kW, fiind utilizat un creuzet din grafit cu capacitatea de 10kg.

##### 2.1.1.2. Materiale de încărcare și topirea încărcăturii metalice

Ca încărcătură s-au utilizat, în funcție de programul experimental, deșeuri de fontă de la turnătorie Câmpina (la Programul I) și deșeuri de la experimente anterioare (pentru Programul III), care au fost retopite în cuptorul CEI, cu capacitatea de 10 kg precum și fontă sintetică (Program II) care s-a introdus în cuptorul electric cu inducție cu căptușeală acidă, de 80kg, în vederea retopirii și obținerii fontei experimentale.

#### 2.1.2. Pregătirea topiturii în vederea realizării tratamentului cu inoculanți

##### 2.1.3.2. Controlul regimului termic al elaborării

##### A. Regimul termic al elaborării

Regimul termic al inoculării a constat în: încălzirea încărcăturii, topirea, supraîncălzirea și menținerea la temperatura de supraîncălzire. Temperatura de supraîncălzire - dependentă de gradul de

eutecticitate al fontei - a fost calculată, fiind stabilită separat, pentru cazul fiecărui program experimental, ținând seama și de ceilalți factori precum temperatura de realizare a tratamentului inoculant, temperatura de turnare, precum și de celelalte elemente de influență ai parametrilor procesului de turnare (forma de turnare, dimensiunea probei, locul și momentul inoculării etc).

#### B. Dispozitiv mobil de măsură a temperaturii

Supravegherea regimului termic al fontelor turnate, în timpul elaborării acestora s-a realizat cu ajutorul instrumentului digital portabil – cu lance de imersie - „Digilance IV Memory”[183]. Acest instrument portabil este echipat cu o lance în capătul căreia este amplasat un termocuplu traductor și care se imersează (fiind protejat de o teacă din cuarț) în fonta lichidă, iar temperatura determinată poate fi afișată pe ecranul digital al dispozitivului sau stocată în memoria acestuia și ulterior transferată într-o unitate PC.

### 2.1.3.2. *Controlul compoziției chimice a topiturii*

#### A. Importanța compoziției chimice pentru tratamentul în stare lichidă

Această etapă are în vedere modul de evoluție și pregătire a topiturii din punct de vedere al compoziției chimice, astfel încât aceasta să răspundă cât mai eficient tratamentelor ce vor fi realizate ulterior. Astfel după topire, s-a procedat la realizarea corecției compoziției chimice, în ceea ce privește conținutul de C și Si. Pentru aceasta s-a efectuat o analiză chimică pentru determinarea starea compoziționale a topiturii și apoi s-a trecut, atunci când a fost cazul, la introducerea materialelor de corecție necesare.

#### B. Determinarea compoziției chimice a fontei elaborate

În cadrul experimentelor efectuate, analiza compoziției chimice a fontelor elaborate și turnate a fost realizată în două moduri. O estimare primară, rapidă, a fost realizată prin metoda analizei termice (metoda Quick-Lab), iar cea de-a doua metodă, folosită la finalul procesului de corecție a topiturii, a fost cea a spectrometriei optice de emisie (OES), în vederea determinării precise a compoziției chimice.

### 2.1.2.3. *Determinarea compoziției chimice complete*

S-au prelevat probe tip disc – în forme cilindrice SaF-DO, denumite “probe OES” (Optical Emissions Spectrometry) – ce au fost rectificat pe una din fețe, după care s-a realizat analiza chimică la spectrometru. Rezultatele obținute sunt redate, sub forma concentrației, în unități procentuale.[184]

### 2.1.2.4. *Compoziția chimică a fontei experimentale*

În vederea stabilirii raportării fontei inoculate la un referențial s-a determinat compoziția chimică a fontelor de bază utilizate în încărcătură în cazul tuturor programelor experimentale, dar - acolo unde a fost posibil - s-a determinat compoziția și pentru fontele tratate, studiate.

### 2.1.2.5. *Analiza chimică și studiul compoziției chimice în cercetarea solidificării fontelor*

Rezultatele ce sunt obținute prin intermediul diferitelor instrumente oferă o imagine punctuală asupra stării specifice a materialului final elaborat, precum și în diverse etape ale procesării acestuia. Aceste informații pot fi detaliate și analizate aprofundat prin intermediul aparatului matematic oferit de științele din domeniul colaterale, chimie, fizică etc. Dintre acestea se menționează, în continuare, aparatul matematic și relațiile utilizate, în această lucrare, pentru aprofundarea informațiilor de natură chimică obținute.

#### A. Analiza prin prisma parametrilor chimici specifici

A fost realizată o analiză a factorilor de influență ai compoziției chimice și a diversilor parametrii descriptivi (CE, Cc, Sc, Px, F, K'gr, K''g, ΔMn, Mn/S, MnxS) ai fontei[23,130]

#### **a.** Analiza prin prisma cantității de sulf ce ar putea fi legată - prin intermediul inoculantului adăugat sau al fontei de bază - în fonta finală, inoculată.[185]

Pentru realizarea calculului de echivalență a inoculanților se determină cantitatea de sulfuri ce rezultă la interacțiunea inoculantului cu aliajul topit. Premise ce stau la baza calculului constau în: a) determinarea compoziției chimice a inoculanților; b) se presupune că inoculanții sunt asimilați total

(inoculantul se dispersează complet, în timpul turnării, în tot volumul piesei și se asimilează total); c) se utilizează (din literatură) proprietățile compușilor rezultați (greutate atomică, densitate, etc) [186]

**b.** Analiza prin prisma consumului real al inoculantului adăugat în fonta experimentală

În vederea determinării cantității reale de inoculant consumate în procesul solidificării fontei nu există o soluție matematică care să seama de totalitatea factorilor ce influențează consumul inoculant, fapt pentru care se recurge la utilizarea soluțiilor empirice ori la teste efectuate în contextul particular al fiecărei turnătorii.[187] Pentru acest motiv, în lucrarea de față pentru calculul consumului real de inoculant ( $C_{real.inoc.}$ ) se apelează la utilizarea relației[187]:

$$C_{real.inoc.} = \frac{G_{p.t.} \times 100}{C_{inoc.ad.}}, \% \quad (2.23)$$

- unde: a)  $G_{p.t.}$  este greutatea piesei turnate, iar b)  $C_{inoc.ad.}$  este cantitatea de inoculant adăugată.

### 2.1.3. Tratamentul fontei în stare lichidă

#### 2.1.3.1. Metoda de procesare în stare lichidă selecționată:

Dintre metodele de tratament aplicate fontelor în stare lichidă – *inoculare, preconditionare, potențatori* – pentru a determina și controla realizarea procesului de grafitizare în fontele experimentale, în lucrarea de față, a fost aleasă metoda inoculării care constă în introducerea în topitură a unor elemente active (Ca, Ba, Sr, La etc) capabile să interacționeze cu S și/sau O din fontă formând compuși solizi cu rol de germinare a grafitului.

#### 2.1.3.2. Inoculanții utilizați:

Inoculanții ce au fost utilizați în cadrul experimentelor au provenit de la un important producător de material de inoculare, fiind utilizați ca atare. În plus au fost utilizați și inoculanți special preparați pentru a studia influența La în asociere cu diverse alte elemente inoculante, asupra eficienței inoculării.

#### 2.1.3.3. Modalitatea de realizare a tratamentului inoculant

##### A. Momentul și locul inoculării

În cazul Programului Experimental I inocularea s-a realizat prin introducerea inoculantului în oala de turnare, chiar înainte de momentul turnării în forme. Pentru Programul Experimental II și III s-a ales realizarea unei inoculări târzii, efectuate prin introducerea inoculanților chiar în formele de turnare.

##### B. Temperatura de realizare a inoculării

Deoarece, la Programul Experimental I, inocularea s-a realizat – utilizând o fontă cu potențial de grafitizare mediu – în oala de turnare, a fost selectată, pentru realizarea inoculării, o valoare a temperaturii de ~1430°C. Pentru Programul Experimental II s-a ținut seamă de faptul că inocularea se efectuează în formele tip cupe ceramice, exact în momentul turnării astfel încât tratamentul inoculant s-a stabilit a se realiza la temperatura de ~1400°C. Pentru probele turnate în cadrul Programului Experimental III, fiind fără termocuple și cu o cantitate mare de inoculant, s-a stabilit realizarea tratamentului modificării grafitizante la temperatura de ~1450°C.

## 2.2. Turnarea fontei și analiza procesului de solidificare

### 2.2.1. Regimul termic și controlul temperaturilor specifice turnării (evacuare, inoculare, turnare)

#### 2.2.1.1. Stand pentru procesarea, controlul și supravegherea fontei topite

A fost realizat un dispozitiv complex de supraveghere: standul fix, adaptat în vederea supravegherii procesului termic pe fluxul de elaborare și turnare a fontei prin intermediul standului prevăzut cu două posturi de control al fontei evacuate în oalele de turnare. Fiecare post de control este dotat cu: un locaș pentru dispunerea temporară a oalei de turnare, suporturi de susținere a dispozitivelor de prelevare a probelor OES precum și o lance de imersie. Lancea de imersie are atașat un termocuplu



tip K, ce se imersează în fonta topită în vederea supravegherii evoluției temperaturii fontei evacuate în oală, pe un ecran de control. În acest fel operatorul, la atingerea temperaturii stabilite prin Proiectul Programului Experimental, trece la realizarea operațiilor prevăzute în planul experimentului: realizare proces de inoculare, prelevare probe OES, turnare în forme, etc.

### **2.2.2. Tipuri de probe, de forme pentru turnare și de analize. Metodica de realizare a analizelor**

#### **2.2.2.1. Analiza termică a procesului de solidificare**

##### **A. Probe pentru analiza termică**

Primul tip de probe utilizate pentru cercetarea temei propuse, în cazul primelor două programe experimentale, au fost probe tip cupe ceramice (QuickCup™). Probele au un modul de răcire de ~ 0.75cm și sunt utilizate pentru prelevarea și analiza datelor termice. Epruvetele de acest tip sunt adaptate pentru a fi utilizate în mai multe contexte și la mai multe genuri de dispozitive. Mai exact, ele sunt utilizate la dispozitivele mai simple care realizează doar un proces rapid de evaluare a topiturii (precum dispozitivul QuickLab prezentat anterior) sau în cadrul unor sisteme mai sofisticate cu ajutorul cărora se realizează studii mai ample – în vederea analizării computerizate a curbelor de răcire pentru determinarea unor noi elemente caracteristice procesului de solidificare a materialelor[188] – ulterior realizării procesului de elaborare a materialului și turnare a acestuia.

##### **B. Pregătirea probelor pentru analiză termică**

După turnare, în cazul tuturor probelor obținute în cadrul programelor experimentale, se trece la realizarea unui sistem de codificare a probelor, urmată de determinarea caracteristicilor fizice, precum: greutate, dimensiuni, etc., proces urmat de înregistrarea tuturor acestor date, în baza de date, corespunzător fiecărui program experimental.

##### **C. Instrument de analiză. Sistem complex (Fac. SIM-UPB) pentru realizarea achiziției, stocării și analizării datelor termice**

Analizele aprofundate ale datelor termice au fost realizate cu ajutorul Liniei de Achiziție și Analiză Termică realizată în cadrul Colectivului de Fonte al Fac. - S.I.M din U.P.B. Acesta dispune de un stand fix (cu 15 lăcașuri de montare a cupelor ceramice tip Quick Cup), de un stand mobil (cu alte 15 posturi de montare a cupelor ceramice), un bloc de achiziție a datelor cu 32 de canale de achiziție și un software specializat pentru analiza termică.

##### **D. Principii teoretice și relații utile. Analiză curbe de răcire**

###### **a. Parametrii descriptivi ai Curbelor de Răcire**

Ulterior înregistrării, fiecare curbă de răcire înregistrată a fost redeschisă, în același program - în modulul, dedicat, de analiză – și au fost identificați și extrași parametrii specifici[188,189] curbelor de răcire, cu ajutorul cărora se poate studia – conform standardelor științifice actuale[189] – modul de solidificare a fontei. Informațiile obținute în această etapă sunt apoi analizate, în mod comparativ și/sau integrator, ținându-se seama și de celelalte tipuri de analize realizate.

###### **b. Performanța relativă a inoculanților**

În vederea identificării comportamentului inoculanților, din punctul de vedere al eficienței, se va realiza o departajare a acestora în funcție de performanța relativă, calculată conform *relației 2.30*[192]

$$PR_i = \frac{\sum_K (X_{iK} - CL_K)}{S_K} \quad (2.30)$$

- unde: a)  $X_{iK}$  – valoarea măsurată a parametrului k, luat în considerare - folosind inoculantul i -, din setul de date analizat; b)  $CL_K$  – valoarea medie calculată a parametrilor k, din setul de date analizate; c)  $S_K$  – deviația standard a parametrilor k, ai setului de date analizate.

#### **2.2.2.2. Analiza tendinței de formare a carburilor (albirii probei)**

##### **A. Probe pentru analiza albirii**

Alt tip de probe – realizate în cadrul Programului Experimental I – au fost cele specifice studiului tendinței de albire, respectiv cele tip pană, corespunzătoare standardului ASTM A367. Probele de acest tip

sunt utilizate deoarece cu ajutorul lor se pot realiza cel mai ușor simulări eficiente - ale comportamentului pe care o piesă cu o anumită grosime de perete l-ar putea manifesta în timpul solidificării - în vederea determinării capacității de răspuns la formarea cementitei.

**B. Pregătirea probelor până pentru analiză**

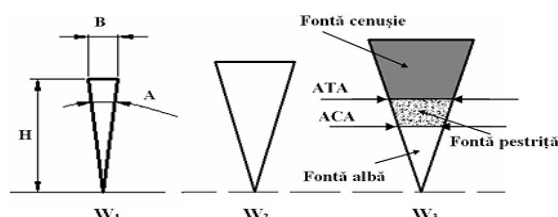
Epruvetele turnate - răcite lent, în formă - au fost dezbătute, curățate, marcate și apoi au fost determinate caracteristicile dimensionale ale acestora, pentru a se realiza calculul modulului de răcire real. Ulterior au fost sparte astfel încât ruptura (zona spartă) să fie situată la jumătatea probelor.

**C. Tehnica evaluării tendinței de albire a fontelor**

Ultima operație realizată a constat în măsurarea tendinței de albire - pe suprafața spartă -, în *Fig. 2.13* fiind prezentate zonele tipice de albire ale probelor până.

**D. Analiza macroscopică (în spărtură)**

Mărimea suprafeței albite (albirii) pe probele până se exprimă în valori absolute (mm), conform măsurătorilor realizate pe probele turnate, astfel: a) albirea clară absolută - ACA, mm, măsurată pe probă; b) albirea totală absolută - ATA, mm - măsurată pe probă



**Fig. 2.13.** Probele până tip A (ASTM A367-87): AC - albire clară, AT - albire totală.

**2.2.2.3. Analiza microscopică (metalografie optică)**

**A. Realizarea probelor pentru analiza metalografică optică**

Probele utilizate, în cazul programelor experimentale I și II, pentru analiza structurală metalografică sunt, probele tip cupe ceramice, care au fost utilizate pentru realizarea analizei termice a fontei. În cazul Programului Experimental III sunt utilizate probele cilindrice turnate.

**B. Pregătirea probelor pentru analiza microscopică**

Pentru realizarea analizelor microstructurale cupele ceramice tip Quick-Cup™, au fost debitate, apoi rectificat pentru ca ulterior să se realizeze operațiile de polizare și de șlefuire. A fost realizată și o operație de rectificare, pentru obținerea planeității suprafeței și a paralelismului între cele două suprafețe opuse ale probei. Deoarece s-a realizat analiza metalografică calitativă, pe toată înălțimea probei, operațiile de pregătire metalografice s-au efectuat manual, pentru a se evita secționarea probelor.

**a. Pregătirea pentru analiza metalografică a grafitului**

Pregătirea metalografică a probelor a constat într-o etapă inițială de polizare, realizată pe discurile abrazive tip SiC, de 80 μm, 180 μm, 220 μm, 500 μm și 1000 μm. În etapa a 2-a s-a utilizat discul diamantat MD-Largo pentru care s-a folosit ca lubrifianț soluția diamantată MD-Largo. În etapa de șlefuire, au fost folosite discurile: MD-Dac cu soluția diamantată DiaPro Dac; MD-Nap cu soluția diamantată DiaPro Nap-B și discul MD-Chem cu soluția - de silice coloidală în suspensie - pentru șlefuire finală OP-S NonDry.

**b. Pregătirea pentru analiza metalografică a masei metalice de bază**

Pentru analiza masei metalice de bază, probele au fost atacate cu o soluție Nital de concentrație 2%, timp de ~ 30 sec. - prin scufundare în soluția de atac - după care soluția a fost îndepărtată.

**c. Pregătirea pentru analiza metalografică a celulelor eutectice**

Pentru analiza celulelor eutectice a fost realizat un atac, realizat dintr-un amestec de 50% soluție Nital 3% și 50% soluție realizată din 5g CuCl<sub>2</sub>+ 40ml HCl+30 ml H<sub>2</sub>O+ 25 ml alcool etilic, timp de ~40 sec., prin scufundare, urmată de îndepărtarea soluției de atac.

**C. Instrument pentru analiza optică**

Probele, pregătite pentru fiecare tip de analiză, au fost studiate utilizându-se o linie de analiză metalografică formată din: microscop optic, PC și software-ul de analiză de imagine „AnalySIS Five 5”®.

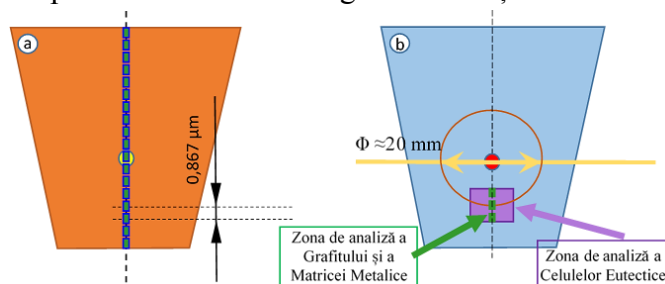
**D. Principiile, metodica și tipuri de analiză optică**

Sau utilizat două metode de studiu, în vederea verificării și selectării unei metode eficiente care să fie aplicate în cadrul cercetărilor din faza următoare (Programul II), respectiv metoda calitativă

și cea cantitativă. Pentru prima metodă s-a luat în considerare analiza pe ansamblu a probei, iar pentru a doua s-a realizat analiza probei la 10 mm – conform indicațiilor ATAS-Novacast™[194] - față de zona de inserție a termocuplului în cupa ceramică.

**a. Analiza optică calitativă**

Conform celor prezentate anterior, în vederea realizării analizei calitative, mai întâi au fost achiziționate imagini structurale, din câmp în câmp, pe toată lungimea axei (Fig. 2.16,a) pentru toate tipurile de analize microstructurale după care s-a realizat o analiză utilizând metoda metalografică clasică pentru cazul tuturor imaginilor achiziționate.



**Fig. 2.16.** Schema de achiziție a imaginilor în vederea realizării analizelor metalografice: a) calitative; b) cantitative (realizate astfel încât imaginile să fie preluate pentru a se respecta recomandările ATAS-Novacast

**b. Analiza optică cantitativă**

Analizele efectuate pentru studiul particularităților grafitului au fost făcute pe baza imaginilor realizate la mărire x100. Pentru analiza grafitului (morfologie, distribuție, dimensiuni) s-a utilizat modulul software automat, *Cast Iron*, ce a fost configurat astfel încât să poată fi realizată o analiză comparativă între toate probele analizate utilizând, pentru toate probele, standardul ISO-945. În cazul analizei masei metalice de bază probele s-a utilizat metoda comparării vizuale a imaginilor achiziționate cu standardele ISO-945 – imprimate pe suport fizic – pentru determinarea raportului ferită/perlită, și a estimării prezenței celorlalți constituenți (carburi, eutectic fosforos, etc.) Pentru analiza celulelor eutectice, ulterior atacului chimic pentru decelarea grăunților (celulelor eutectice), au fost achiziționate imagini la mărire de 20x, care au fost analizate automat prin tehnica liniilor de intercepție a grăunților.

**2.2.2.4. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDAX)**

**A. Realizarea probelor pentru analiza metalografică SEM**

Pentru realizarea obiectivelor Programului Experimental III s-au turnat probe în forme tip cilindru, cu dimensiuni de  $\phi=30\text{mm}$  și lungimea 100mm. Au fost proiectate și confecționate rama de formare, placa de model și modelul. Formele de turnare au fost realizate din rășină furanică.

**B. Pregătirea probelor pentru analiza SEM**

Probele cilindrice, au fost debitate, rectificat, pentru ca ulterior să se realizeze operațiile de polizare și de șlefuire, în vederea studierii la microscopul SEM conform celor menționate. În plus acestea au fost pregătite pentru analiza SEM, prin introducerea în baie de alcool cu ultrasunete după care a fost depusă o bandă de carbon, pentru conducție.

**C. Instrumentul de analiză [197]**

Cercetarea propriu-zisă a probelor s-a efectuat cu ajutorul Microscopului electronic cu baleiaj produs de firma FEI, model QUANTA 450 FEG. Acesta are o rezoluție minimă în imagistica cu electroni secundari la 30kV: de 1 nm (chiar mai bună în modul de lucru la vid înalt) și de 5 nm (chiar mai performantă în modul de lucru la vid scăzut).

**D. Principiile și metodica de realizare a analizei SEM, asupra probelor experimentale**

**I. ce?**

- a. zona de contact cu inoculantul neasimilat
- b. zona de contact cu inoculantul asimilat
- c. zona de început de formare a grafitului (granița dintre inoculant asimilat și structura cu grafit)
- d. incluziuni/compuși/matrice

II. cum?

- e. determinări ale compoziției elementelor în puncte de interes
- f. mapping
- g. măsurări ”manuale” a dimensiunilor unor incluziuni
- h. linie de analiză

2.2.2.5. Analiza Durității

A. Probe pentru analiza durității

Probele selectate în vederea realizării analizei durității sunt cele turnate în vederea realizării analizei termice a curbelor de răcire, la solidificare, fiind utilizate jumătățile opuse celor pregătite pentru analiza structurală. Pregătirea a constat în realizarea planeității feței exterioare a probei tip cupă, apoi debitarea, la jumătatea secțiunii probei. După debitare probele au fost rectificat, pentru a se realiza paralelismul fețelor opuse.

B. Metodica de determinare aplicată

Urmele au fost realizate pe înălțimea probelor la o distanță față de baza mică a probei de 3 mm, iar apoi în continuare – pe axa probei – din 3 în 3 mm, cu excepția faptului că a fost evitată zona centrală, unde se aflau montate termocuple. (v. *Figura 2.19*). Apoi s-a realizat măsurarea diametrului acestora, pe două direcții perpendiculare între ele.

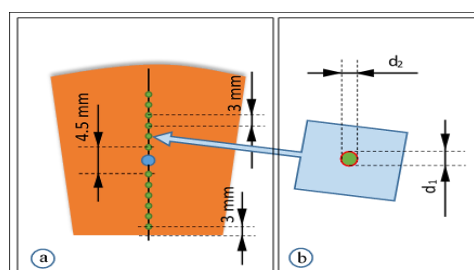


Fig. 2.19. Schema de realizare a urmelor la durimetru, a) mod de realizare a amprentelor; b) mod de determinare a măsurătorilor

CAPITOLUL III

PREZENTARE SISTEMATIZATĂ A PROGRAMELOR EXPERIMENTALE

3.1. Programe experimentale desfășurate

Programul experimental general proiectat a fost alcătuit din trei etape, acest fapt a condus la alcătuirea a 3 programe experimentale. Acestea au analizat următoarele aspecte: a) studiul influenței adaosului La în inoculantul clasic FeSiCaAl asupra eficienței procesului de inoculare ; b) studiul efectelor La în asociere cu alte elemente active (Ba, Sr, Zr,) asupra eficienței inoculanților; c) studiul, prin analiza SEM, mecanismului de germinare a grafitului prin tratarea cu diverse sisteme de inoculanți, cu La sau Mg.

3.2 Modul de realizare a programelor experimentale propuse

3.2.1. Programul Experimental 1. Studiul efectului produs, prin adaosul suplimentar al La în inoculantul comercial FeSiCaAl, asupra eficienței inoculării fontei cenușii hipoeutectică cu potențial mediu de germinare a grafitului

Programul propune studiul asupra efectului produs prin adăugarea suplimentară a elementului activ La – în inoculantul comercial/de referință de tipul FeSiCaAl – asupra eficienței inoculării unei fonte cenușii hipoeutectice care are un potențial mediu de germinare a grafitului (~0,5% S și relația Mn\*S de ~0,2-0,3), în scopul identificării oportunității folosirii La în cadrul procesului de producție a pieselor turnate din fontă cenușie cu grafit lamelar.

Tabelul 3.4. Compoziția chimică, standard și reală, a inoculanților folosiți

Nr. crt.	Inoculanți adăugați	Compoziția standard,%					Compoziție reală, %				
		Si	Al	Ca	La	Zr	Si	Al	Ca	La	Zr
1.	LaCaAlFeSi	-	-	-	-	-	67.0	0.961	1.198	4.0	0.0048
2.	CaAlFeSi	72-75	1.0-1.5	0.5-1.0	-	-	75	1.25	0.75	-	-

În *Figura 3.1* este redată schema generală de realizare a Programului Experimental 1, începând cu etapa încărcării cuptorului de topire a fontei experimentale și până la cea, ultimă, care prezintă tipurile de analize realizate. Au fost elaborate două șarje, în cuptorul CEI cu capacitatea de 10 kg. Ulterior turnării probelor, au fost

înregistrate, tabelat, datele fizice ale acestora după care probele sunt pregătite pentru analizele specifice.

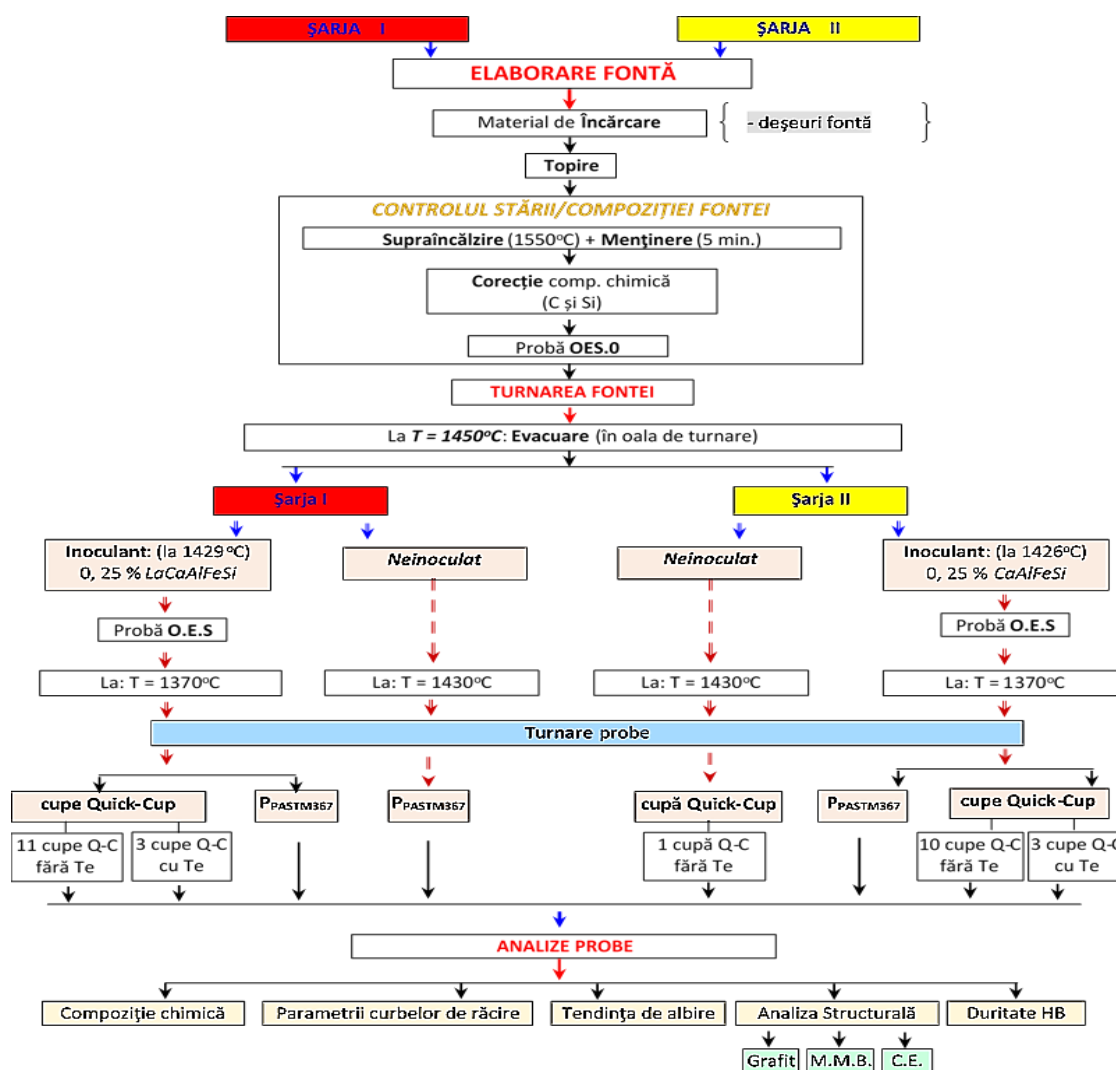


Fig. 3.1. Schema Programului Experimental I (probă OES – probă tip pentru determinarea compoziției chimice prin metoda spectrometriei de emisie optică; cupe Q-C – probe turnate în pahare tip cupă pentru analiza termică; P<sub>PASTM367</sub> - proba pană standard tip ASTM A367

### 3.2.2. Programul Experimental 2. Cercetări privind modificarea produsă asupra procesului de solidificare al fontelor cenușii hipoeutectice, de către inoculanții ce conțin La în asociere cu diferite alte elemente active (Ba, Sr, Zr)

A doua etapă are ca obiectiv realizarea unor cercetări asupra modificărilor produse în cadrul procesului de solidificare – în fontele cenușii hipoeutectice ce posedă condiții critice de solidificare grafitică – de către inoculanții ce conțin La împreună cu alte elemente active însoțitoare de tipul: Ba, Zr sau Ti. Aceasta pentru a se încerca identificarea modului particular de acțiune al La – în cadrul procesului de solidificare – prin comparație cu efectele introduse de celelalte elemente active adăugate suplimentar.

Figura 3.2 redă schema generală de realizare a Programului II, de la etapa încărcării cuptorului de topire fontei experimentale și până la cea, ultimă, ce prezintă tipurile de analize realizate. S-a realizat elaborarea unei șarje, iar după topirea fontei de bază (în cuptorul cu inducție de 80 kg, ca încărcătură utilizându-se fontă sintetică), starea fontei este controlată prin intermediul procesării termice și al inoculării cu inoculanții a căror compoziție este prezentată în Tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Compoziția chimică finală a inoculanților utilizați în experimentările efectuate

Amestecul de inoculant obținut	Compoziția chimică, % gr.							
	Si	Al	Ca	Ba	La	Zr	Ti	Fe
La	67.0	0.96	1.20	-	4.00	0.005	-	26.84
LaZr	69.4	1.48	1.27	-	3.70	3.10	-	21.05
LaBa	65.8	1.44	1.33	1.35	3.62	-	-	26.46
LaBaZr	67.6	1.46	1.30	0.68	3.66	1.55	-	23.76
LaZrTi	65.8	1.40	1.21	-	3.51	2.94	5.10	19.98
LaBaZrTi	65.8	1.42	1.27	0.66	3.56	1.51	2.62	23.14



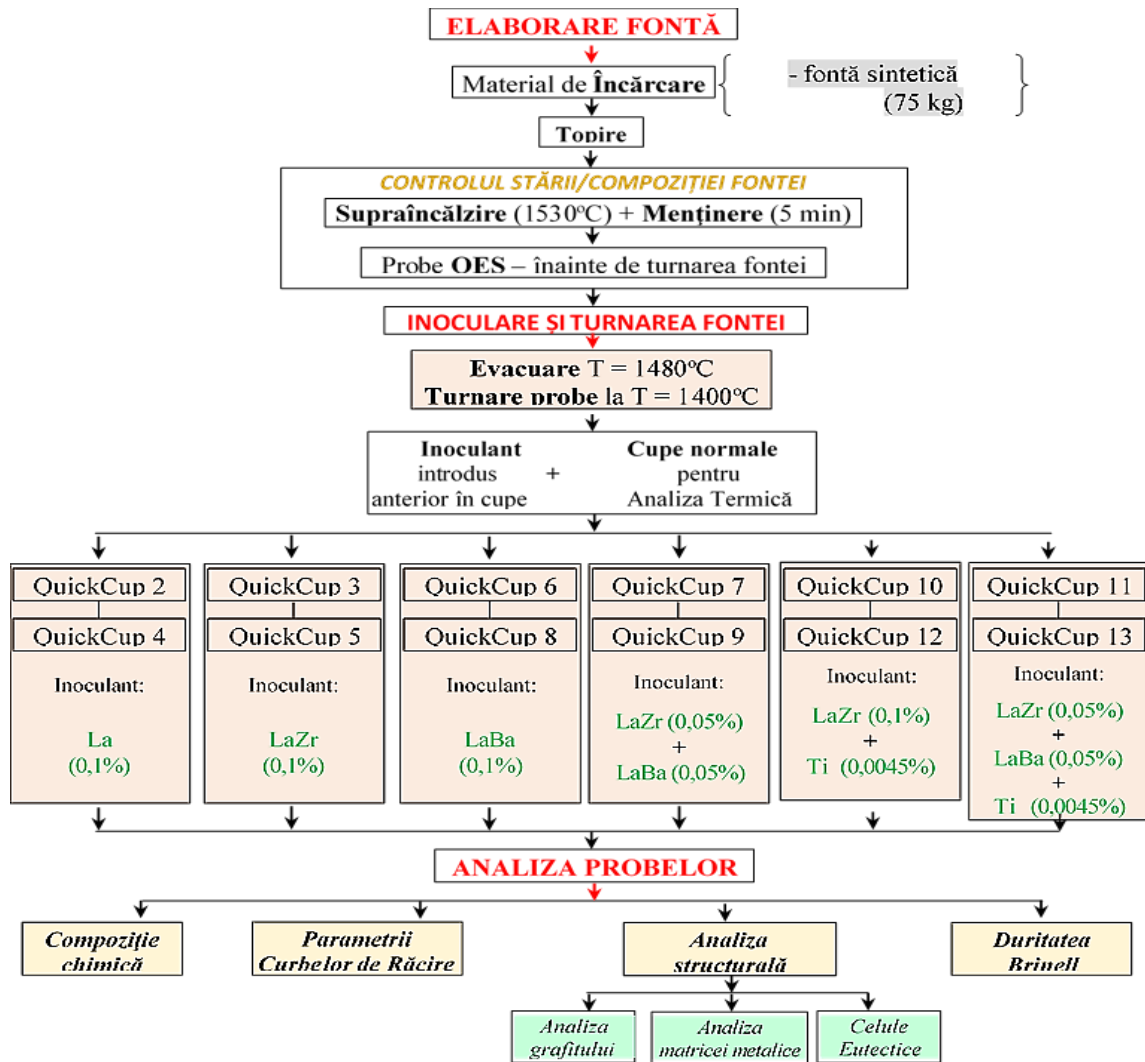


Fig. 3.2. Schema planului urmat în vederea realizării Programului Experimental II

**3.2.3. Programul Experimental 3.** Cercetări, realizate prin metoda SEM-EDAX, asupra modului de germinare și solidificare a fontelor cenușii hipoeutectice suprainoculate, în cazul utilizării diferitelor sisteme de inoculanți, cu și fără La, în vederea evidențierii acțiunii La în timpul formării structurii de solidificare

Al treilea program se axează pe aprofundarea studiului – cercetări realizate prin metoda SEM/EDAX – privind modul de germinare și solidificare a fontelor cenușii hipoeutectice suprainoculate în cazul utilizării diferitelor sisteme de inoculanți. Au fost utilizate un număr de 4 sisteme inoculante, cu și fără La sau Mg, în vederea descoperirii modului particular de acțiune a La (în timpul formării structurii de solidificare) pe calea comparării cu modul de acțiune a Mg - ca element înlocuitor al La - în combinație cu alte elemente active specifice (Sr, Ba, Ca, Al, Ti, etc.). *Figura 3.3* prezintă schema generală de realizare a Programului Experimental, detaliile aferente procesului de elaborare, inoculare și turnare a fontei experimentale, respectiv tipurile de analize realizate în cadrul acestui program experimental. Ulterior încărcării cuptorului CEI de 10 kg (cu, 9 kg, deșeuri de fontă) și topirii încărcăturii, fonta lichidă este prelucrată – prin procesare termică și realizarea corecției compoziției chimice – după care ea este evacuată (la temperatura de 1480°C) în oala de turnare. Apoi se prelevează epruvete pentru determinarea compoziției chimice detaliate și se toarnă probele cilindrice stabilite prin proiectul experimental. Inocularea se realizează în momentul turnării, ea fiind efectuată direct în formele cilindrice executate din rășină furanică.

Pentru obținerea acestora s-a procedat la mixarea unor inoculanți comerciali produși de firma Elkem. În **Tabelul 3.18**, se prezintă elementele chimice prezente în compozițiile inoculanților finali mixați. După obținerea inoculanților și finalizarea turnării probelor, acestea au fost dezbătute și apoi

curățate. Ulterior au fost determinate și apoi înregistrate datele fizice ale probelor iar ulterior acestea au fost pregătite în vederea realizării analizelor de spectrometrie optică de baleiaj (SEM și EDAX).

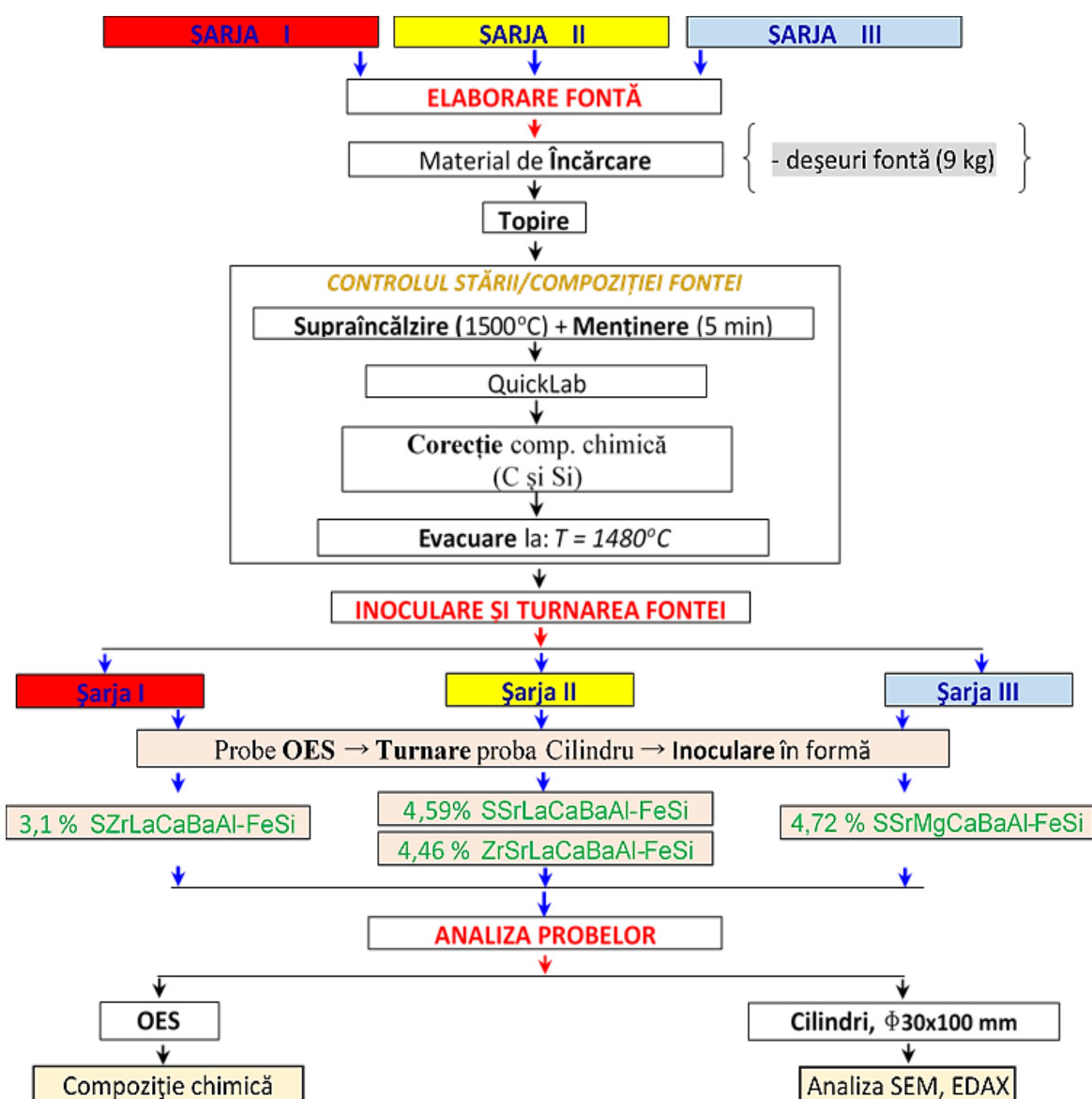


Fig. 3.3. Schema generală de realizare a Programului Experimental III

Tabelul 3.18. Compoziția chimică a amestecurilor inoculante utilizate în Programul III.

Șarja	I	II	III		
Notatie amestec inoculant	3	5	6		
Notatie forme	F4	F6	F7		
	F12	F7	F12		
Elementele chimice și cantitățile procentuale, introduse în amestecul de inoculanți experimentali utilizați în cadrul studiului/lucrării, [%]	Si	70.0595	70.4628	73.0333	70.1545
	Al	0.7295	0.9693	1.168	1.4161
	Ca	0.6115	0.4221	0.4563	1.0696
	Ba	0.4818	0.3349	0.3433	0.4036
	La	1.7828	1.3007	1.2333	-
	Mg	-	0.0163	0.0167	0.65691
	Zr	1.4937	0.0081	1.04	0.3448
	Sr	-	0.3284	0.3367	0.3185
	Ti	-	0.0163	0.0167	0.0158
	S	1.9348	1.3057	-	0.4158
	Mn	0.0009	0.0006	-	0.0002
Cantitate totală de inoculat introdus	[g] 3.1	4.59	4.46	4.72	
	[g] 15.67	23.17	22.5	23.82	

## CAPITOLUL IV REZULTATE EXPERIMENTALE, ANALIZE ȘI CONCLUZII

### 4.1. Studiul efectului produs, prin adaosul suplimentar al La în inoculantul comercial FeSiCaAl, asupra eficienței inoculării în fonta cenușie hipoeutectică cu potențial mediu de germinare a grafitului [Programul Experimental I]

#### 4.1.1. Elaborarea șarjelor, tipuri de probe și de analize

Din datele înregistrate pe parcursul elaborării și turnării probelor a reieșit faptul că valorile limită ale regimului termic de turnare respectă într-un grad înalt prescripțiile proiectate.

**1 Tabelul 4.2. Schematizarea planului de lucru al Procesului Experimental în scopul realizării cercetărilor**

Starea fontei*	Comp. Chim.	Analiză Termică						Probe până [tendința albirii]	Duritate [HB]	Analiza metalografică		
		Temp.–Timp	Subrăcire	Tst		Tmst				Gf.	MMB	CE
				Calculat [Si]	Calculat [Si]	Măsurat [Te]						
A	N.I.	X	X	X	X	X	-	X	X	x	x	x
B.1	Inoc 1	-	X	X	X	X	-	X	X	x	x	x
B.2	Inoc 1+Te	-	X	X [ΔT <sub>(1-3)</sub> ]	X [B.1=B.2]	X [B.1=B.2]	X	-	-	-	-	-
C.1	Inoc 2	-	X	X	X	X	-	X	X	x	x	x
C.2	Inoc 2+Te	-	X	X [ΔT <sub>(1-3)</sub> ]	X [C.1=C.2]	X [C.1=C.2]	X	-	-	-	-	-

\* N.I.: neinoculată; Inoc 1: inoculată (cu 0.25wt% inoculant LaCaAlFeSi); Inoc 2: inoculată (cu 0.25wt% inoculant tip CaAlFeSi); Te: adaos de Telur în cupele ceramice, înainte de turnarea fontei

În ceea ce privește analizele realizate ulterior obținerii și prelucrării probelor, conform **Tabelului 4.2.** se observă că analiza termică, este mai aprofundată – utilizându-se relații matematice, pentru calculul parametrilor transformărilor eutectice din sistemul stabil (Tst) și metastabil (Tmst) din mai multe surse – cu scopul realizării unor modelări mai variate care să permită realizarea unor observații prin care să se deceleze mai detaliat a comportamentul curbelor de răcire.

#### 4.1.2 Caracteristicile fizice ale probelor turnate

În continuare, folosindu-se rezultatele înregistrate după măsurarea probelor până (v. **Tabelul 4.6**), au fost calculate valorile modulelor de răcire ale epruvetelor obținute (v. **Tabelul 4.7**), acestea – comparativ cu valorile standardului american ASTM A367 – încadrându-se în limitele standardizate.

#### 4.1.3 Compoziția chimică a fontelor elaborate și parametrii de control ai structurii

Cu ajutorul datelor de compoziție chimică, obținute după elaborare se realizează determinarea parametrilor specifici ai compoziției chimice pentru caracterizarea completă a fontei obținute (v. **Tabelul 4.12**).

**Tabelul 4.12. Parametrii specifici ai fontei inoculate conform compoziției chimice pentru Programul Experimental I**

Sistem Inoculant*	Factor de perlitizare	Factor de Feritizare	Corelațiile dintre Mn și S			Constantele de grafitizare		Gradul de eutecticitate	
	Px	F, %	Mn/S	(%Mn) x (%S)	ΔMn	K'gr	K''gr	CE [%]	Sc
LaCaAlFeSi	4.76	8.26	9.514	0.0294	0.1345	0.919	1.226	3.7679	0.87
CaAlFeSi	4.48	10.88	11.453	0.0243	0.1496	0.9936	1.325	3.7633	0.87

Conform datelor determinate, ambele fonte testate au o proprietăți chimice apropiate, între care carbonul echivalent (CE = 3.76 – 3.77%) precum și factorii de control specifici, și anume cei legați de conținutul în sulf și mangan ai fontei (0.046 – 0.055%S, 0.52 – 0.53%Mn, 9.5 – 11.5



Mn/S, (%Mn) x (%S) = 0.021 – 0.03, ΔMn = 0.13 – 0.15). Conform compoziției chimice obținute, șarjele experimentale inoculate se caracterizează prin: a) o poziție hipoeutectică medie pe diagrama Fe-C, b) un bun raport al conținutului de mangan și sulf și c) printr-un nivel scăzut al conținutului de elemente active și elemente minore.

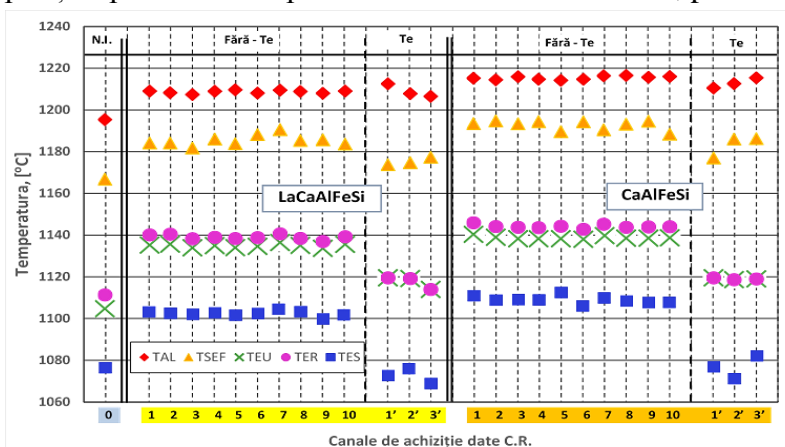
#### 4.1.4 Analiza termică a curbelor de răcire

**Tabelul 4.13** centralizează datele referitoare la situarea fontei pe diagrama FeC din punctul de vedere al valorilor temperaturilor de echilibru Tst și Tmst. S-au utilizat, în acest scop, diverse soluții de calcul în vederea determinării fiabilității modului de comportare a sistemului de înregistrare și analiză (Fac.SIM-UPB) – folosind soluțiile propuse de: Sillen-Novacast, Kanno și UPB – prin metoda utilizării relațiilor matematice complexe (pentru a evita realizarea unei aprecieri prin metodele statistice ce ar presupune prelucrări cu baze de date mari și cu relații statistice ample ce nu-și pot avea locul în această lucrare).

**Tabelul 4.13. Temperaturile eutectice (Tst) și (Tmst) calculate și măsurate ale fontelor turnate**

Tip inoculant	Tst, °C		Tmst, °C		ΔTs (= Tst – Tmst), °C			
	0	1	2	3	(1) - (2)	(1) - (3)		
	Metodă	Calculat	Calculat [Si]	Măsurat [TEU=TER] = [Te]	Calculat	Măsurat		
Interval	S	1163,79 ÷ 1164,73	1126,00 ÷ 1127,68	1116,58 ÷ 1119,08 [2,50] {1117,83}	36,11 ÷ 38,72	45,64 ÷ 47,20	S	
		[-0,94]	[1,68]		[2,62]	[1,56]		
		{1164,26}	{1126,84}		{37,42}	{46,42}		
[Diferența]	K	1149,88 ÷ 1150,77	1116,05 ÷ 1117,30		1116,58 ÷ 1119,08 [2,50] {1117,83}	34,72 ÷ 32,58	31,69 ÷ 33,30	K
		[-0,89]	[-1,25]			[-2,14]	[1,61]	
		{1150,33}	{1116,68}			{33,65}	{32,49}	
{Media}	UPB	1151,48 ÷ 1160,71	1124,80 ÷ 1125,75	1116,58 ÷ 1119,08 [2,50] {1117,83}		26,68 ÷ 34,96	32,40 ÷ 44,13	UPB
		[9,22]	[-0,95]			[8,27]	[11,72]	
		{1156,10}	{1125,28}			{30,82}	{38,26}	

În **Tabelul 4.14** se centralizează valorile parametrilor principali ai curbelor de răcire achiziționate (sub forma valorilor medii ale curbelor înregistrate, intervalului valorilor maxime și minime și cel al diferenței dintre valorile minime și maxime) în timp ce în **Figura 4.2** sunt prezentate pozițiile parametrilor reprezentativi ai curbelor de răcire, pentru toate curbele înregistrate. În **Tabelul**



**Fig. 4.2.** Poziția parametrilor reprezentativi ai curbelor de răcire în fontele experimentale

Din **Fig. 4.2** se observă, comparativ cu fonta de referință (neinoculată), efectul pozitiv produs asupra parametrilor principali ai curbelor de răcire, cu poziția superioară a inoculantului Ca-FeSi.

În **Fig. 4.4** se prezintă poziția parametrului ΔT<sub>1</sub> pentru fontele neinoculate și inoculate ca și pentru cele cu adaos de Te, introdus după momentul inoculării. Pentru reprezentarea poziției parametrului ΔT<sub>1</sub> – ca și pentru subrăcirile ce vor fi analizate în continuare – s-a utilizat ca referință valoarea reală (măsurată) a temperaturii Tmst, determinată cu ajutorul cupei cu Te. În cazul ambilor inoculanți utilizați, procesul de inoculare a topiturii realizat înaintea procesului de solidificare conduce la o

Tabel 4.14. Parametrii reprezentativi ai curbelor de răcire

Nr. Crt.	Starea de inoculare*	Cantitate adăugată %	Canal de Achiziție	Parametrii reprezentativi ai Curbelor de Răcire, [°C]						Recalescența eutectică
				TM	TAL	TSEF	TEU	TER	TES	$\Delta Tr = TER - TEU$
Intervalul [Diferența]	N.I.	-		1366.5	1195.4	1166.8	1104.8	1111.4	1076.4	6.59
	LaCaAlFeSi	0.25		1261.51 - 1309.01 [47.5] {1286.44}	1207.4 - 1209.7 [2.3] {1208.7}	1181.8 - 1190.6 [8.8] {1185.3}	1133.7 - 1136.5 [2.8] {1134.9}	1137.0 - 1140.6 [3.6] {1139.0}	1099.8 - 1104.5 [4.7] {1102.4}	3.34 - 4.88 [1.54] {4.10}
		0.25 + Te		1222.25 - 1235.59 [13.34] {1228.42}	1206.51 - 1212.56 [6.05] {1209.0}	1173.8 - 1177.3 [3.5] {1175.2}	1114.0 - 1119.5 [5.5] {1117.6}		1068.9 - 1076.0 [7.1] {1072.5}	-
	CaAlFeSi	0.25		1255.35 - 1290.47 [35.13] {1272.01}	1214.2 - 1216.5 [2.3] {1215.4}	1188.38 - 1194.73 [6.35] {1192.6}	1138.0 - 1140.4 [2.4] {1138.8}	1142.8 - 1146.0 [3.2] {1144.2}	1106.1 - 1112.5 [6.4] {1109.0}	4.77 - 6.04 [1.26] {5.39}
0.25 + Te			1233.33 - 1235.6 [2.27] {1234.18}	1210.5 - 1215.4 [4.9] {1212.8}	1177.0 - 1186.2 [9.2] {1183.1}	1118.7 - 1119.6 [0.9] {1119.1}		1071.2 - 1082.1 [10.9] {1076.7}	-	

\* N.I.: neinoculate; \*\* Te: adaos de Te în cupele ceramice, înainte de turnarea fontei

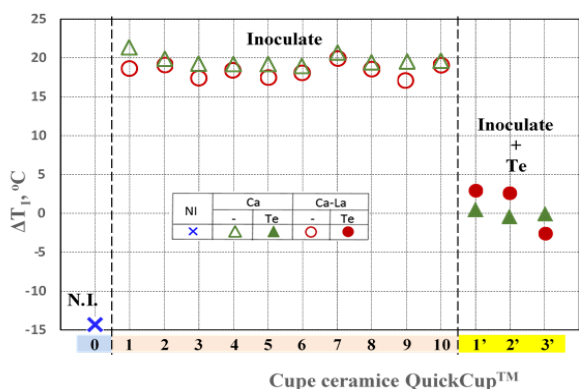
Tabelul 4.15. Parametrii de subrăcire reprezentativi pentru procesul solidificării, raportați la diversele soluții propuse pentru calculul temperaturilor de echilibru eutectic

Tip Inoc.	Notăție C.R.	Inoc %	$\Delta T_m / ^\circ C$			$\Delta T_1 / ^\circ C$				$\Delta T_2 / ^\circ C$				$\Delta T_3 / ^\circ C$			
			Sillen	Kanno	UPB	Sillen	Kanno	UPB	Te_real	Sillen	Kanno	UPB	Te_real	Sillen	Kanno	UPB	Te_real
N.I.		-	59.95	46.00	46.71	-21.23	-11.28	-20.03	-14.31	-14.64	-4.69	-13.44	-7.72	-49.57	-39.62	-48.37	-42.65
LaCaAlFeSi	Intervalul	0.25	27.30 ÷ 30.13	13.40 ÷ 16.22	24.23 ÷ 27.05	5.98 ÷ 8.80	16.36 ÷ 19.18	7.91 ÷ 10.73	17.08 ÷ 19.90	9.32 ÷ 12.93	19.70 ÷ 23.30	11.25 ÷ 14.85	20.42 ÷ 24.02	-27.89 ÷ -23.19	-17.52 ÷ -12.81	-25.97 ÷ -21.26	-16.80 ÷ -12.09
			[2.82]	[3.60]	[4.70]												
	[Diferența]	0.25+Te	{28.86}	{14.95}	{25.78}	{7.25}	{17.63}	{9.18}	{18.35}	{11.35}	{21.73}	{13.28}	{22.45}	{-25.29}	{-14.91}	{-23.36}	{-14.19}
			44.27 ÷ 49.80	30.36 ÷ 35.89	41.19 ÷ 46.72	-13.69 ÷ -8.16	-3.31 ÷ 2.22	-11.76 ÷ -6.23	-2.59 ÷ 2.94	-13.69 ÷ -8.16	-3.31 ÷ 2.22	-11.76 ÷ -6.23	-2.59 ÷ 2.94	-58.79 ÷ -51.66	-48.41 ÷ -41.28	-56.86 ÷ -49.74	-47.69 ÷ -40.56
CaAlFeSi	[Diferența]	0.25+Te	[46.23]	[32.32]	[43.15]	{-10.12}	{0.26}	{-8.19}	{0.98}	{-10.12}	{0.26}	{-8.19}	{0.98}	{-55.14}	{-44.76}	{-53.21}	{-44.04}
			[5.53]	[7.13]													
	{Media}	0.25	24.31 ÷ 26.70	10.36 ÷ 12.75	21.57 ÷ 23.96	12.02 ÷ 14.42	21.97 ÷ 24.37	13.22 ÷ 15.61	18.94 ÷ 21.33	16.79 ÷ 19.96	26.74 ÷ 29.91	17.99 ÷ 21.16	23.71 ÷ 26.88	-19.94 ÷ -13.50	-9.99 ÷ -3.55	-18.75 ÷ -12.31	-13.03 ÷ -6.59
			[2.39]	[3.17]	[6.44]												
[Diferența]	0.25+Te	{25.94}	{11.99}	{23.20}	{12.79}	{22.74}	{13.98}	{19.70}	{18.17}	{28.12}	{19.37}	{25.09}	{-16.99}	{-7.04}	{-15.79}	{-10.07}	
		45.15 ÷ 46.07	31.20 ÷ 32.12	42.41 ÷ 43.33	-7.34 ÷ -6.43	2.61 ÷ 3.52	-6.15 ÷ -5.23	-0.43 ÷ 0.49	-7.34 ÷ -6.43	2.61 ÷ 3.52	-6.15 ÷ -5.23	-0.43 ÷ 0.49	-54.82 ÷ -43.92	-44.87 ÷ -33.97	-53.62 ÷ -42.73	-47.90 ÷ -37.01	
			[0.92]	[10.90]													
			{45.64}	{31.69}	{42.90}	{-6.92}	{3.03}	{-5.72}	{-0.00001}	{-6.92}	{3.03}	{-5.72}	{-0.00001}	{-49.28}	{-39.33}	{-48.08}	{-42.36}

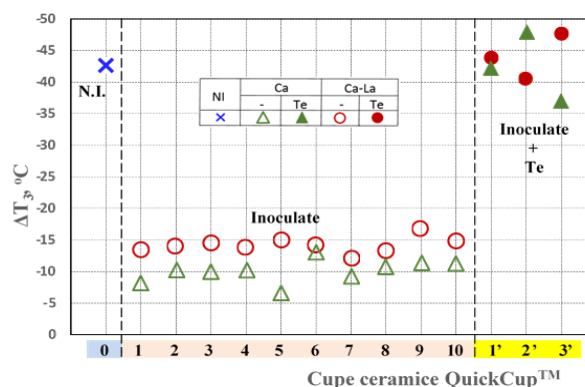
îmbunătățire vizibilă - prin faptul că  $\Delta T_1$  a crescut de la o valoare negativă ( $-14^\circ\text{C}$ ) până la valori pozitive ( $17-20^\circ\text{C}$ ) - a calității fontelor. Inocularea stopând astfel formarea carburilor libere și promovând crearea condițiilor favorabile nucleerii grafitului, pentru cazul condițiilor de solidificare utilizate: forme din material ceramic și probe turnate ce au un modul de răcire de  $7.3\text{mm}$ .

Adăugarea Te în cupa ceramică, înainte de turnarea fontei, contribuie la o scădere importantă a valorilor parametrului  $\Delta T_1$ , la fontele inoculate, respectiv până la valori situate între  $-2.5 - +2.5^\circ\text{C}$ . Astfel încât a fost promovată formarea carburilor, procesul solidificării fiind deplasat în sistemul carbidic.

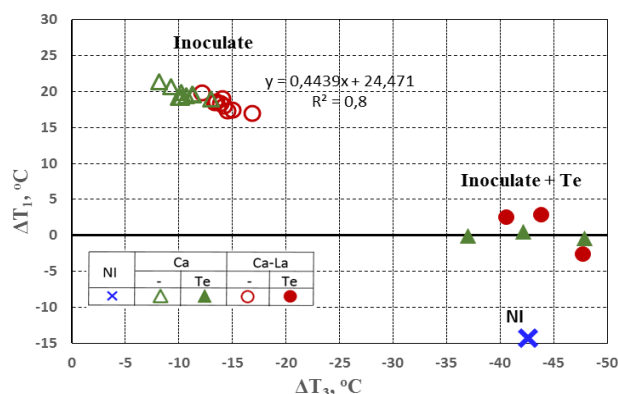
În Fig. 4.5 sunt prezentate pozițiile subrăcirilor  $\Delta T_3$  în cazul fontelor experimentale turnate. Fonta neinoculată (N.I.) a solidificat la o temperatură foarte scăzută, întrucât TES este cu mai mult de  $40^\circ\text{C}$  sub valoarea lui  $T_{mst}$  ( $\Delta T_3 = -42.5^\circ\text{C}$ ). Inocularea influențează semnificativ (pozitiv) ultima parte a procesului de solidificare - prin faptul tratamentul micșorează subrăcirea ( $\Delta T_3 = -5 - -15^\circ\text{C}$ ) - într-o mai mare măsură pentru cazul fontelor inoculate cu Ca-FeSi. Adăugarea Te (element antigrafitizant) înaintea solidificării afectează drastic momentul de sfârșit al inoculării, fapt ilustrat prin valoarea lui  $\Delta T_3$  care prezintă o creștere (în valori negative) până la valori cuprinse între  $-40 - -47^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4.4.** Subrăcirea ( $\Delta T_1 = \text{TEU} - T_{mst,real}$ ) în punctul pragului inferior al temperaturii reacției eutectice (TEU) luând ca referință temperatura eutectică metastabilă reală ( $T_{mst,real}$ ) [0: neinoculată; 1 – 10: inoculată; 1' – 3': inoculată + adaos Te]



**Fig. 4.5.** Subrăcirea de la sfârșitul solidificării luând ca referință temperatura eutectică metastabilă reală ( $T_{mst,real}$ ) [0: neinoculată; 1 – 10: inoculate; 1' – 3': inoculate + adaos Te]



**Fig. 4.6.** Relația dintre subrăcirea de la sfârșitul solidificării ( $\Delta T_3$ ) și subrăcirea în prima parte a reacției eutectice, corespunzătoare pragului inferior al temperaturii eutectice ( $\Delta T_1$ ) pentru fontele neinoculate (N.I.), inoculate și respectiv pentru cele inoculate + Te.

având ca rezultat un  $\Delta T_3$  nu mai scăzut de  $-17^\circ\text{C}$  și un  $\Delta T_1$  mai mare de  $17^\circ\text{C}$ . Cu cât valoarea lui  $\Delta T_1$  este mai ridicată (respectiv, cu cât este o subrăcire mai scăzută la începutul reacției eutectice), cu atât și la sfârșitul solidificării va exista o subrăcire mai scăzută (cu valori mai puțin negative), acest comportament este valabil în cazul ambelor sisteme de inoculare, între acestea existând o bună corelare.

În Tabelul 4.16 sunt prezentate valorile parametrilor specifici primei derivate a curbelor de răcire, cele care influențează în principal sfârșitul solidificării topiturii. O valoare mai mare

În Figura 4.6 este prezentată relația dintre subrăcirea de la sfârșitul solidificării ( $\Delta T_3$ ) și subrăcirea din prima parte a reacției eutectice, corespunzătoare celei mai scăzute temperaturi eutectice, ( $\Delta T_1$ ). În cazul fontei de bază, ambii parametri ai subrăcirii au valori negative, care corespund subrăcirii celei mai ridicate pentru întregul proces de solidificare, proces care s-a desfășurat la o temperatură sub valoarea temperaturii eutectice metastabile, promovând apariția carburilor în locul grafitului (inclusiv în suprafața dintre celulele eutectice) și a defectelor de contracție în spațiul dintre celulele eutectice.

Inocularea afectează ambii parametri de subrăcire luați în considerare, acest lucru

a lui GRF1 se traduce prin faptul că nucleerea și creșterea eutectică se manifestă în timpi mai îndelungați, rezultând formarea unei cantități mai mari de grafit].

**Tabelul 4.16. Parametrii reprezentativi ai primei derivate a curbei de răcire (FDES, TEM) și factorii de grafitizare GRF1 și GRF2**

Nr. Crt.	Notație canal achiziție	Tip Inoculant	Cantitate Inoculant, %	FDES	TEM	GRF1	GRF2
				[°C/sec]	[°C/sec]	[sec]	[ $\Delta$ ]
		<i>N.I.</i>	-	-2.30	0.20	25.50	31.08
Intervalul		<i>LaCaAlFeSi</i>	0.25	-3.5 ÷ -3.27	0.17 - 0.24	43.6 - 50.5	16.74 - 19.38
				{0.24}	{0.06}	{6.9}	{2.64}
			0.25 + Te	-3.03 ÷ -2.85	-0.04 ÷ 0.03	21.5 - 30.5	30.5 - 39.17
				{-3.4}	{0.2}	{47.4}	{17.68}
Diferența		<i>CaAlFeSi</i>	0.25	{-2.95}	{0.0041}	-27.40	{34.09}
				{0.48}	{0.065}	{5.3}	{4.74}
			0.25 + Te	-3.55 ÷ -3.07	0.26 - 0.32	40.7 - 46.0	17.0 - 20.7
				{-3.41}	{0.28}	{43.7}	{18.56}
{Media}		<i>CaAlFeSi</i>	0.25	-2.99 ÷ -2.84	-0.03 ÷ -0.01	21.0 ÷ 24.6	31.6 ÷ 45.5
				{0.15}	{0.018}	{3.6}	{13.9}
			0.25 + Te	{-2.91}	{-0.0228}	{23.3}	{37.775}

În *Figura 4.8* se realizează o comparație între valorile recalescenței eutectice ( $\Delta Tr$ ) și viteza maximă a recalescenței (TEM) pentru cazul celor două fonte inoculate. Este vizibil faptul că inocularea cu Ca<sub>3</sub>La-FeSi conduce la obținerea unor valori mai mici ale recalescenței ( $\Delta Tr = 3 - 5^\circ C$ ) și ale vitezei maxime a recalescenței (TEM = 0.18 - 0.24°C/s) – comparativ cu sistemul de inoculant comercial Ca-FeSi (valorile obținute în acest caz, fiind:  $\Delta Tr = 5 - 6^\circ C$ , TEM = 0.26 - 0.34°C/s) – în medie cu 25 - 30%. Tratamentele cu Te, puternic antigrafitizate, conduc la evitarea apariției grafitului, astfel încât tot conținutul de carbon nedizolvat în austenită a format carburi.

Conform *Figurilor 4.9 și 4.11*, inocularea a contribuit la creșterea capacității fontei de a forma grafit în timpul solidificării, deoarece valoarea parametrului GRF1 a crescut, de la un nivel al valorii sale de 25.5 în fontele neinoculate până la valoarea de 43.7 pentru inocularea cu Ca-FeSi iar pentru fontele inoculate cu Ca<sub>3</sub>La-FeSi până la valoarea de 47.4. Inocularea cu Ca<sub>3</sub>La-FeSi conduce la o valoare mai ridicată a factorului GRF1 decât valoarea obținută pentru inocularea cu Ca-FeSi (respectiv valori între 43.6-50.5, în primul caz, comparativ cu 40.7 - 46.0, în al doilea caz). Așa cum era de așteptat, adaosul de Te efectuat după inoculare a anulat efectul grafitizant al acestui tratament metalurgic, astfel încât factorul GRF1 a revenit la valorile inițiale ale fontei de bază.

Valorile inferioare ale parametrilor GRF2 și FDES denotă o calitate mai bună a fontelor. În cazul de față inocularea a redus valoarea parametrului GRF2 de la GRF2<sub>nein.</sub> ~ 31 până la valori situate în intervalul 16 - 20, în cazul ambilor inoculanți; iar din punct de vedere al performanței inoculantul Ca<sub>3</sub>La-FeSi se situează mai bine cu un interval de valori între 16.7 - 19.38 (și o medie de 17.68) versus intervalul valoric 17.0 - 20.7 (cu media 18.56) al inoculantului Ca-FeSi. Adăugarea telurului, după inoculare, a mărit valoarea factorului GRF2 până la un nivel situat chiar deasupra intervalului obținut de fonta neinoculată (30 - 45). Un comportament asemănător a fost înregistrat și pentru parametrul FDES. Astfel, dacă fonta neinoculată este caracterizată prin-un FDES = -2.30°C/s, procesul de inoculare deplasează valoarea acestui parametru până la valori cuprinse între -3.3 - -3.6 °C/s, în timp ce adaosul de Te după inoculare conduce la un interval cu limite valorice intermediare (-2.8 - -3.0°C/s).

Se observă faptul că performanța aliajului Ca<sub>3</sub>La-FeSi – comparativ cu inoculantul Ca-FeSi – este mai bună în cazul evaluării realizate prin prisma parametrului GRF1 (care pare mai sensibil la variațiile topiturii ce se solidifică), față de aceea sesizabilă prin intermediul parametrilor GRF2 sau FDES. Capacitatea de acțiune a inoculantului se manifestă nu numai în condițiile în care doar inoculantul acționează asupra topiturii ci și în cazul manifestării unui factor puternic antigrafitizant, cum este acela al adaosului de Te, deși în aceste condiții capacitatea inoculantă are un nivel mai redus de eficiență.

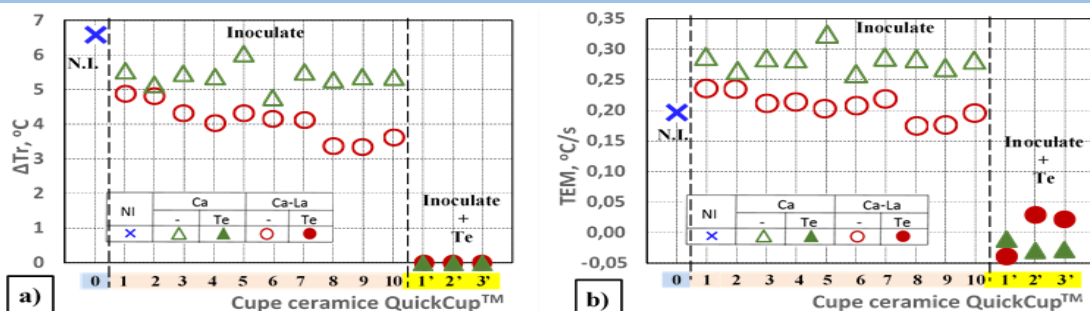


Fig. 4.8. Variația recalescenței eutectice,  $\Delta Tr$  (a), viteza maximă a recalescenței (reacției eutectice) TEM (b) și poziția acestora, ca valoare absolută, medie și abatere față de medie a valorilor reale obținute (c) în cazul celor două fonte inoculate [N.I. – fontă neinoculată]

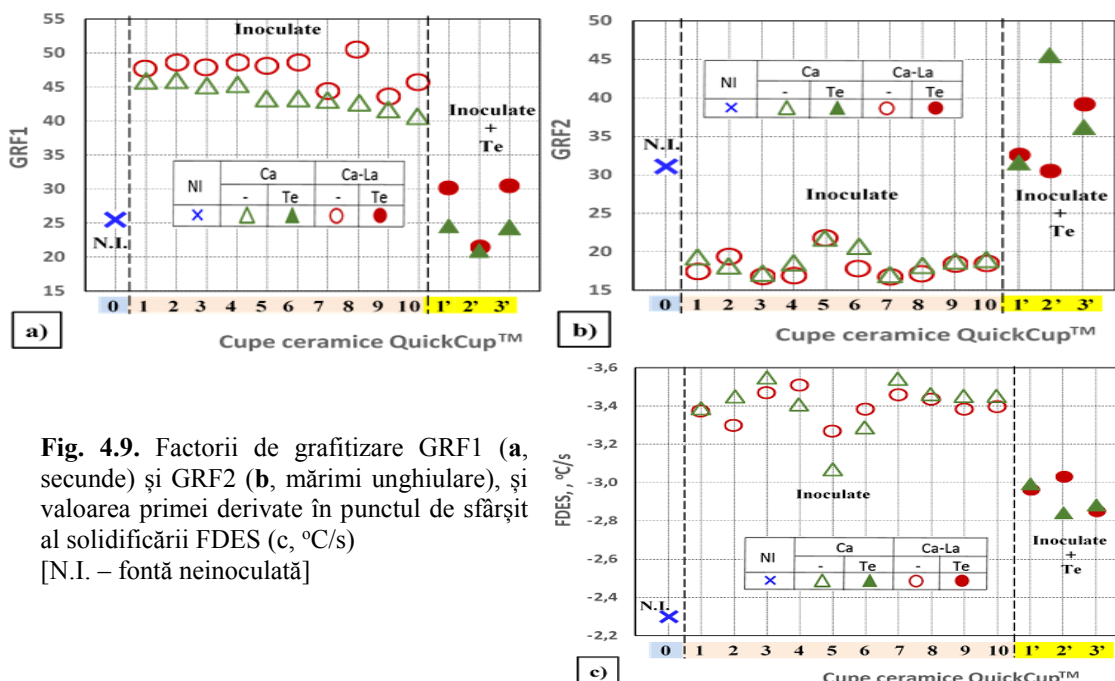


Fig. 4.9. Factorii de grafitizare GRF1 (a, secunde) și GRF2 (b, mărimi unghiulare), și valoarea primei derivate în punctul de sfârșit al solidificării FDES (c,  $^{\circ}C/s$ ) [N.I. – fontă neinoculată]

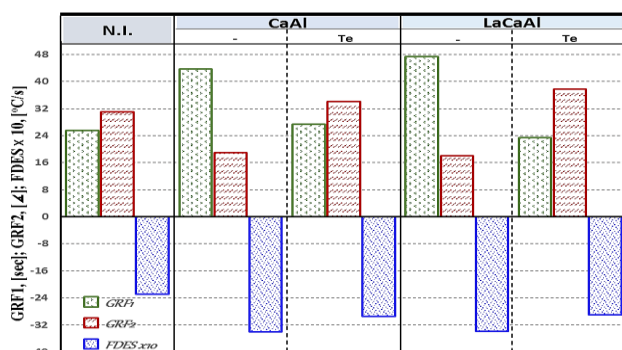
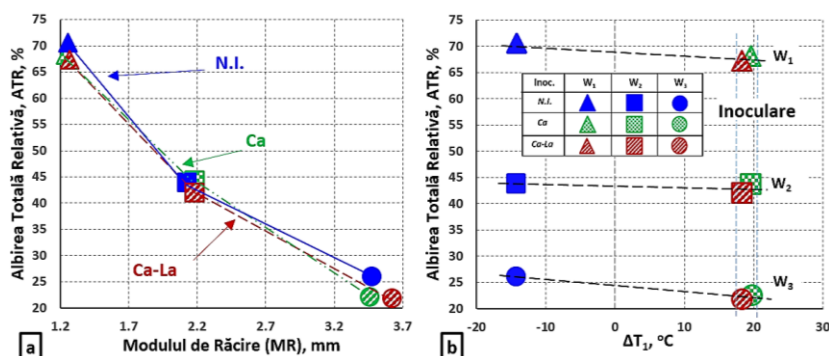


Fig. 4.11. Valoarea medie și limitele valorilor parametrilor de grafitizare GRF1 (secunde), GRF2 (mărimi unghiulare) și valoarea primei derivate în punctul de sfârșit al solidificării FDES ( $^{\circ}C/s$ ) a fontelor neinoculate (N.I.) și inoculate (Ca, Ca-La), [Te – adaos de Te după inoculare]

#### 4.1.5 Tendința de albire

În urma efectuării controlului solidificării – prin intermediul metodei determinării tendinței de formare a carburilor (de albire) – se prezintă, în Fig. 4.14. a, rezultatele obținute, pentru fontele inoculate turnate, sub forma albirii totale relative (ATR), care este influențată de către





**Fig. 4.14.** Albirea totală relativă, ATR corelată cu (modulul de răcire) MR, (a) și relația dintre ATR și parametrul subrăcirii (b) de la sfârșitul solidificării ( $\Delta T_1$ ) [ $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ - probe până]

Acest efect este valabil pentru ambele sisteme de inoculare, dintre care mai eficient (cu ~20%) este sistemul Ca,La-FeSi. Capacitatea de inoculare superioară a aliajului Ca,La-FeSi este mai vizibil - ținând seamă și de valoarea reală a modulului de răcire - în cazul probelor până tip  $W_1$  (solidificare la viteza de răcire cea mai mare). Această capacitate este foarte importantă pentru categoria de piese turnate care au pereți subțiri (pereți mai mici de 5mm).

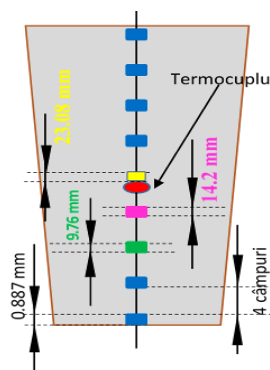
În Fig. 4.14. b, e ilustrat efectul și importanța inoculării pentru controlul tendinței de albire și, de asemenea, relația dintre tendința de albire a fontelor cenușii și subrăcirea eutectică  $\Delta T_1$  (ce privește temperatura pragului inferior al reacției eutectice, TEU, corelată cu temperatura eutectică metastabilă  $T_{mst}$ ).

#### 4.1.6 Analiza structurală

##### 4.1.6.1 Analiza optică metalografică calitativă

În vederea realizării analizelor microstructurale calitative s-a utilizat, ca principiu de lucru, metoda prezentată în Capitolul II (Metoda de cercetare). Față de cele prezentate ar trebui menționat suplimentar faptul că, ulterior realizării analizei și obținerii concluziilor - în vederea prezentării rezultatelor în lucrare - s-au realizat următoarele sistematizări.

Ulterior achizițiilor de imagini a fost realizat un calcul în vederea determinării distanțelor la care se localizează fiecare poză pe proba reală. Localizările imaginilor pe proba analizată nu corespund exact cu distanța de 10 mm față de centrul termocuplului, acestea fiind situate la distanța de 9,76 mm, însă și din punctul de vedere al structurii observate dar și din punctul de vedere al diferenței față de valoarea recomandată de ATAS-Novacast structura analizată se încadrează în aprecierile structurale menționate de ATAS, confirmându-le. În Fig. 4.15. sunt prezentate grafic pozițiile reale ale imaginilor achiziționate la microscop și analizate - pentru probele studiate - în vederea stabilirii caracteristicilor microstructurale ale grafitului și matricei metalice.



**Fig. 4.15.** Modul de dispunere reală imaginilor microstructurale analizate în probele inoculate cercetate

#### A. Grafitul

Fonta de referință (neinoculată) prezintă o structură tipică de fontă cenușie cu grafit lamelar de subrăcire (de tip D, conform ISO-915), cu excepția centrului probei, unde structura evoluează către grafit lamelar interdendritic de tip E. De asemenea, în zona centrului termic al probei și pe suprafețe largi situate deasupra termocuplului, sunt prezente zone cu retasuri. Proba inoculată cu sistemul clasic inoculant ( $CaAlFeSi$ ) prezintă o structură cu grafit lamelar interdendritic (tip E) în cea mai mare parte a probei, cu excepția zonei centrale unde - sub influența Ca și a temperaturii din centrul termic al probei - lamelele de grafit au evoluat spre grafit de tip A, bine dezvoltate. În zona superioară a probei (la baza mare) - unde se manifestă influența zonei de capăt - grafitul are o evoluție spre grafit lamelar de subrăcire (de tip D). În ceea ce privește proba inoculată cu sistemul complex  $LaCaAlFeSi$ , aceasta prezintă preponderent, o structură cu grafit lamelar interdendritic (de tip E), cu excepția zonei

viteza de răcire a solidificării - exprimată prin modulul de răcire al piesei turnate - precum și de către sistemul de inoculant utilizat (în cazul de față: Ca,La-FeSi versus Ca-FeSi). Scăderea vitezei de răcire a solidificării - realizată prin creșterea modulului de răcire - conduce la scăderea incidenței formării carburilor, exprimată prin scăderea valorii albirii totale relative.

superioare a probei (a bazei mari) unde grafitul format este un grafit lamelar de subrăcire de tip D. Ca și în cazul celorlalte două probe, în zona centrală a probei inoculate cu LaCaAlFeSi se observă o mai bună dezvoltare a lamelelor de grafit. Comparând probele inoculate se observă, la proba tratată cu CaAlFeSi, că lamelele de grafit sunt mai puține numeric, dar din punct de vedere al creșterii lamelelor acestea sunt mai bine dezvoltate. În cazul sistemului LaCaAlFeSi se constată prezența unui număr mai mare de particule de grafit, lungimea și gradul de dezvoltare al acestora fiind inferioare, comparativ cu cazul inoculantului clasic. Fontele inoculate nu prezintă zone cu retasuri, ceea ce confirmă efectul pozitiv al inoculării, în ambele cazuri.

### B. Masa metalică de bază

Analiza masei metalice de bază a fontei neinoculate relevă o structură perlitică, în partea inferioară a probei. În zona bazei mici există o cantitate mai mare de carburi (~3–5%), în timp ce în zona superioară a probei – deasupra zonei termocuplului – este prezentă o structură carbidică (ledeburită, steadită) în care este prezent și eutectic fosforos. În ceea ce privește fontele inoculate, în general – pe suprafețele cele mai mari – ambele fonte experimentale au o structură perlito-feritică, cu conținuturi de ferită situate la valori sub 2%. În cazul acestora cantitatea de ferită este mai pronunțată în zona inferioară (spre baza mică ~3–5% ferită) dar și în zona superioară a probelor (baza mare), cu ~2–4% ferită în cazul LaCaAlFeSi și ~3–5% în cazul CaAlFeSi. Și în cazul fontelor tratate cu inoculanți s-au identificat zone cu eutectic fosforos.

### C. Celulele Eutectice

La analiza celulelor eutectice proba neinoculată prezintă – în zona inferioară a probei – un număr mic de celule eutectice acestea având, comparativ cu probele inoculate, dimensiunile cele mai mari. Comparativ cu proba neinoculată, probele inoculate au format un număr mare de celule eutectice, cea mai bună poziționare avându-o proba inoculată cu sistemul clasic, CaAlFeSi.

### D. Concluzie finală

În urma evaluării calitative a structurii metalografice s-a constatat faptul că probele prezintă anumite suprafețe caracterizate de o constanță structurală. Aceste suprafețe sunt situate în două zone caracteristice ale probelor, respectiv aproximativ la jumătatea distanței dintre termocuplu și baza mică a probelor precum și la jumătatea distanței dintre termocuplu și baza mare a probelor. În urma acestor observații s-a decis ca analizele cantitative să fie realizate doar la suprafața inferioară a probelor, la distanța de ~9–10 mm față de baza mică a probelor QuickCup™.

#### *4.1.6.2 Analiza optică metalografică cantitativă*

Conform celor menționate la analiza metalografică calitativă (subcap. 4.1.6.1) pentru efectuarea analizelor structurale metalografice cantitative ale probelor sau folosit (pentru analiza grafitului și masei metalice de bază) imaginile situate la distanțe de 8,87–9,76μm față de baza mică, respectiv la aproximativ 9 μm față de termocuplu. În ceea ce privește analiza celulelor eutectice, au fost selecționate imaginile situate la distanța de 6,66–9,98μm față de baza mică a probelor.

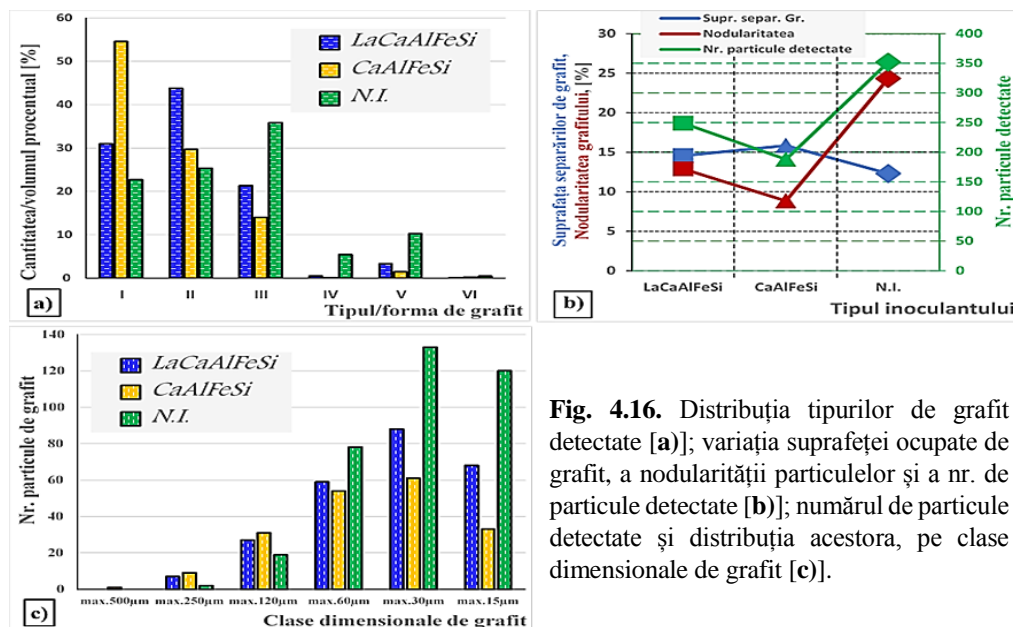
### A. Grafitul

Ulterior realizării analizelor automate de imagine rezultatele obținute pentru acestea au fost centralizate tabelat. În *Fig. 4.16* sunt prezentate grafic rezultatele analizelor grafitului (suprafața ocupată de grafit; forma, distribuția, nodularitatea și dimensiunile grafitului precum și caracteristicile morfologice ale acestuia).

Raportul generat prezintă o poziție în care grafitul, format în proba neinoculată, este cel mai deficitar, situare ilustrată prin: a) numărul mare de particule detectate, cu b) suprafața separărilor de grafit cea mai mică, c) forma predominantă de grafit fiind cea compactă iar e) dimensiunile grafitului fiind mici; toate acestea generând o nodularitate mare (~24%) pentru o fontă cenușie.

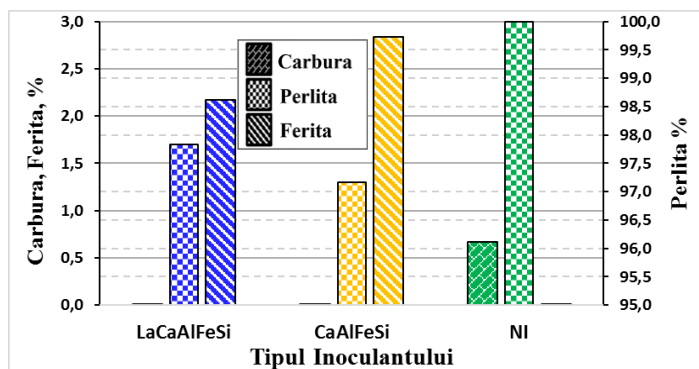
Pentru proba tratată cu sistemul complex LaCaAlFeSi a germinat un nr. de 249 incluziuni (cu ~25% mai multe incluziuni decât la inoculantul clasic), dar suprafața ocupată de acestea (14.55% din suprafața microstructurală analizată) este foarte apropiată de cea rezultată la tratarea cu inoculantul clasic. Peste 60% din particule au dimensiuni mici, între 15–30μm – iar ~37% între 60–250μm –, însă gradul de nodularitate este de aproape 2 ori mai mic decât cel

al fontei neinoculate (~13%), forma acestora fiind preponderent de tip II și I (conform ISO-945). Proba inoculată cu inoculantul uzual, CaAlFeSi, are cel mai mic număr de incluziuni formate (189) dar cea mai mare suprafață ocupată cu grafit (~15,9%). Forma preponderentă de grafit fiind cea de tip I (~54.6%, urmată de tipul II, cu ~30%) iar ~49% dintre lamelele de grafit au dimensiuni cuprinse între 60–250μm, nodularitatea (cea mai mică) reflectând și o dezvoltare bună a lamelelor de grafit (~8.8% nodularitate).



**Fig. 4.16.** Distribuția tipurilor de grafit detectate [a]; variația suprafeței ocupate de grafit, a nodularității particulelor și a nr. de particule detectate [b]; numărul de particule detectate și distribuția acestora, pe clase dimensionale de grafit [c].

Rezultatele obținute în cazul analizei microstructurale a grafitului – din punctul de vedere al numărului de particule de grafit formate - sunt confirmate de analiza termică a curbelor de răcire, prin parametrii GRF1 și GRF2 (care redau o poziționare grafitizantă superioară a inoculantului cu LaCa), iar cele privitoare la suprafața de grafit formată sunt confirmate de către valorile constantelor de grafitizare ( $K'gr$  și  $K''gr$ ) obținute în cazul analizei chimice preliminare.



**Fig. 4.17.** Caracteristicile masei metalice de bază (ferita, perlita, carburile) în funcție de tipul de inoculant utilizat

consecință cantitatea medie de ferită se situează la valori de 2,2% (mai avantajoase, în termeni de eficiență) pentru inoculantul LaCaAlFeSi și respectiv 2,8% pentru inoculantul din sistemul CaAlFeSi, rezultate ce confirmă rezultatele obținute la analiza chimică preliminară realizată - prin parametrii de perlitzare (Px) și feritizare (F/%) - dar și analiza grafitului, prin faptul că o capacitate sporită de formare a feritei este specifică incluziunilor de grafit cu dimensiunile cele mai mari (obținute, precum s-a văzut, în cazul sistemului CaFeSi).

### C. Analiza celulelor eutectice

Rezultatele analizei automate (utilizând 2 linii transversale de intercepție - dispuse la o distanță de 1700 μm între ele - fiecare cu o lungime de 4434,37 μm) a imaginilor structurale sunt redată în **Tabelul 4.25.**

### B. Analiza masei metalice de bază

Datele analizei masei metalice de bază (v. Fig. 4.17.) relevă faptul că fontele experimentale au o structură perlitică. Fonta neinoculată are o structură perlitică însă prezintă, în zona analizată, carburi (cu valori de 0,67%, din suprafață). Fontele inoculate au o masă metalică perlito-feritică, cu perlită situată la valori de 97.8%, pentru fonta inoculată cu sistemul complex LaCaAlFeSi, și respectiv 97.2%, pentru cea tratată cu inoculantul clasic, CaAlFeSi. În



**Tabelul 4.25. Caracteristicile celulelor eutectice detectate în fontele experimentale**

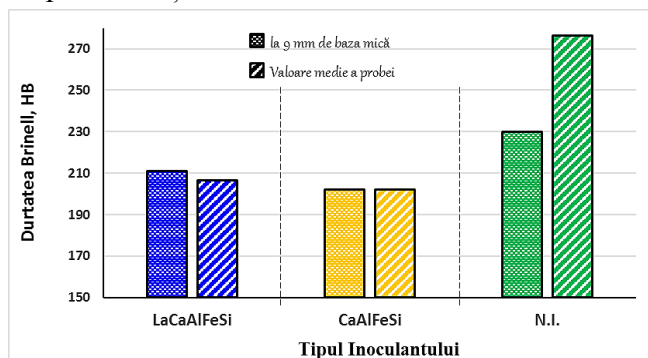
Nr. Crt	Tipul Inoculantului	Dimensiunea totală (lungimea) a liniei de analiză, [ $\mu\text{m}$ ]*	Nr. de grăunți, 1/cm	Dimensiunea medie de grăunte, [ $\mu\text{m}$ ]
1	<i>LaCaAlFeSi</i>	8868,45	19	466,77
2	<i>CaAlFeSi</i>		21	422,32
3	<i>N.I.</i>		17	521,69

Conform acestora – comparativ cu proba de referință – ambele fonte inoculate au un număr mai mare de celule eutectice, fapt confirmă acțiunea inoculantă a modificatorilor grafitizanți. În ceea ce privește poziționarea celor doi inoculanți utilizați, deși inoculantul complex LaCaAlFeSi a produs, comparativ cu proba de referință (neinoculată, 17 celule 1/cm), un grad de finisare mai bun al celulelor cu ~ 10% (un număr de 19 grăunți, 1/cm) acesta este devansat – ca nivel de performanță – de sistemul inoculant clasic, CaAlFeSi, cu ajutorul căruia a fost obținut un grad de finisare a celulelor (comparativ cu proba neinoculată) mai mare cu ~20% (un număr de 21 de celule, 1/cm), respectiv o dimensiune a celulelor de 422 $\mu\text{m}$  față de 522 $\mu\text{m}$  în cazul probei netratate.

#### 4.1.7. Duritatea Brinell

Pentru determinarea durității Brinell, și realizării amprentelor, au fost selecționate în vederea realizării analizelor, jumătățile opuse celor utilizate pentru analiza metalografică. Ulterior pregătirii acestora, au fost realizate amprentele cu ajutorul forței (de 178.5kgf) aplicată unei bile de oțel cu diametrul de 2.5 mm, pentru o perioadă de 5 sec.

Rezultatele obținute - determinate la o distanță de 9 mm față de baza mică a probelor, precum și cele ale durităților medii (pentru fiecare probă) - după determinarea dimensiunilor amprentelor și transformarea acestora în valori ale durității Brinell, sunt redată în *Figura 4.21*.

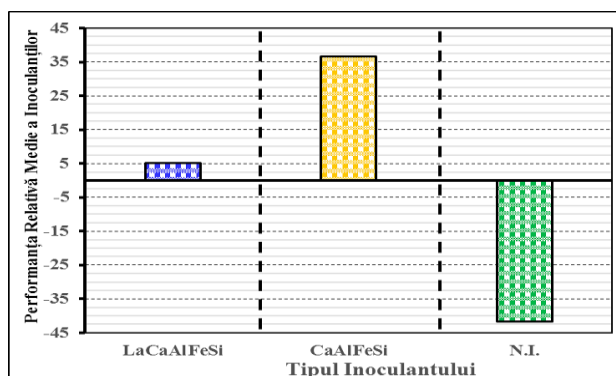


**Fig. 4.21.** Corelația între valorile durității Brinell de la înălțimea de 9mm față de baza mică și cele obținute pe toată înălțimea probelor, pentru fontele experimentale analizate

Analizele realizate anterior precum și cele de față evidențiază faptul că procesul de tratament aplicat fontelor experimentale au înlăturat fenomenul de formare a carburilor (prezent în cazul fontei neinoculate) astfel încât, în fontele inoculate, variația valorilor durității se datorează – și în asociere cu alți factori – variației raportului perlită-ferită (evidențiat și anterior în cadrul analizei chimice, indirect prin intermediul factorilor perlitizanți,  $P_x$ , și feritizanți,  $F$ ) precum și dimensiunilor și tipului grafitului format, evidențiate în cadrul analizei structurale a grafitului în structura fontei. În privința fontelor inoculate, în cazul tratamentului uzual (cu sistemul CaAlFeSi) este vizibilă poziționarea inferioară a acestuia, comparativ cu tratamentul realizat cu sistemul inoculant LaCaAlFeSi prin care s-a reușit realizarea unui control mai eficient asupra cantității de ferită formate precum și al înlăturării carburilor.

Analizând comparativ cele două seturi de date obținute – mediile durităților pe întreaga probă și valorile durităților obținute la o distanță de ~10 mm față de baza mică (v. *Fig. 4.21*) – pentru fontele inoculate cu cele două sisteme de inoculanți se observă faptul că există o bună corelație între acestea, diferențele dintre aceste seturi de date neinfluențând în esență capacitatea de caracterizare a proprietăților durității în proba analizată. În concluzie setul de date obținut de la analiza realizată la înălțimea de ~10mm față de baza mică poate fi utilizat în cadrul studiului programului experimental ulterior, în vederea realizării unei clasificări a fontelor tratate în vederea stabilirii nivelului de performanță a acestora.

În urma realizării tuturor analizelor proiectate pentru Programul Experimental I a fost efectuată o analiză cuprinzătoare pentru a putea contura o concluzie generală referitoare la



**Fig. 4.22.** Performanța relativă medie a inoculanților, obținută în urma realizării a diverse tipuri de analize (analiza termică, microstructurală și a durității), pentru focurile experimentale analizate

performanță relativă medie obținută de 36,68%) și respectiv de ~47%, pentru cazul tratamentului realizat cu sistemul inoculant LaCaAlFeSi (la o performanță relativă medie obținută de 5,12%).

performanța fontelor cercetate. Din datele de performanță medie, corespunzătoare fontelor experimentale inoculate – analizate comparativ cu fonta neinoculată – se observă faptul că tratamentul inoculant aplicat asupra fontelor experimentale a avut un efect pozitiv asupra proprietăților probelor turnate, astfel încât caracteristicile probelor inoculate au fost îmbunătățite într-o măsură considerabilă: de la un nivel de performanță (negativ) de ~- 41% al fontei neinoculate s-a produs o modificare a calității probelor semnificativă, acestea prezentând creșteri de ~78% (pentru fonta inoculată cu inoculantul CaAlFeSi, la o

## 4.2 Cercetări privind modificarea produsă asupra procesului de solidificare al fontelor cenușii hipoeutectice, de către inoculanții ce conțin La în asociere cu diferite alte elemente active (Ba, Zr, Ti), [Programul experimental II]

### 4.2.1. Parametrii programului experimental

Din punct de vedere al coordonatelor principale de realizare practică a elaborării și turnării probelor, sub raport termic, evacuarea din cuptor (după procesarea fontei în interiorul acestuia) și turnarea probelor în forme s-a realizat la temperaturi foarte apropiate de cele stabilite prin programul experimental, de asemenea au fost obținute 12 probe în cupe ceramice – fiind realizate probe dublate cu același inoculant în câte 2 cupe ceramice, în vederea asigurării certitudinii de achiziție a datelor – și o probă tip OES, neexistând nicio probă ratată în timpul turnării.

### 4.2.2 Caracteristicile fizice ale probelor turnate

După dezbaterile probelor și obținerea caracteristicilor acestora, datele obținute au fost analizate în vederea selectării – din fiecare tip de inoculant experimental – a câte uneia din cele 2 probe turnate care să corespundă cât mai bine, din punct de vedere al caracteristicilor lor (calitatea curbei de răcire achiziționate, defecte de turnare, grad de umplere etc), obiectivelor cercetării.

### 4.2.3 Compoziția chimică a fontelor elaborate și parametrii de control

Deoarece procesul de inoculare s-a realizat în forme nu a mai fost posibilă prelevarea probelor OES înainte de turnarea probelor inoculate, analiza de compoziție fontei experimentale limitându-se, astfel, la rezultatele obținute după corecția compoziției fontei elaborate. Aceste date au fost utilizate pentru determinarea parametrilor specifici ai compoziției chimice și caracterizarea detaliată a fontei obținute.

**Tabelul 4.32. Parametrii specifici ai fontei experimentale, determinate pe baza compoziției chimice, pentru Programul Experimental II**

Șarja	Factor de perlitizare	Factor de feritizare	Corelațiile dintre Mn și S			Constantele de grafitizare		Gradul de eutecticitate		Elem. chim.
	$P_x$	$F/\%$	$Mn/S$ (%Mn) X (%S)	$\Delta Mn$	$K'gr$	$K''gr$	$CE$ [%]	$Sc$	$Si$	
I	7.28	0.67	24.17	0.00825	0.1017	0.75	1.00	4.11	0.965	1,11

Fonta elaborată se află (v. **Tabelul 4.32**) în intervalul fontelor hipoeutectice, cu CE <4.3% și Sc <1.0 corespunzător unui interval specific fontelor cenușii tip 250 [200]. Intenționat compoziția conține o foarte mică cantitate de sulf (<0.02%S) și de Al rezidual (<0.002%), precum și valori ale parametrilor de control (%Mn) x (%S) < 0.008, Mn/S < 25 și  $\Delta Mn$  < 0.15, toate acestea fiind adaptate creării unor condiții

critice pentru procesul de solidificare, din punct de vedere al subrăcirii eutectice. În acest mod devine posibilă evaluarea mai corectă și distingerea mai precisă a eficienței fiecărei variante de inoculant testate.

#### 4.2.4. Consumul real de inoculant

Deoarece un parametru esențial pentru proprietățile fontelor tratate îl constituie gradul de asimilare a inoculantului introdus în topitură s-a procedat la determinarea consumului real de inoculant.

**Tabelul 4.33. Consumul real de inoculant al probelor turnate cu fontele experimentale inoculate**

Nr. Crt.	INOCULANT				
	Sistem inoculant	Substanță activă	Cantitate teoretică	Procent	
				Teoretic	Real*
			[g]	[%]	[%]
1	La	La, Ca	0,37	0,10	0,10017
2	LaZr	La, Ca, Zr	0,37	0,10	0,10004
3	LaBa	La, Ca, Ba	0,37	0,10	0,10620
4	LaBaZr	La, Ca, Ba, Zr	0,38	0,10	0,09273
5	LaZrTi	La, Ca, Zr, Ti	0,39	0,1054	0,11097
6	LaBaZrTi	La, Ca, Ba, Zr, Ti	0,4	0,1054	0,10758

\* - fără Titan adăugat; cu adaos de Titan.

Analizând aceste rezultate – deși variațiile sunt destul de mici – se observă că probele inoculate cu La și LaZr sunt foarte apropiate de valorile proiectate, în timp ce pentru inoculanții LaBa, LaZrTi și LaBaZrTi valorile sunt mai mari, (cu diferențe față de referință de aproximativ 0,6; 0,5 și respectiv 0,2 %). În schimb sistemul de inoculant LaBaZr are diferența cea mai mare – fiind subinoculat – față de cel de referință, aceasta fiind de aproximativ 0,8% (în minus).

#### 4.2.5 Analiza termică a curbelor de răcire

Măsurarea și analizarea atentă a temperaturilor reprezentative (TAL, TSEF, TEU, TER, TES) au condus la identificarea unor efecte specifice produse de diversele variante de inoculanți testate. De asemenea, prima derivată a curbei de răcire oferă și alte informații, prin intermediul parametrilor TEM, FDES, GRF1 și GRF2.

**Tabelul 4.34. Parametrii reprezentativi ai Curbelor de Răcire, parametrii specifici primei derivate a acestora și Factorul grafitic (GRF1)**

Tipul Inoculantul	Parametrii curbelor de răcire [°C]						Parametrii primei derivate [°C/s]		GRF <sub>1</sub> [sec]	GRF <sub>2</sub> [μ]
	TM	TAL	TSEF	TEU	TER	TES	TEM	FDES		
La	1288.2	1162.3	1157.1	1145.3	1147.6	1110.6	0.094	-5.2	74.5	9
LaZr	1295.3	1161.8	1156.0	1145.1	1147.3	1108.7	0.101	-4.7	66.2	11,25
LaBa	1293.9	1161.8	1155.5	1144.8	1147.5	1107.7	0.123	-5.2	64.2	8
LaBaZr	1278.2	1162.5	1156.4	1145.1	1146.8	1104.3	0.092	-4.6	62.9	10,25
LaZrTi	1264.3	1162.3	1155.2	1144.8	1147.2	1105.8	0.095	-4.7	59.6	10
LaBaZrTi	1261.3	1163.3	1154.7	1144.9	1147.5	1109.6	0.114	-5.1	60.8	8,5

Capacitatea optimă de creștere a valorii parametrului TAL, și respectiv de promovare a formării dendritelor de austenită, a fost obținută prin inocularea cu inoculantul din sistemul complex LaBaZrTi urmat de inoculantul LaBaZr. Elementele active precum Ba, Zr și/sau Ti par să mărească capacitatea inoculantului pe bază de La de a promova nucleerea timpurie a austenitei, îmbunătățind astfel calitatea pieselor turnate.

În general valori ridicate ale parametrilor TEU și/sau TER, în special când există condiții critice de solidificare, conduc la obținerea unor proprietăți structurale îmbunătățite, prin împiedicarea formării carburilor și promovarea formării grafitului de tip A. Efectele exercitate asupra fontei de diversele variante de inoculanți comparați se caracterizează prin valori foarte apropiate – pentru parametrul TEU = 1144.8–1145.3°C (cu o variație maximă de 0.5°C) iar pentru TER = 1146.8–1147.6°C (cu o variație de maxim de 0.8°C) – dar care prezintă poziții specifice ce permit stabilirea efectelor pe care aceștia le au asupra reacției eutectice. Pentru începutul reacției eutectice sistemul de inoculanți La, este cel mai eficient în timp ce, pentru sfârșitul reacției eutectice aliajele din sistemul LaBaZr au efect optim.

O mențiune specială se poate face asupra elementului Zr, acesta având capacitatea de a îmbunătăți calitativ întregul spectru vizual – corespunzător curbei de răcire – al reacției eutectice.

Luându-se în considerare toți parametrii reprezentativi ai curbei de răcire influențați pozitiv prin inoculare, a putut fi stabilit un nivel general de performanță a inoculanților testați: aliajul pe bază de FeSi

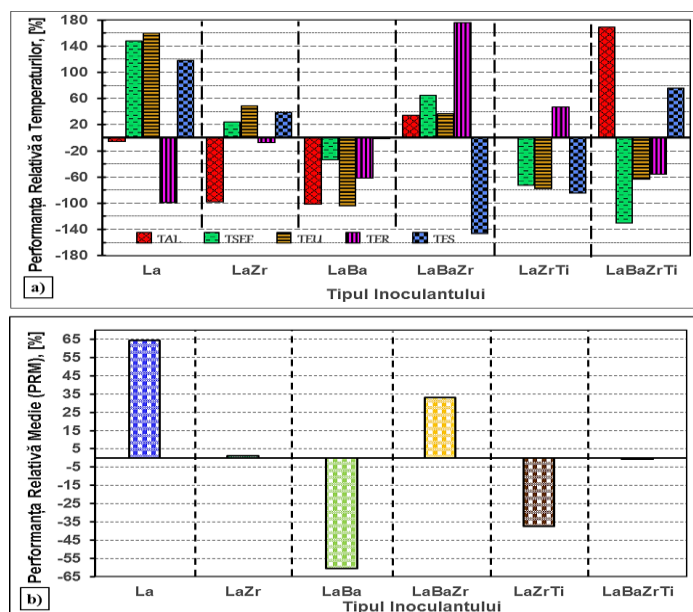


Fig. 4.26. Variația performanței relative a inoculanților experimentali în funcție de parametrii reprezentativi ai curbelor de răcire (a) și variația performanței relative medii (PRM) pentru fontele inoculate (b)

(Tmst) (v. Fig. 2.9. a.). Noii parametrii rezultați sunt menționați prin termenul “grad de subrăcire la solidificare”, pentru diferitele momente ale solidificării, și sunt prezentați în Tabelul 4.36. și Figura 4.27. În acest mod este posibilă realizarea unei evaluări mai precise și obținerea unor informații directe asupra sensibilității de formare a carburilor și de asemenea poate fi evaluată posibilitatea apariției unor evenimente neașteptate ce pot apare odată cu încheierea procesului de solidificare.

Tabelul 4.36. Parametrii reprezentativi ai subrăcirilor în fontele experimentale inoculate

Sistemul inoculant	Parametrii reprezentativi ai subrăcirii							
	$\Delta T_m$	$T_{st}$	$T_{mst}$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\Delta T_r$	$\Delta T_3$	$\Delta T_s$
La	15.13	1160.4	1133.7	11.66	13.92	2.26	-23.09	26.8
LaZr	15.36	1160.4	1133.7	11.43	13.67	2.24	-24.97	26.8
LaBa	15.67	1160.4	1133.7	11.11	13.82	2.71	-25.92	26.8
LaBaZr	15.38	1160.4	1133.7	11.40	13.18	1.78	-29.36	26.8
LaZrTi	15.62	1160.4	1133.7	11.17	13.53	2.36	-27.89	26.8
LaBaZrTi	15.59	1160.4	1133.7	11.20	13.80	2.60	-24.10	26.8

Ca situare generală, toate fontele experimentale (tratate cu inoculanții testați și turnate) sunt susceptibile la realizarea unei solidificări grafitice, având condiții favorabile pentru ca precipitarea carbonului să se realizeze sub formă de grafit și nu de carbură în timpul solidificării, fapt ce ilustrează eficiența tuturor variantelor de inoculanți testați. Și acestui tip de parametrii li se pot aplica prelucrările matematice specifice determinării performanței relative (utilizând relația 2.30), pentru fiecare tip de inoculant utilizat (v. Fig. 4.29.). Conform analizelor de performanță, inoculantul de referință, cu La, are cele mai bune performanțe în ce privește parametrii  $\Delta T_m$  și  $\Delta T_1$  acesta fiind urmat de sistemul inoculant LaBaZr, și apoi de sistemul LaZr, în ceea ce privește performanța medie relativă. Cele mai defavorabil poziționate fiind, în ordine, LaBaZrTi și LaZrTi, sistemul cu cele mai slabe rezultate fiind cel cu LaBa.

Parametrul GRF1 oferă informații despre grafitul format imediat după atingerea maximului recalescenței (TER) – fiind exprimat prin timpul parcurs de la momentul atingerii valorii maxime a recalescenței eutectice și până la momentul în care valoarea maximă a lui TER scade cu 15°C – o valoare ridicată a acestui parametru indicând faptul că nucleerea și respectiv



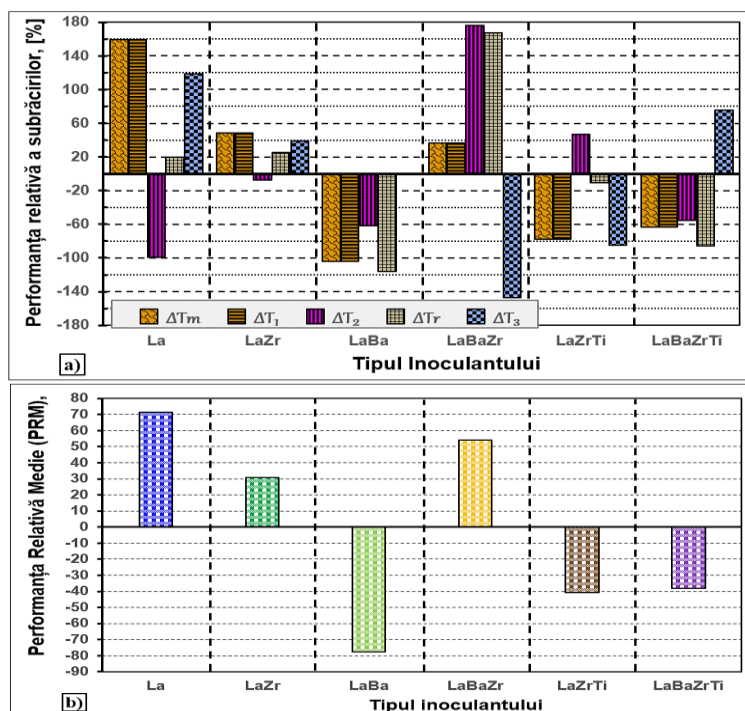


Fig. 4.29. Performanța relativă a sistemelor de inoculanți testate prin prisma parametrilor gradelor de subrăcire (a); și performanța relativă medie a gradelor de subrăcire pentru inoculanții experimentali (b)

valoare mare a vitezei maxime a recalescenței desemnează cantitatea de grafit format în stadiul transformării eutectice. O valoare foarte mare a lui TEM poate însemna însă și formarea unei cantități prea mari de grafit la transformarea eutectică, fapt ce ar putea fi negativ (posibil să se manifeste în cazul sistemelor inoculante LaBaZrTi, LaBa). Conform rezultatelor obținute, TEM se situează într-un interval de valori scăzut (0,0926–0,123 °C/s), ceea ce indică o sensibilitate scăzută, dar și (v. Fig. 4.32.) faptul că cea mică viteză a recalescenței maxime – deci efect pozitiv – o are inoculantul LaBaZr urmat de La, inoculantul LaBa având cel mai slab efect.

Rezultatele obținute – pentru toate sistemele experimentale inoculante – în cazul parametrului GRF1 - se situează într-un interval de valori ridicat și pare a fi destul de sensibil, în raport cu elementele active introduse în sistemele inoculante utilizate. Din această perspectivă inoculantul LaCaAl are cea mai bună capacitate de inoculare și este recomandabil a fi utilizat pentru aplicații generale.

Factorul de grafitizare GRF2 și valoarea primei derivate la sfârșitul solidificării (FDES) ilustrează comportamentul fontei la sfârșitul solidificării, acești parametri fiind într-o strânsă legătură. Conductivitatea termică ridicată determină valori mai negative pentru FDES (ce indică astfel și posibilitatea evitării producerii microretasurilor) dar și valori numerice pozitive mai scăzute (deci optime) pentru parametrul GRF2. Din Fig. 4.32. se observă că efectul inoculării, în cazul factorului GRF2, este cel mai bun pentru situația sistemului inoculant LaBa, urmat de LaBaZrTi și apoi de inoculantul de referință, La. Cel mai slab poziționat este sistemul LaZr, urmat (aproape la egalitate) de LaBaZr și LaZrTi. În ce privește factorul FDES cele mai bune rezultate au avut, la egalitate aproape, sistemele inoculante La, LaBa și LaBaZrTi, cel mai ineficient (din acest punct de vedere) fiind LaBaZr. Astfel, prin intermediul rezultatelor similare dintre FDES și GRF2, cantitatea mare de grafit obținută la sfârșitul solidificării fontelor experimentale studiate este confirmată.

O observație suplimentară, desprinsă din Fig. 4.32., ar fi cea legată de faptul că deși viteza recalescenței (TEM) în cazul sistemului inoculant de referință (La) este apropiată de cele ale sistemelor LaBaZr și LaZrTi – iar cantitatea de grafit primar (determinate prin parametrul GRF1) solidificat este cea mai mare în cazul La – poziția sistemului La la sfârșitul solidificării (FDES) este negativă de valoare mai mare comparativ cu celelalte două sisteme. Ceea ce înseamnă ca, deși se formează cea mai mare cantitate de grafit la începutul procesului de solidificare – într-o perioadă de timp destul de mare (dar cu cea mai mare eficiență, având în vedere că sistemele inoculante

creșterea eutectică, manifestându-se un timp îndelungat, conduc la formarea unei cantități mai mari de grafit. Factorul de grafitizare GRF2 reprezintă viteza cu care fonta traversează zona de solidificare completă, fiind măsurat având ca referință punctul FDES (al derivatei întâi) și unghiul format de laturile acestui ”pick” inferior. Valori scăzute ale acestui factor indică formarea unei cantități mari de grafit la sfârșitul procesului de solidificare eutectică.

Parametrul TEM [°C/sec], fiind viteza maximă a recalescenței determinată pe prima derivată a curbei de răcire) formează o imagine de ansamblu asupra modului în care decurge formarea grafitului la începutul solidificării.

Din acest punct de vedere, o

LaBaZr și LaZrTi au format, aproximativ în aceeași perioadă, mai puțin grafit) – mai rămâne totuși

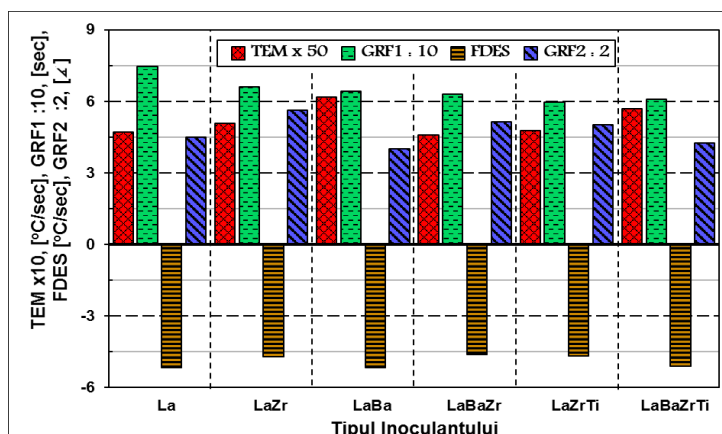


Fig. 4.32 Parametrii reprezentativi (TEM x 10, [°C/s]; FDES, [°C/s]) ai primelor derivate ale curbelor de răcire și factorii grafitizării (GRF1 : 10 [sec]; GRF2 : 2 [°C]), pentru fontele experimentale inoculate.

producție cum ar fi: valori ridicate de supraîncălzire a topiturii și conținut scăzut al elementelor active (precum S și Al) în zonele de formare a germenilor de grafit.

o mare cantitate de germeni activi în fona inoculată astfel încât să se formeze și la sfârșitul solidificării carbon liber.

Rezultatele obținute au evidențiat eficiența metodei analizei termice (a curbelor de răcire), aceasta contribuind la evaluarea capacității elementului activ Lantan, introdus în fona cenușie, de a promova formarea grafitului în condiții critice de solidificare; condiții întâlnite în mod curent – în cazul diverselor tipuri de

#### 4.2.6. Analiza structurală metalografică

##### 4.2.6.1. Analiza structurală cantitativă: principii

Aceasta este realizată în perspectiva respectării recomandărilor producătorului software-ului dedicat analizelor curbelor de răcire, ATAS-Novacast™ [194], anume faptul că proprietățile materialului turnat în acest tip de forme (în cazul în care sunt cercetate la o distanță de 10 mm față de termocuplu) sunt corespunzătoare unei probe cilindrice cu diametrul de 30 mm. Astfel încât, în urma verificării acestora – realizată în Programul Experimental I – s-a decis să se renunțe la folosirea variantei de analiză prezentată în Fig. 4.33.a (respectiv analiza structurală în cele 3 zone ale probei) și să se adopte utilizarea metodei prezentată în Fig. 4.33.b, deoarece oferă rezultate cantitative și calitative suficiente, acestea prezentând un nivel de încredere înalt.

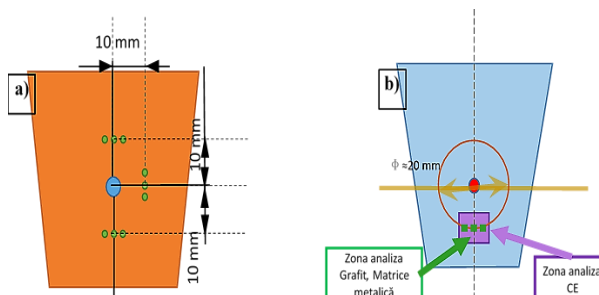


Fig. 4.33. Schema principiului aplicat analizării cantitative care a fost realizată: a) astfel încât imaginile să fie achiziționate în perspectiva conformării recomandărilor făcute de ElectroNite; și b) varianta de lucru selectată ulterior testării recomandărilor ATAS

##### 4.2.6.2. Analiza microstructurală a grafitului

Rezultatele analizelor microstructurale a grafitului – valorile medii ale analizelor în 3 puncte realizate pe fiecare probă –, respectiv pentru determinarea suprafețelor ocupate de grafit (din suprafața totală a zonei analizată, din probă), a morfologiei de grafit, precum și a dimensiunilor de grafit sunt prezentate în Tabelul 4.39. În raport cu distribuția pe clase dimensionale a particulelor detectate la analiza automată de imagine, cele mai multe particule (~ 73% - 83% din totalul particulelor identificate) sunt cele poziționate în intervalul de dimensiuni mici (între 30μm și 15μm) ceea ce era de așteptat. Totuși, o cantitate apreciabilă de grafit format se situează în plaja de lungimi ale lamelor cuprinse în intervalul 60-250μm, în cazul fontei inoculate cu LaBaZr ~20 % din totalul particulelor detectate, pentru inocularea cu LaZrTi ~26%, cel mai bine poziționat fiind inoculantul LaZr (~27%).

Pentru stabilirea poziționării generale a inoculanților, din punct de vedere al analizei grafitului, se va proceda la utilizarea metodei performanței relative. Astfel, utilizând rezultatele obținute la: a) determinarea suprafeței totale a grafitului, b) suma distribuției formelor I și II de grafit,

precum și c) a numărului de particule ce au dimensiuni situate între 250–60 μm se stabilește o clasificare – în funcție de performanța rezultată – a inoculanților experimentali (v. Fig. 4.38).

Tabelul 4.39. Caracteristicile microstructurale ale grafitului în fontele experimentale studiate

Nr. Crt	Tip Inoculant	Forme de grafit identificate în probă						Suprafață separări Gr.	Nodularitatea grafitului	Dimensiunea lamelor de grafit**						Nr. total de particule*
		I	II	III	IV	V	VI			Size 3	Size 4	Size 5	Size 6	Size 7	Size 8	
		Distribuție procentuală, [%]								[%]	max. 500μ	max. 250μ	max. 120μ	max. 60μm	max. 30μm	
1	La	36.25	36.77	14.63	3.13	8.00	1.23	11.64	29.06	0	5	24	55	98	255	437
2	LaZr	42.97	19.69	23.47	7.00	6.09	0.77	11.71	23.21	0	6	34	70	100	195	405
3	LaBa	24.29	41.90	25.98	2.43	4.89	0.51	13.78	15.70	0	6	18	71	166	306	567
4	LaBaZr	48.55	36.68	9.84	1.59	2.48	0.86	17.13	18.20	0	13	39	57	96	339	544
5	LaZrTi	30.90	41.49	20.73	3.12	3.34	0.43	14.66	20.85	1	5	29	59	83	178	355
6	LaBaZrTi	36.35	36.27	18.54	4.83	3.72	0.30	13.16	14.39	0	11	16	74	138	296	535

\* - nr. mediu de particule determinate pe câmpurile analizate (pe 3 câmpuri analizate, în fiecare probă)

\*\* - nr. de particule detectate în cadrul fiecărui grup al claselor dimensionale

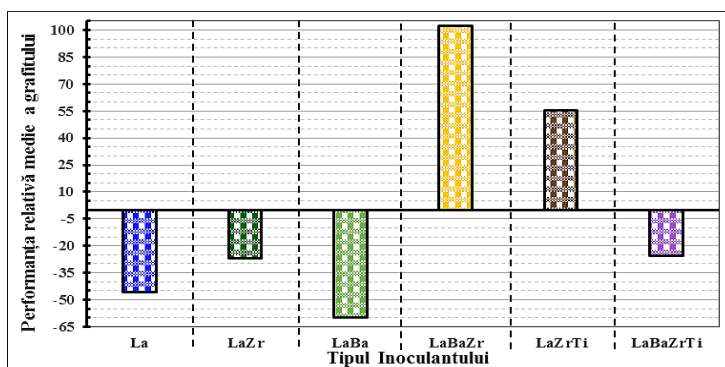


Fig. 4.38. Performanța relativă medie a inoculanților conform analizei metalografice a grafitului

rezultate superioare optime. Astfel, se pare că adausul de Zr are un efect pozitiv în toate sistemele inoculante în care este introdus. În plus se mai observă că adausul suplimentar al Ti (în sistemul LaZrTi și LaBaZrTi) reduce performanțele obținute ”în trepte”: a) mai puternic pentru amestecul LaBaZrTi (micșorând foarte puternic eficiența sistemului inoculant), și respectiv mai redus, pentru amestecul LaZrTi, pentru tipul de probe analizat.

#### 4.2.6.3. Masa metalică de bază

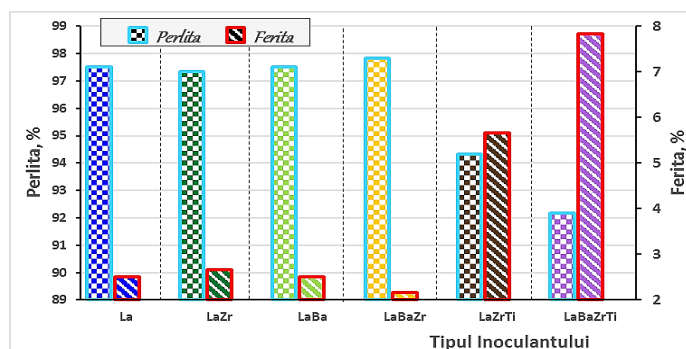


Fig. 4.39. Variațiile proporțiilor de ferită și perlită, determinate în probele analizate, raportate la tipul de inoculant utilizat

LaBaZrTi (5.67% pentru primul sistem și 7.83% pentru al doilea). Cel mai bine poziționat sistem este LaBaZr, urmat de LaBa și La, la egalitate, și apoi de sistemul LaZr, fapt ce confirmă rezultatele obținute în cazul analizelor realizate pentru structura grafitului.

Conform acestor rezultate cel mai bine poziționat este sistemul inoculant LaBaZr, care este urmat de sistemul LaZrTi. Sistemul realizat din amestecul LaBa este poziționat cel mai nefavorabil fiind urmat de cel fără alte elemente active adăugate (cel de referință, doar cu La). În continuare se poate remarca faptul că pentru La aflat în combinație cu Zr rezultatele obținute sunt mai bune (în raport de sistemele La și LaBa), însă combinația elementelor active La, Ba și Zr, conferă

Analizând rezultatele obținute pentru masa metalică de bază prima remarcă ce se poate face este aceea că se confirmă rezultatele analizei termice prin faptul că nu a fost detectată formarea carburilor la nici un sistem inoculant experimental. O a doua observație, de așteptat de altfel, este cea legată de faptul că a fost detectată o cantitate mare de perlită în toate probele, o diferență notabilă însă o constituie apariția feritei într-o cantitate mai mare, pentru cazul sistemelor LaZrTi și

#### 4.2.6.4. Celulele Eutectice

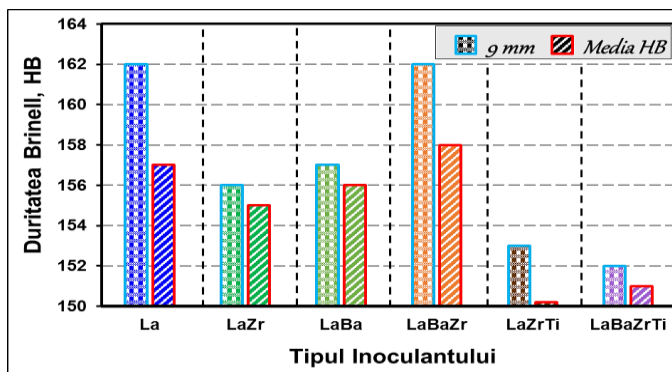
Pentru a obține o acuratețe mai bună a rezultatelor, analiza celulelor eutectice rezultate la solidificare a fost realizată - utilizând imaginile metalografice achiziționate - prin analiză automată de imagine, utilizând 2 linii de intercepție (orizontale) dispuse la o distanță de 1700  $\mu\text{m}$  între ele. Rezultatele numerice obținute la această analiză sunt prezentate în **Tabelul 4.43**. Conform acestora numărul de celule eutectice formate este relativ mic, variația numărului grăunților, în funcție de sistemul inoculant, fiind situat într-un interval cuprins între 10 – 22 grăunți, 1/cm. Poziționarea cea mai favorabilă o are sistemul inoculant LaZrTi, care a format cele mai multe celule eutectice (cu dimensiunile cele mai reduse), urmat de LaBaZr (confirmând rezultatele analizelor pozitive anterioare) și apoi de sistemul LaBa și La. Sistemele în care au fost create condițiile cele mai nefavorabile formării grăunților - prin formarea unor celule eutectice de dimensiuni mai mari - fiind LaZr și, respectiv LaBaZrTi (cu cea mai slabă poziție).

**Tabelul 4.43. Caracteristicile microstructurale ale celulelor eutectice ale fontelor inoculate**

Nr. Crt	Tipul Inoculantului	Dimensiunea totală (lungimea) a liniei de analiză, [ $\mu\text{m}$ ]*	Nr. de grăunți, [1/cm]	Mărimea medie de grăunte, [ $\mu\text{m}$ ]
1	La	8868.45	16	554,3
2	LaZr		14	633,48
3	LaBa		17	521,69
4	LaBaZr		20	443,44
5	LaZrTi		22	403,13
6	LaBaZrTi		10	886,88

#### 4.2.7 Analiza proprietăților mecanice: duritatea Brinell

S-a realizat determinarea durității HB, pe întreaga înălțime a probelor și, ulterior, s-a efectuat o analiză a rezultatelor medii de pe probă comparativ cu rezultatul obținut în zona de cea mai apropiată de 10mm față de centrul termocuplului. Rezultatele transformării urmelor produse pe suprafața probelor în valori ale durității Brinell sunt prezentate în grafic în **Fig. 4.41**.



**Fig. 4.41.** Variația durității Brinell în zona înălțimii de 9 mm a probelor și valoarea medie a durității pe înălțimea probelor (determinată pentru fiecare probă) pentru fontele experimentale inoculate

În punctul de vedere al durității, pare a fi sistemul LaBaZr urmat de sistemul LaBa. Realizând o comparare a valorii medii a durității, determinate pe întreaga probă, cu valoarea durității obținută la o distanță de ~10 mm față de termocuplu se remarcă faptul că poziționarea – în ceea ce privește performanța – probelor analizate, în raport cu inoculantul utilizat, se egalizează în cazul sistemelor cu La și respectiv LaBaZr.

#### 4.2.8 Analiza performanței obținute conform diferitelor tipuri de analize realizate

În **Figura 4.42**, sunt prezentate corelații între rezultatele obținute pentru analizele realizate în cadrul programului experimental, în scopul stabilirii sistemului inoculant cu efect optim asupra fontelor tratate.

Corelațiile realizate între rezultatele obținute pentru diferitele tipuri de analize efectuate prezintă în cea mai bună poziție sistemul inoculant LaBaZr, deoarece are duritatea ridicată, un număr (chiar dacă



nu cel mai ridicat) mare de celule eutectice, cea mai puțină ferită formată precum și caracteristici ale grafitului format echilibrate (din punct de vedere al suprafeței și al tipului de grafit). Bine poziționate sunt și sistemele inoculante LaZr, urmat de sistemul de referință (La) și de LaZrTi. Slab poziționat este situat inoculantul LaBa, datorită grafitului de subrăcire format în cantitate mare, număr de grăunți mai mic, ceea ce crează premise pentru o duritate scăzută, și respectiv cel mai slab poziționat este sistemul LaBaZrTi (în special datorită feritei în exces și numărului de celule eutectice scăzut.

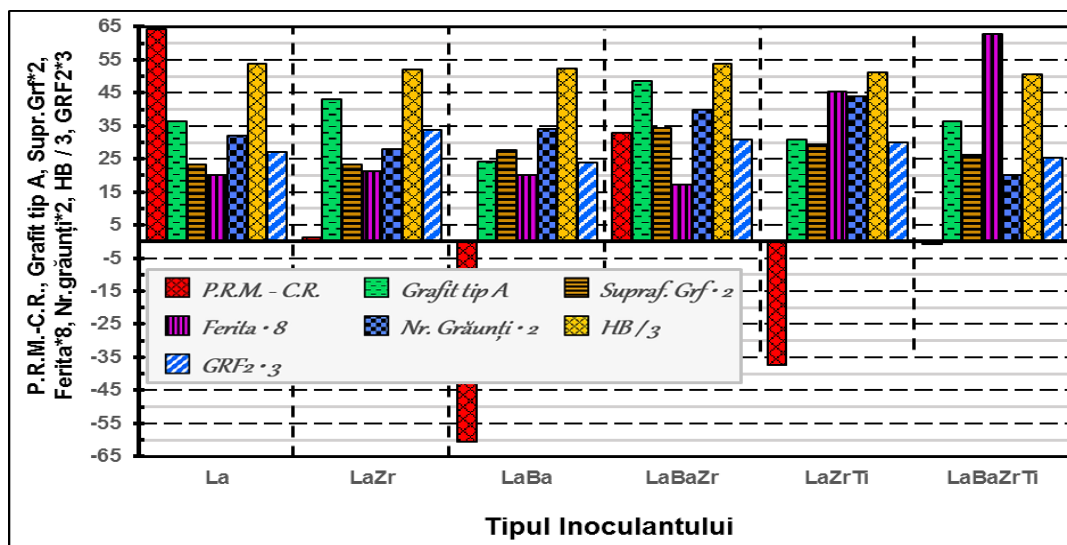


Fig. 4.42. Corelații între performanța relativă medie a parametrilor principali ai curbelor de răcire (P.R.M.-C.R.), cantitatea de grafit de tip A, suprafața grafitului (Supraf. Grf. \* 2), feritei, (Ferita \* 8), numărului de grăunți (Nr.Grăunți \* 5), durității (HB / 3) și factorului GRF2 (GRF2 \* 3) pentru probele inoculate

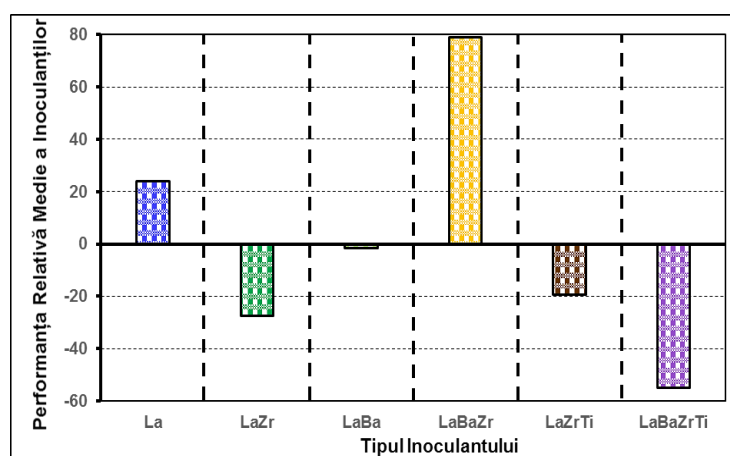


Fig. 4.43. Performanța Relativă Medie a sistemelor inoculante experimentale, pentru Programul Experimental II

tipuri și grade de influență (fiecare acționând specific în fontă, asupra caracteristicilor de calitate) în fontele elaborate, și din acest punct de vedere nu poate fi realistă (pentru toate condițiile de utilizare în practică a fontei) compararea doar prin alăturarea și observarea cantitativă a rezultatelor. Însă aceasta prezentare are doar o valoare de apreciere calitativă generală a fontelor tratate obținute. În acest sens, din rezultatele performanței relative medii obținute, se observă că sistemul inoculant LaBaZr are o eficiență maximă asupra procesului solidificării fontelor inoculate, acesta fiind urmat de sistemul inoculant La. Sistemul inoculant LaBaZrTi are capacitatea cea mai redusă de acțiune asupra topiturii, fiind urmat de LaZr și apoi de sistemul LaZrTi. Bine poziționat – având doar o valoare mică negativă (-1.61) comparativ cu sistemele LaBaZr și La - se situează și LaBa, ceea ce confirmă acțiunea benefică, combinată, a celor două elemente active (La și Ba), în fontele inoculate

În Figura 4.43. este prezentată poziționarea inoculanților în raport de calculul performanței relative medii a inoculanților utilizând rezultatele diferitelor analize realizate: performanța relativă medie a curbelor de răcire a parametrilor primari (TAL, TSEF, TEU, TER, TES), parametrul GRF2, analizele caracteristice (tipul și suprafața de grafit formate) grafitului, masei metalice de bază și celulelor eutectice.

Se menționează faptul că, în vederea stabilirii inoculantului optim, s-au utilizat parametrii cu diferite

### 4.3 Cercetări aprofundate, prin metoda SEM-EDAX, asupra modului de germinare a grafitului și solidificare a fontelor cenușii hipoeutectice suprainoculate, în cazul utilizării diferitelor sisteme de inoculanți, cu și fără La, în vederea evidențierii acțiunii La în timpul formării structurii de solidificare [Programul Experimental III]

Programul experimental III este centrat pe realizarea studiului fontelor cenușii comerciale – inoculate cu diferite elemente active – în scopul determinării naturii zonelor de germinare a grafitului, distribuției specifice a elementelor și a potențialului de existență a unui anumit compus în stratul de la interfața germene-grafit, toate acestea cu obiectivul de a evalua potențialul de germinare a grafitului, de a examina locul și rolul La în cadrul modelului de solidificare a fontelor cenușii, de a identifica date și informații suplimentare precum și de a verifica rezultatele obținute în cercetări realizate anterior.

#### 4.3.1. Elaborarea șarjelor, tipuri de probe și de analize

Conform datelor – elaborării și turnării - se remarcă, în general, o temperatură înaltă a fontei la evacuarea din cuptor precum și faptul că procesul de inoculare s-a realizat la temperaturi situate în jurul valorii de 1420°C. Conform nomogramelor de determinare a temperaturii de turnare – utilizate la stabilirea temperaturii necesare pentru turnarea probelor[46] – această temperatură nu este utilizată în industrie (obișnuit sunt utilizate temperaturi situate între 1280-1320°C). Temperatura ridicată, selectată pentru a fi utilizată în acest program experimental, fiind folosită în scopul asigurării unei cât mai eficiente asimilări a inoculantului.

#### 4.3.2. Caracteristicile fizice ale probelor turnate

Datele caracteristicilor probelor relevă faptul că, față de greutatea teoretică (de 500g), probele turnate obținute au avut dimensiuni mai mari, ceea ce ar fi creat – în mod obișnuit – o subinoculare a probelor, de valori situate între 3–7 % gr. În cazul de față însă – datorită faptului că a fost introdus inoculant în cantități mari, în vederea realizării unei suprainoculări – fenomenul de suprainoculare nu poate fi înlăturat prin variațiile de greutate, relativ mici, ale probelor.

#### 4.3.3. Compoziția chimică a fontelor elaborate și parametrii de control

După stabilirea compoziției chimice a probelor turnate au fost determinați parametrii specifici fontelor, cu ajutorul cărora se realizează o caracterizare a proprietăților pe care fonta turnată le posedă, înainte de inoculare și turnarea în formă (v. **Tabelul 4.49**).

Conform datelor de compoziție chimică, se observă că fontele testate au caracteristici chimice apropiate, printre care carbonul echivalent ( $CE = 4.00-4.10\%$ ) și factorii de control specifici referitori la factorul de perlitizare ( $P_x = 3.97-4.74$ ) și constanta de grafitizare ( $K'_{gr} = 5.17-5.53$ ). Din punct de vedere al capacității de grafitizare, relațiile dintre elementele ce influențează grafitizarea – respectiv S (aflat în cantitate relativ scăzută,  $0.0307-0.0449\%S$ ) și Mn ( $\sim 0.159-0.428\%Mn$ ) – respectiv  $Mn/S < 12$ ,  $(\%Mn) \times (\%S) < 0.02$  și  $\Delta Mn < 0.7$ , produc condiții medii spre scăzute, relativ la potențialul de germinare a grafitului la solidificarea fontelor experimentale.

**Tabelul 4.49. Parametrii specifici ai compoziției chimice pentru Programul Experimental III**

Șarja	Factor de perlitizare	Factor de feritizare	Corelațiile dintre Mn și S			Constantele de grafitizare		Gradul de eutecticitate		
	$P_x$	$F/\%$	$Mn/S$	$(\%Mn) \times (\%S)$	$\Delta Mn$	$K'_{gr}$	$K''_{gr}$	$CE [\%]$	$Sc$	$Cc$
<b>I</b>	4.57	9.98	11.19	0.0139	0.635	5.53	1.399	4.00	0.94	3,71
<b>II</b>	3.97	18.08	4.66	0.0044	0.391	5.21	1.135	4.05	0.95	3,66
<b>III</b>	4.74	8.10	9.54	0.0192	0.652	5.17	1.136	4.10	0.96	3,67

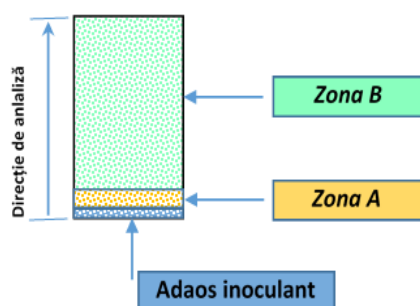
#### 4.3.4. Caracteristicile programului experimental prin prisma inoculantului adăugat

Considerându-se că s-a asimilat, teoretic, tot amestecul inoculant (ceea ce nu s-a întâmplat, după cum se vede și în **Tabelul 4.53.** – ce redă imaginile macrostructurale ale probelor - însă nu putem cuantifica inoculantul neasimilat) și folosind datele greutatea probelor turnate s-au realizat calculele pentru determinarea cantității reale de inoculant adăugat. Din aceste date, comparativ cu cantitățile de inoculanți proiectate a fi adăugate, se remarcă faptul că diferențele între valorile calculate și cele reale nu sunt foarte mari, ceea ce conferă premisele obținerii unor structuri viabile (conform obiectivelor propuse).

Prin compoziția realizată, inoculantul adăugat are capacitatea de a lega o cantitate mare de sulf, motiv pentru care se adaugă suplimentar și în inoculanți (independent de cantitatea de sulf care provine din fonta elaborată) cantități variate de sulf (între 0.099–0.303 gr). Aceasta pentru a potența posibilitatea obținerii unor cantități mai mari de compuși ai elementelor active cu sulf și pentru a face mai probabilă detectarea acestora în timpul analizelor SEM. Chiar și prin cumularea cantităților de sulf introduse în probă (~0.154–0.500 gr) – prin intermediul încărcăturii elaborate și al inoculantului – acestea nu depășesc cantitatea totală de sulf pe care o pot lega (~1.85–3.32 gr) elementele active prezente în topitura metalică. Astfel se creează condiții favorabile pentru posibilitatea detectării acestor compuși pe parcursul analizelor SEM.

#### 4.3.5. Analiza structurală SEM - EDAX

Ulterior realizării determinărilor SEM și analizelor incluziunilor din probele selectate, datele obținute au fost centralizate, organizate și tabelate.







**Fig. 4.44.** Zone distincte, identificate teoretic, în suprafața probelor tratate cu sistemele de inoculanți experimentali

Acest fapt produce, situația în care ar putea exista 2 zone distincte în suprafața probelor: a) o zonă suprasaturată, cu inoculant care nu a difuzat spre zona inferioară a probei și b) și o zonă cu inoculant topit, și difuzat în structura probei de fontă (v. **Fig. 4.44.**).

În probele analizate au fost detectate numeroase elemente de aceea, în vederea facilitării înțelegerii influențelor exercitate de acestea, s-a realizat o încercare de sistematizare a combinațiilor de elemente posibil a se forma în probele turnate, în cele 2 zone menționate. În vederea unei mai facile urmăririi a rezultatelor obținute acestea sunt prezentate centralizat, pentru toate probele studiate, în **Tabelul 4.54.**

**Tabelul 4.53.** Aspectul morfologico-macroscopic al probelor după turnare și pregătirea pentru analiza SEM

Probe turnate și pregătite pentru analiza SEM - EDAX				
Aspectul macroscopic morfologic general al probelor analizate				
	Cil. 4	Cil. 6	Cil. 7	Cil. 12

Tabelul 4.54. Combinații de elemente identificate la analiza rezultatelor obținute, pentru determinările realizate prin metoda SEM-EDAX

Inoculant			Proba analizată									
SSrLaBaCaAlSiFe /			SSrLaBaCaAlSiFe /			SrZrLaBaCaAlSiFe /			SSrZrMgBaCaAlSiFe /			
Proba 4			Proba 6			Proba 7			Proba 12			
<b>Zona de contact inoculant-probă (Zona A)</b>												
										Mn-O		
Ca-O			Ca-O							Ca-O	Ca-S	
						Ba-O				Ba-O	Ba-S	Ba-O-S
						La-O						
										Mg-O		
						Zr-O						
			Sr-O			Sr-O				Sr-O	Sr-S	
			Al-Si-O									
Fe-Si-Al-O										Fe-Si-Al-O		
										Al-Si-Fe-O		
						Fe-Si-Mn-Al-O						
			Fe-Al-Sr-Si-O	Fe-Si-X								
			Fe-Si-Sr-Al-O	Fe-Si-Al								
<b>Zona corpului probei de fontă (Zona B)</b>												
	Mn-S			Mn-S		Mn-O	Mn-S			Mn-O	Mn-S	Mn-O-S
		Mn-S-O			Mn-S-O			Mn-S-O				Mn-S-O
	Ca-S	Ca-O-S		Ca-S	Ca-O-S	Ca-O	Ca-S	Ca-S-O			Ca-S	Ca-O-S
					Ca-S-O							Ca-S-O
	Ba-S	Ba-O-S	Ba-O	Ba-S	Ba-S-O	Ba-O	Ba-S	Ba-S-O			Ba-S	Ba-O-S
												Ba-S-O
	La-S	La-S-O	La-O	La-S	La-O-S	La-O	La-S	La-S-O				
						Mg-O*	Mg-S*				Mg-S	Mg-O-S
								Mg-S-O*				Mg-S-O
				Sr-S	Sr-O-S	Sr-O	Sr-S	Sr-O-S			Sr-S	Sr-O-S
					Sr-S-O							Sr-S-O
	Zr-S	Zr-S-O				Zr-O	Zr-S	Zr-O-S				
			Fe-O							Fe-Al-O		
			Fe-Al-O									
Fe-Si-O			Fe-Si-O			Fe-Si-O				Fe-Si-O		
Fe-Si-Al-O			Fe-Si-Al-O			Fe-Si-Al-O				Fe-Si-Al-O		
										Fe-Al-Si-O		

\* au fost identificate numai 3 incluziuni cu Mg din care una într-o bandă de grafit

Ulterior, la efectuarea determinărilor structurale SEM, s-a ținut seama de aspectele prezentate anterior și, acolo unde a fost cazul (la probele care au prezentat aspecte deosebite în sensul celor menționate), s-a realizat și o prezentare a zonei cu inoculant nedifuzat.

Ca observație generală, în matricea probelor experimentale turnate au fost identificate două tipuri de compuși: compuși de tip oxidic și respectiv de tip sulfidic. Compuși oxidici, de formă nedeterminată, cu conținut ridicat de oxigen în care sunt identificate mai multe elemente, dar în principal Fe și Si. În cazul compușilor sulfidici predomină relația Mn-S cu un raport ce oscilează în zona raportului stoichiometric ( $Mn/S \approx 1,7$ ), în funcție de prezența și a altor elemente cu apetență față de sulf.

#### 4.3.5.2. Evaluarea probelor inoculate, cu sistemele experimentale de inoculanți, conform cu criteriile de analiză stabilite pentru analiza SEM

În continuare se vor prezenta, punctual, studiile și observațiile realizate în cazul fiecărui sistem inoculant utilizat – pentru cazul unora dintre suprafețele analizate, care prezintă caracteristici deosebite – în vederea determinării naturii zonelor de germinare a grafitului, distribuției specifice a elementelor și, respectiv, posibilității prezenței unui anumit compus, format în stratul de la interfața germene-grafit.

Evaluarea tipurilor de incluziuni care s-ar putea forma în urma interacțiunilor dintre elementele inoculante (Ca, Ba, La, Zr, Sr, Mg) alături de Mn, Si și Al din fontă, cu cele două elemente principal reactive (O și S) – existente sau/și introduse în amestecul inoculant (cazul adaosului de S) – s-a realizat



pe baza asocierilor elementelor determinate (prin analiza SEM) în incluziunile depistate, atât în zona de contact dintre amestecul inoculant și fontă cât și în proba de fontă.

#### A. Proba inoculată cu inoculant din sistemul SZrLaBaCaAlSiFe (Proba 4)

##### A.1 Zona A – suprafața cu inoculant (SZrLaBaCaAlSiFe) nedifuzat (Proba 4)

În această probă s-au identificat 3 puncte de interes, în cele trei zone menționate: a) la limita de asimilare a inoculantului (v. Fig. 4.45., suprafața analizată S.A.1), b) zona de asimilare a inoculantului (v. Fig. 4.45., suprafața analizată S.A.2) și c) limita între zona de asimilare a inoculantului și matricea probei de fontă în care apare grafitul (v. Fig. 4.45., suprafața analizată S.A.3).

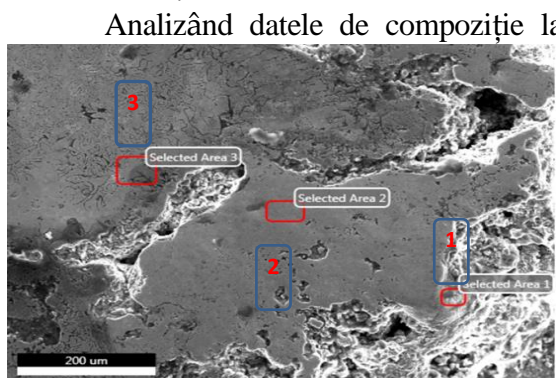


Fig. 4.45. Punctele de interes analizate, corespunzătoare celor 3 subzone din zona cu inoculant nedifuzat (v. Fig. 4.44., zona A), din Imaginea structurală A 1)

Analizând datele de compoziție la limita de asimilare a inoculantului (v. Suprafața Analizată 1, din Fig. 4.45.) se observă concentrații mari de oxigen care se asociază cu elementele active precum Na, Ca, Al dar și Si și Mn. Conținutul mare de Si indică prezența fazelor de soluție solidă Fe-Si. Nu s-a semnalat prezența elementelor active de tipul La, Ba, Zr, care pot fi localizat în oxizi izolați.

În ceea ce privește zona de asimilare a inoculantului (v. suprafața analizată S.A.2 din Fig. 4.45.) elementele dominante sunt Fe și Si provenite din inoculant în timp ce elementele zgurificate (oxidate) au fost împinse la limita frontului de solidificare.

La limita zonei de asimilare a inoculantului, la suprafața de contact a inoculantului cu matricea fontei (v. suprafața analizată S.A.3 din Fig. 4.45.) crește din nou conținutul de oxigen, fapt ce poate indica contactul dintre pelicula de zgură a topiturii de fontă și cea a inoculantului în stare lichidă. Oxigenul este asociat cu Si, Na, Mn și Fe, care este elementul dominant. În continuare, se remarcă și o creștere a %S care se poate asocia, în principal, cu Mn și Fe. Prezența Na în concentrații destul de mari este considerată totuși accidentală, deoarece acest element nu a mai fost semnalat în nici o altă analiză pe înălțimea probei.

Ca observație generală, în această suprafață există condiții favorabile pentru apariția asocierilor de elemente Ca-O și Fe-Si-Al-O (v. Tab. 54). În proba tratată cu aliaj din sistemul inoculant SZrLaBaCaAlSiFe (Pb. 4) conținutul de O din incluziuni variază între ~ 6–21%, O fiind identificat în incluziuni aglomerate de tipul Fe-Si-O și Fe-Si-Al-O.

##### A.2 Zona B - Analiza elementelor chimice din incluziunile detectate în proba 4.

În structura probei de fontă au fost identificate două tipuri de compuși. Compuși oxidici, cu formă nedeterminată, cu conținut ridicat de oxigen (~ 6–15,7 %O) în care sunt identificate în principal Fe și Si dar și cantități reduse de Ca, Al, P și chiar Na. Acești compuși formează pelicule de zgură la interfața inoculant solid–zonă topită de inoculant precum și în zona de asimilare inoculant–matrice fontă. Al doilea tip de compuși sunt de natură sulfidică, în care domină relația Mn-S al căror raport oscilează în jurul raportului stoechiometric (Mn/S ≈ 1,7) (a se vedea Fig. 4.46. a-e și paragraful A.2.4. *Imaginea Structurală I*) în funcție de prezența și a altor elemente cu afinitate mai mare față de sulf cum sunt: Ca, Ba, La, Zr, etc.

###### A.2.2. Analiza Imaginii structurale F, cu 2 suprafețe analizate (v. Anexa I, Tabel 1, poziția F)

Elementele cu afinitate mare față de sulf pot forma sulfuri specifice în matricea sulfurii de mangan (inclusiv în zona de germinare a acesteia), fie pot fi chiar dizolvate. De exemplu, în imaginea structurală F, din Figura 4.49. a,b, se poate observa că particula înglobată în matricea metalică (aparent fără contact cu grafitul) se evidențiază a fi o sulfură de mangan, aceasta conținând o microparticulă de La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (în zona sa centrală) care conține o cantitate însemnată de La (3.4 % gr. La, v. Fig. 4.49. d), și în care nu a fost identificată prezența oxigenului.



Compușii de (Mn,X)S, identificați între corpul sulfurii și zona interfeței sulfură-grafit – o zonă în care Mn este parțial înlocuit de Ca, Ba, La, Zr (conform Fig. 4.49. d) – sunt caracterizați prin valori diferite ale raportului Mn/S (v. Fig. 4.49. c). Compușii de tipul (Mn,X)S, care în general au morfologie poligonală, au format poligoane regulate în prezența acestor elemente active (Ca,Ba,La,Zr). Însă aceste elemente ar putea forma compuși specifici care să se constituie ei înșiși în zone de germinare pentru compușii de MnS, așa după cum se sugerează din Fig. 4.49. c,d: compusul detectat conține în nucleul său La, Zr, Ca, Ba însă nu conține Al și O.

A.2.3. Analiza **Imaginii structurale G**, cu 2 suprafețe analizate (v. **Anexa I, Tabel 1, poziția G**)

În *imaginea structurală G* (v. **Figura 4.50. a**) se prezintă un compus complex (Mn,X)S, în contact cu o lamelă de grafit – care are o dimensiune de ~ 3 μm și o formă poligonală neregulată – cu un raport Mn/S, pe suprafața corpului compusului, apropiat de cel stoichiometric. Conform Fig. 4.50. b,c corpul compusului conține elemente active Ca,Ba,La,Zr. Însă în interfața compusului – la suprafața de contact a acestuia cu grafitul – cantitatea de Mn și S scade, diminuându-se și cantitatea de elemente active dar și numărul acestora, fiind detectat numai La.

A.2.4. Analiza **Imaginii structurale I**, cu 4 suprafețe analizate (v. **Anexa I, Tabel 1, poziția I**)

Un caz deosebit îl constituie incluziunea din *imaginea structurală I* (v. Fig. 4.51. a,b) care este de formă hexagonală cvasiregulată, cu un nucleu – un microcompus primar, cu dimensiunea de ~1.7μm, care este dispus în centrul incluziunii secundare - cu concentrații mari de O și Al (Fig. 4.51. c,d,e,f) sugerând un compus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și care prezintă contact direct cu o lamelă de grafit. Corpul acestei incluziuni – formate ulterior, pe particula suport, și având dimensiuni (medii) de ~6.5μm – sugerează în mod clar un compus MnS (S=19,41% gr; Mn = 38,14% gr; la un raport Mn/S≈2) care conține însă și cantități semnificative de Ca (0,21%) și La (0,27%), deci aparține sistemului (Mn,Ca,La)S. Incluziunea nu conține Ba și Zr – și nici O – iar raportarea (dectecția de către instrumentul de analiză a) Al, Fe, Mn și Si se poate datora și unor semnale din matricea fontei sau chiar din nucleu.

În cazul **Suprafeței Analizate 4 (S.A.4)** (Fig.4.51. c,d,e,f), situată la interfața compus[complex de tipul (Mn,X)S]–grafit se observă un strat subțire de alumino-silicat (O-Al-Si-Ca-La) mai favorabil germinării grafitului deoarece are: a) o mai bună compatibilitate cristalografică (sistem hexagonal al grafitului versus sistemul cubic tipic sulfurii) și b) o abatere a rețelei cristalografice mai scăzută a acestei substanțe față de fațeta (0001) a rețelei grafitului. Această situație, ce a mai fost semnalată și de alți cercetători [75,152,153], se constituie într-o verificare (și, implicit, confirmare) a teoriei care susține posibilitatea formării unor straturi intermediare de silicați cu rețea hexagonală care să compatibilizeze rețeaua hexagonală a grafitului cu rețeaua cubică a MnS.

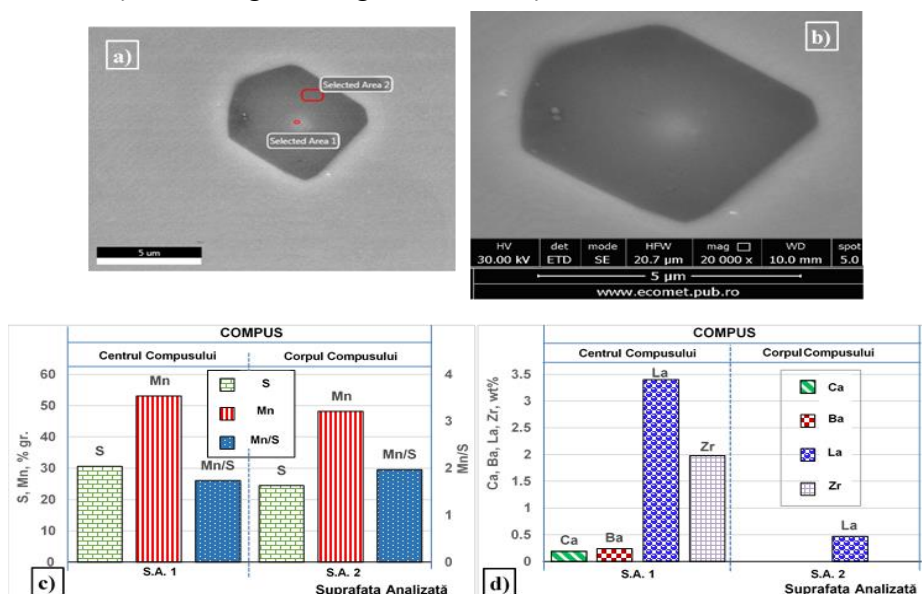
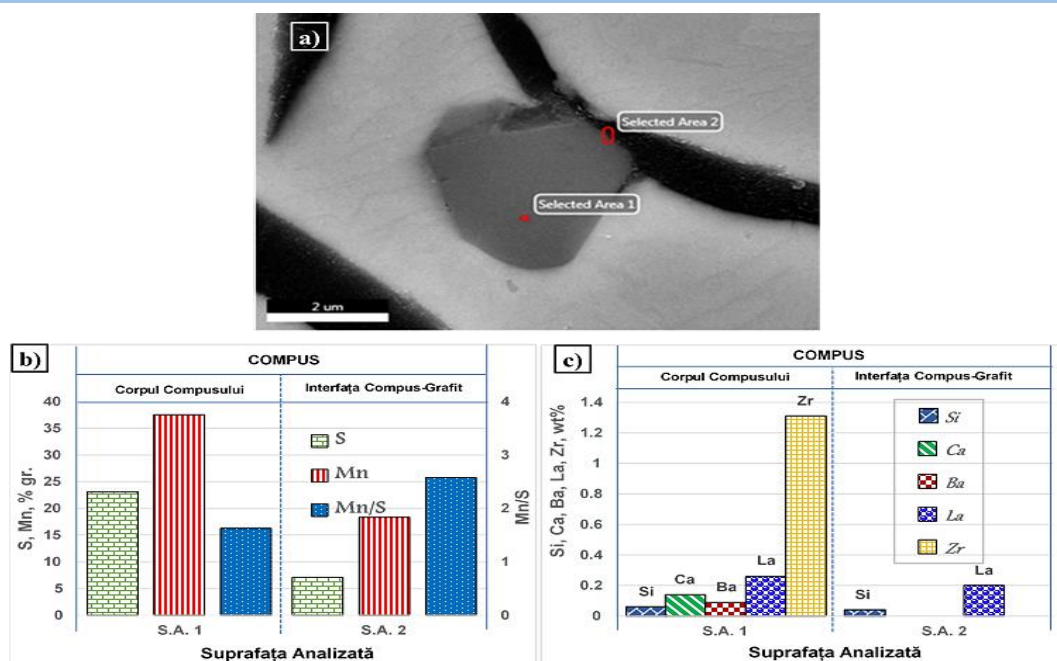
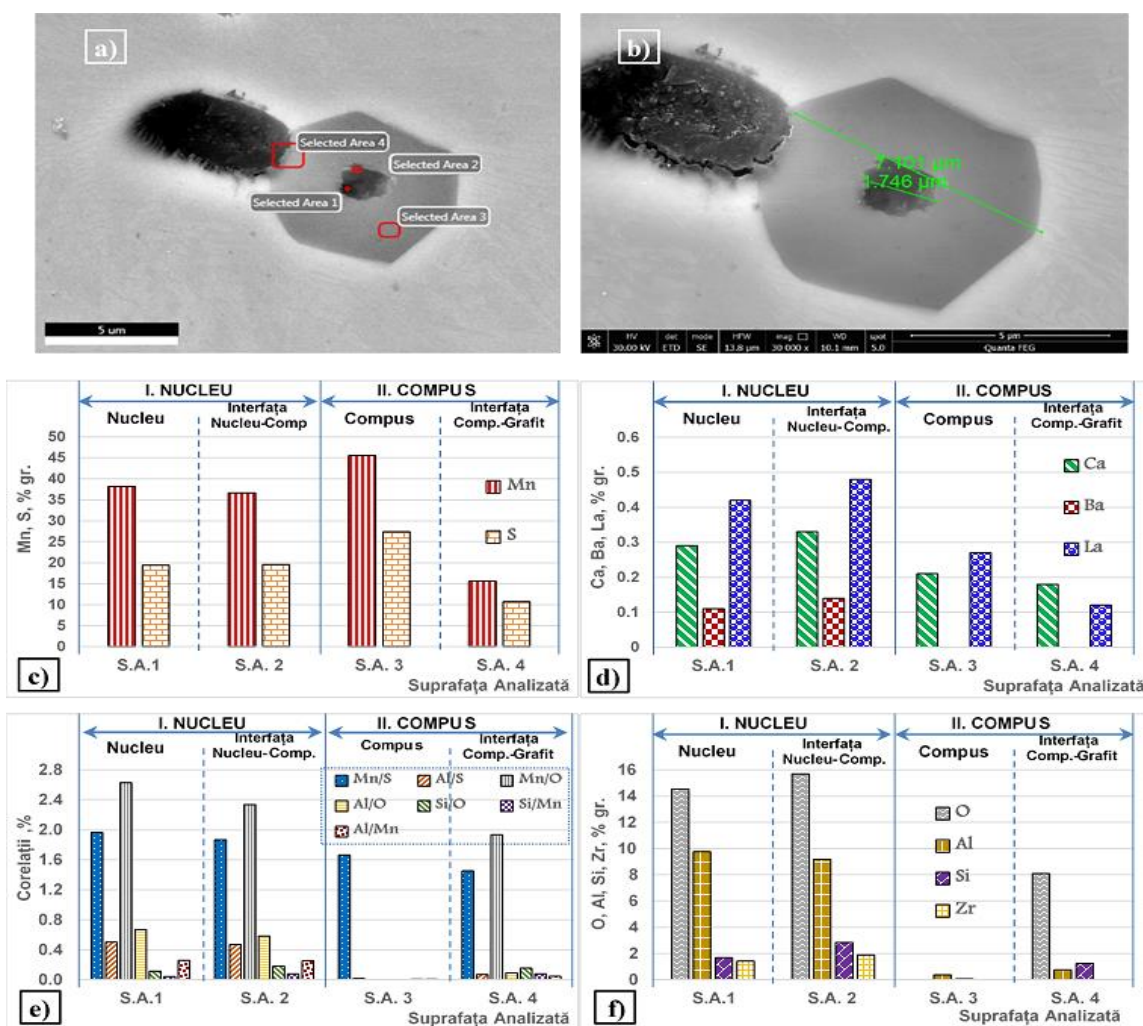


Fig. 4.49. Imaginile incluziunilor analizate din imaginea structurală F (a și b) și graficele compoziției chimice în zonele analizate ale compușilor din imaginea structurală F, [c) S, Mn, Mn/S; d) Ca, Ba, La, Zr]



**Fig. 4.50.** Imaginea incluziunilor analizate a); și Compoziția chimică în zonele analizate ale imaginii structurale G (b)-S, Mn, Mn/S; c) Si, Ca, Ba, La, Zr]



**Fig. 4.51.** Imaginile incluziunilor analizate a) și b); Graficele de compoziții chimice în zonele analizate ale imaginii structurale I, (c) S, Mn; d) Ca, Ba, La; e) Mn/S, Al/S, Mn/O, Al/O, Si/O, Si/Mn, Al/Mn]; f) O, Al, Si, Zr

B. Proba inoculată cu inoculant din sistemul SSrLaBaCaAlSiFe (Proba 6)

Evaluarea tipurilor de incluziuni care s-ar putea forma în urma interacțiunilor dintre elementele inoculante (Ca, Ba, La, Sr) alături de Mn, Si și Al din fontă, cu cele două elemente principal reactive (O și S) existente sau/și introduse în amestecul inoculant (cazul S) s-a realizat pe baza asocierilor elementelor determinate prin analiza SEM în incluziunile depistate atât în zona de contact dintre amestecul inoculant și fontă cât și în proba de fontă (v. **Tabelul 4.54**).

**B.1 Zona A** – suprafața cu inoculant, SSrLaBaCaAlSiFe, nedifuzat (în *proba 6*)

Proba tratată cu sistemul de inoculant SSrLaBaCaAlSiFe conține La, Ca precum și S adăugat, dar și Sr și Ba. Este de remarcat că, probabil, Mg rezidual detectat provine din inoculantul SrFeSi și din sulfura de fier (FeS<sub>2</sub>) care aduce însă Mg sub formă de MgO.

În zona de contact inoculant-corp al probei de fontă inoculată nu se constată prezența incipientă a O și nici a S, deși acesta din urmă a fost introdus în compoziția inoculantului. Probabil că absența agitației (produsă uneori de introducerea fontei sau de un alt element activ, de ex. Mg) a determinat o reacție fără barbotare în zona de contact și o capacitate mică de reacție între fonta lichidă și elementele din inoculant. Absența Mn din compoziția incluziunilor în această zonă și valorile mari ale Si denotă faptul că ne aflăm într-o zonă de inoculant topit și resolidificat, neasimilat încă în proba de fontă.

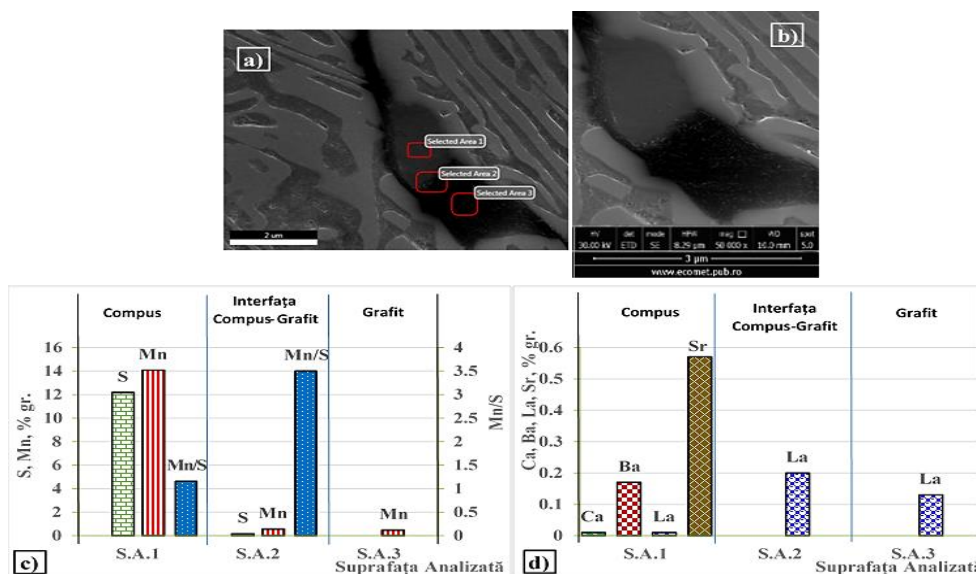
În compoziția incluziunilor analizate în zona de contact se regăsesc toate elementele aduse de inoculant, în diferite concentrații. Structura în zona de contact conține faze silicioase, cu aspect poligonal sau de soluție solidă, în care Si variază în limite foarte largi (10–98%Si) ceea ce sugerează o compoziție de inoculant neasimilat cu asocieri de tipul: Fe-Si-Al; Si-Fe; Fe-Si-X; Fe-Al-Sr-Si-O; Fe-Si-Sr-Al-O (v. **Tabelul 4.54**).

**B.2 Zona B** – Analiza elementelor chimice din incluziunile detectate în *proba 6*

În zona B, a suprafeței propriu-zise a probei de fontă, au fost identificate câteva incluziuni care par să fie de o diversitate mai mare față de celelalte probe analizate.

B.2.1 Analiza **Imagini structurale F**, cu 3 suprafețe analizate (v. **Anexa I, Tabel 2, poziția F**)

Incluziunea din **Fig. 4.54. a,b** este un compus (Mn, X)S, în care X = Sr, Ba, și cu urme de La, Ca și Al, dar fără oxigen. Și în acest caz se confirmă evoluția cunoscută a conținutului de S și Mn:



**Fig. 4.54.** Imaginile incluziunilor analizate din *imaginea structurală F* (a și b); și graficele compoziției chimice a incluziunilor din *imaginea structurală* [c) S, Mn, Mn/S; d) Si, Ca, Ba, La, Zr]

a) cantități mari în compus (cu raport stoichiometric Mn/S), b) la interfață mai mici (dar raport Mn/S mai mare) și c) în incluziunea de grafit apărând numai Mn. Conținuturile de elemente active introduse



În sistemul inoculant (Ca,Ba,La,Sr) se regăesc în compusul complex de (Mn,X)S, cu diferența că, la interfața compus-grafit și în incluziunea de grafit, nu se mai regăsește decât La (în cantitate mai mare la interfața compus-grafit), ceea ce poate fi un semnal distinctiv.

Incluziunea este parțial înglobată în grafit iar la interfața compus-grafit (*Suprafața Analizată nr. 3*) prezintă o concentrație mai mare de La (0.2%, față de 0.01% în compus) ceea ce sugerează, și în acest caz, o influență favorabilă a La în relația compus (Mn, X)S-grafit, în acest caz X fiind chiar La.

B.2.2. Analiza **Imaginii structurale G**, cu 4 suprafețe analizate (*Anexa I, Tabel 2, poziția G*)

În *imaginea structurală G*, Fig. 4.55. a,b a fost detectat un conglomerat de incluziuni sub formă de oxo-sulfuri (Fig. 4.55. c,d,e, S.A.1 și S.A.2) și sulfuri (Fig. 4.55. c,d,e, S.A.3 și S.A.4) care este înglobat practic într-o separare de grafit. Dintre acestea S.A. 2 este cea mai complexă conținând pe lângă S și Mn, la un raport Mn/S ≈ 1, în ordine descrescătoare: P, Sr, Ti, La și Ca alături de oxigen și carbonul din grafit. Incluziunea din S.A.1 este mai săracă în S și Mn, la un raport Mn/S = 1.3, dar conține mai mult P și Ti, alături de O și C. Incluziunea din S.A.3 are un conținut foarte mare de Ti (~ 8,3%) dar acesta nu este susținut și de alte elemente reactive, conținutul de S fiind foarte mic. Este posibil să fie o oxo-sulfură de Ti deși O nu apare în compoziție, dar, prezența Al în cantitate mare, la un %Si < ar putea susține această ipoteză. Prezența P în acest conglomerat o pun pe seama faptului că, după cum reiese din poză, grafitul este dispus într-o zonă cu eutectic fosforos.

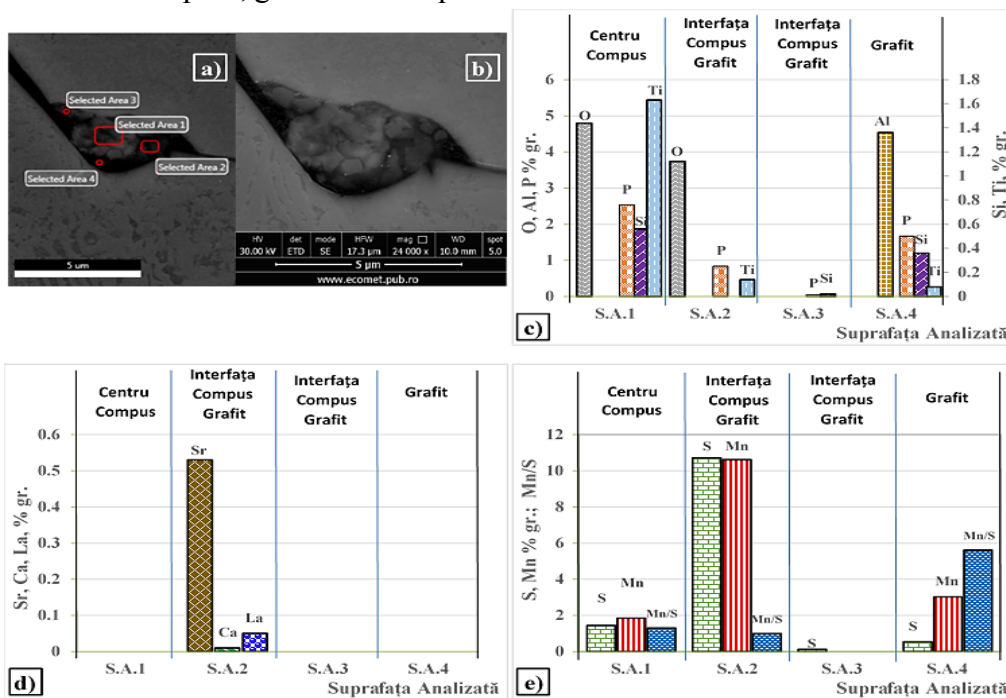
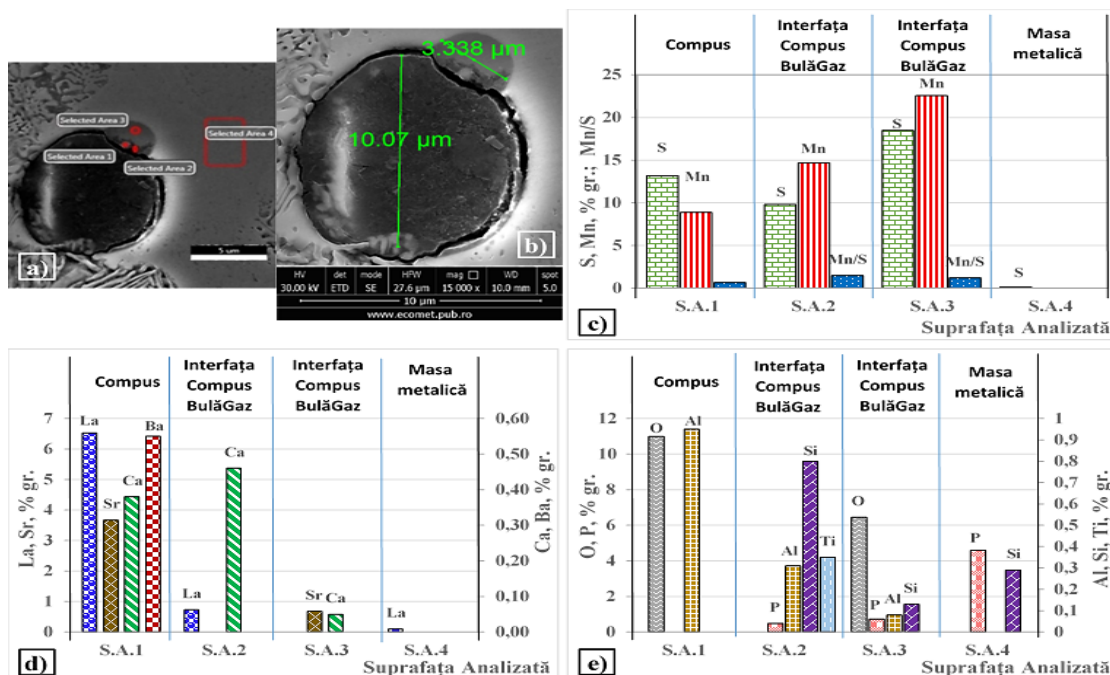


Fig. 4.55. Imaginile incluziunilor analizate din imaginea structurală G (a și b) și graficele compoziției chimice a compuşilor din imaginea structurală [c) O, Al, Si, Ti, d) Sr, Ca, La, Ba; e) S, Mn, Mn/S]

B.2.3. Analiza **Imaginii structurale K**, cu 4 suprafețe analizate (*Anexa I, Tabel 2, poziția K*)

*Imaginea structurală K*, din Fig. 4.56. a,b,este un caz particular, în sensul că este de fapt o bulă de gaz încastrată la interfața dintre matrice și o insulă de eutectic fosforos care este însoțită de un conglomerat de incluziuni oxido-sulfidice (v. Fig. 4.56. c,d,e) de tipul (Mn,O,X)S în care X = La, Sr, Ca, Ba, Al (S.A.1) sau X = Sr, Ca, Al (S.A.3) și sulfidice în care X = La, Ca, Al, Ti (S.A. 2). Compoziția corespunzătoare a S.A.4 (adiacentă acestei bule) este specifică unui eutectic fosforos dar care conține și mici cantități de La. De aici revine întrebarea: a) dacă există vreo legătură între La și P sau b) dacă La acționează în ultima fază a solidificării când se concentrează spre zonele intercelulare unde întâlnește și eutecticul fosforos, solidificat ultimul. Acest lucru amintește de teoria (Skaland [201,202]) conform căreia La furnizează o germinare secundară a grafitului nodular

(în ultima fază a solidificării) generând o structură cu grafit mai fin care contracarează tendința de formare a retaturii. Ar putea fi, deci, o verificare indirectă a acestei teorii.



**Fig. 4.56.** Imaginile zonelor analizate din imaginea structurală K (a și b) și graficele de analiză a compoziției chimice din suprafețele analizate [c) O, P, Al, Si, Ti; d) La, Sr, Ba, Ca]; e) S, Mn, Mn/S]

### C. Proba inoculată cu inoculant din sistemul SrZrLaBaCaAlSiFe, (Proba 7)

Pe baza asocierilor dintre elementele detectate prin analiza SEM în compoziții determinate, atât în zona de contact dintre sistemul inoculant - fontă cât și în corpul probei de fontă s-au făcut analize care să permită o situație a tipurilor de incluziuni posibile să se formeze în urma interacțiunilor dintre elementele active (Ca, Ba, La, Zr, Sr) împreună cu elementele componente în mod obișnuit în fonta cenușie (Mn, Si și Al) cu cele două elemente principale reactive (O și S) (v. Fig. 4.57. a-e și Fig. 4.58. a-h).

#### C.1. Zona A – suprafața cu inoculant, SrZrLaBaCaAlSiFe, nedifuzat (Proba 7)

Proba tratată cu sistemul inoculant *SrZrLaBaCaAlSiFe* (Proba 7) are o zonă de tranziție între inoculant și proba de fontă ceva mai extinsă, probabil din cauza reacției (de barbotare) violente a Mg (prezent în cantitate mică și în inoculant ~0.0167%gr și fonta elaborată 0,0001%gr) care a împrăștiat granulele de inoculant prin fonta lichidă și a mărit suprafața de contact inoculant-topitură. În absența concomitentă a O și S din compoziția zonelor analizate, aceasta este dominată de Fe și Si, în care sunt prezente și urme din celelalte elemente, ceea ce indică faptul că în zonele analizate predomină inoculanții topiți dar nedizolvați în fontă.

O particularitate importantă a complexului de incluziuni identificate în zona de contact a probei tratată cu sistemul inoculant *SrZrLaBaCaAlSiFe* (Pb.7) este faptul că acestea practic nu au în compoziție S și Mn, ceea ce exclude posibilitatea existenței unor compuși MnS, precum și faptul că în aceste incluziuni sunt prezente cantități ridicate de Ba (22%), Ca (2,4%) și La (2,8%) dar și proporții semnificative de Sr (0,7%) și Zr (~0,4%) care, în absența S nu pot fi decât în relație cu oxigenul (în amestecul inoculant nu s-a adăugat S).

#### C.2 Zona B - Analiza elementelor chimice din incluziunile detectate în proba 7

##### C.2.4. Analiza **Imaginii Structurale K**, cu 2 suprafețe analizate (v. **Anexa I, Tabelul 3, poziția K**)

Pentru această probă de fontă inoculată, analiza *Imaginii Structurale K* (v. Fig. 4.64. a,b), relevă o incluziune oxi-sulfidică complexă (de ~1 μm), înglobată într-o separare



de grafit lamelar. Aceasta conține, în principal, La (3,8%), Mg (1,6%) și Ca (0,35%) fără a conține însă Zr, Sr și Ba (v. Fig. 4.64. c,d, în suprafața analizată S.A.1).

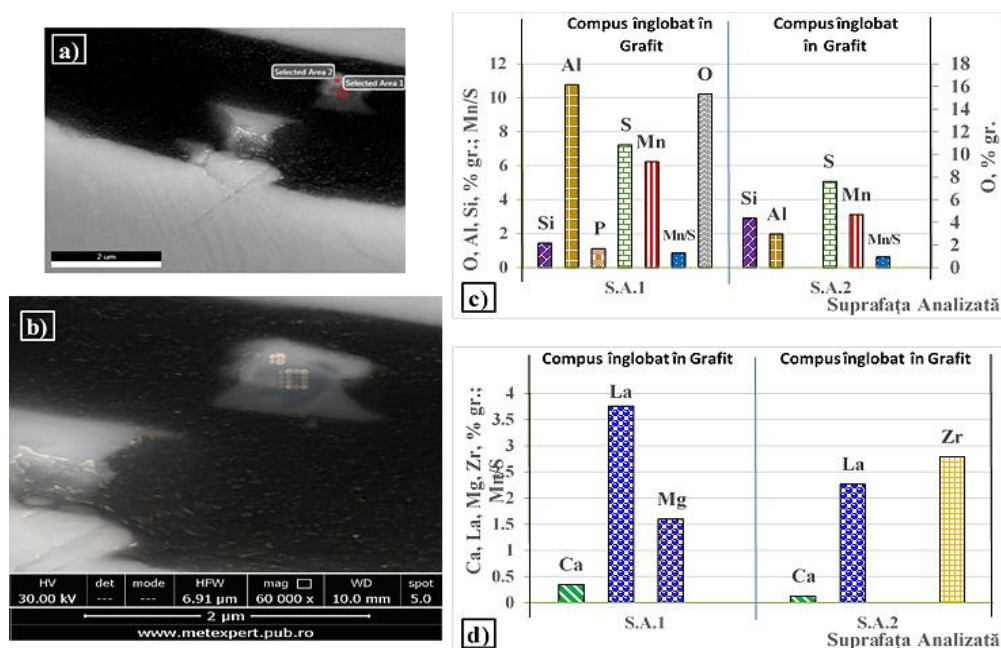


Fig. 4.64. Imaginile zonelor analizate din imaginea structurală H (a și b); și graficele compoziției chimice din zonele analizate ale imaginii structurale (c) Si, Al,P,S,Mn,Mn/S,O; d) Ca, La, Mg, Zr]

Faptul că incluziunea conține o cantitate mare de O (15,3%) dar și de Al (~10,8%) sugerează faptul că aceasta are și un nucleu care poate fi de tipul  $Al_2O_3$ . Incluziunea este înglobată într-o lamelă de grafit iar la contactul cu aceasta prezintă o culoare mai deschisă (albicioasă) caracterizată prin conținuturi mai scăzute de Ca, La și Al dar cu un conținut semnificativ de Zr care lipsește complet în corpul incluziunii (Suprafața Analizată 1, și respectiv S.A.2, în Fig. 4.64. c,d). În această zonă nu au fost identificate Ba, Sr și O ceea ce sugerează că este o zonă sulfidică,  $(MnX)S$  în care  $X = Zr$ , La, Ca sunt elemente dizolvate sau în relație chimică complexă cu MnS. Prezența P, în corpul incluziunii oxo-sulfidice – prezența acestuia fiind identificată și în alte cercetări[203], în toate incluziunile analizate, din 4 probe studiate – care este înglobată în lamela de grafit, impune o atenție mai mare în vederea investigării viitoare a acestui fenomen.

Ca observație generală a probei 7:

În zona cu grafit lamelar a probei, incluziunile sunt în principal de tipul  $(Mn,X)S$  în care rolul lui X este jucat în principal de Zr a cărui pondere variază între 1,06 – 2,8% și într-o măsură mai mică, în ordine descrescătoare, de Sr, La, Ca și Ba care însă sunt prezente în aproape toate incluziunile, cu excepția Sr și Ba care au fost identificate în 3 cazuri din 9.

Nu poate fi trecută cu vederea prezența fosforului în compoziția incluziunilor analizate în 8 din 23 de cazuri, situații în care acesta este asociat în principal cu Ca și O iar în absența Ca, cu La. Prezența P a fost semnalată în special în cazul incluziunilor oxidice unde este în concentrații mai mari (1,8 – 6%) dar și în cele sulfidice, la concentrații mai reduse. Nu se știe însă dacă P are vreun rol în germinarea grafitului sau provine din separările de eutectic fosforos prezent în zonele intercelulare. Cum nu este un caz singular, fiind menționat și în alte cercetări [124,203,204], merită luată în considerare realizarea de investigații mai aprofundate în viitor.

#### D. Proba inoculată cu inoculant din sistemul S SrMgBaCaAlSiFe, (Proba 12)

##### D.1. Zona A – suprafața cu inoculant, S SrMgBaCaAlSiFe, nedifuzat (Proba 12)

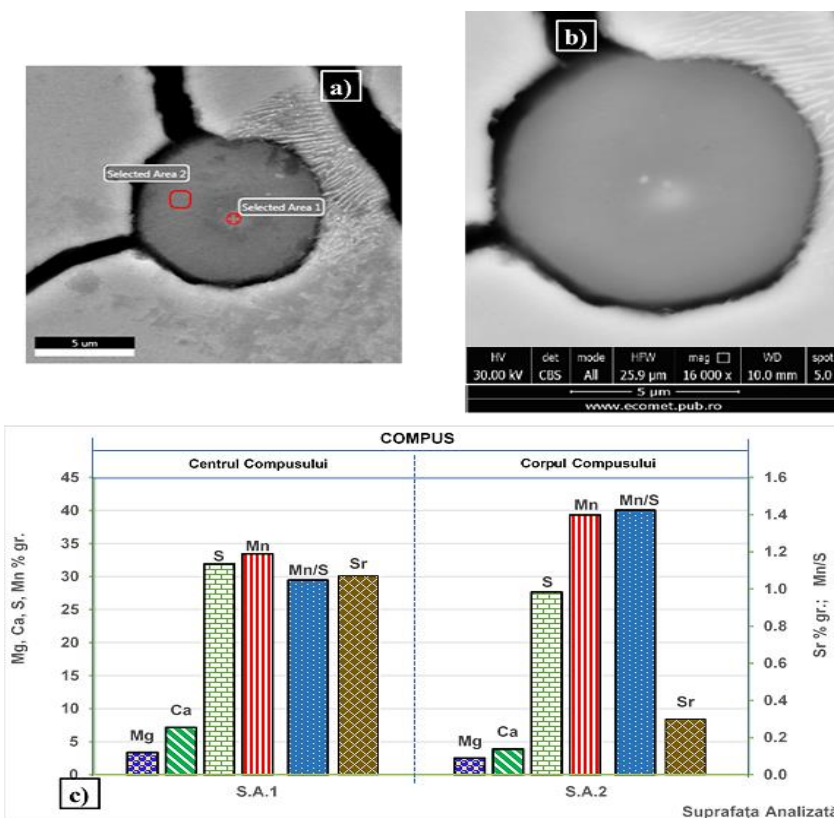
Incluziunile detectate, în cazul Probei 12, în zona de contact sunt în general de tip oxidic dar se întâlnesc și asocieri cu S, de tipul  $(Ca,Ba,Sr)S$  sau chiar mai complexe, de tipul Ba-O-S.

În cazul fontei inoculate cu sistemul  $SSrZrMgBaCaAlSiFe$  sulfurul este prezent în compoziția incluziunilor încă din zona de contact, ceea ce sugerează o descompunere rapidă a

FeS<sub>2</sub> precum și intrarea S în reacție cu elementele active (Ca, Ba, Sr, Mg). Pe lângă incluziuni sunt întâlnite și diferite faze constituționale care reflectă diferite etape de asimilare a inoculantului: Fe-Si; Fe-Si-Al; Fe-Si-Mg-Al; Fe-Si-Al-Mg-X (X= Ca, Ba, Sr, O). Fazele Fe-Si-X au diferite morfologii și dimensiuni, în funcție de concentrația Si, care variază în limite foarte largi (15–99% Si); fazele bogate în Si au formă poligonală sau de benzi iar cele cu %Si < au aspect de soluție solidă. În compoziția fazelor incluzionare se remarcă prezența Mg, în cantități variabile, acestea conținând între 0–3,86 %Mg. Este de remarcat faptul că, atât în zona de contact cât și în zona de tranziție către structura lamelară a grafitului, conținutul de sulf din incluziunile analizate, cu o singură excepție, este sub 0,10% iar conținutul de Mn este sub 0,35% la un raport Mn/S < 13. În acest caz incluziunile sunt în general de tip oxidic sau/și oxido-sulfidice cu un conținut foarte mic de sulf. Cele mai multe incluziuni din zona de contact sunt faze sau compuși silicioși care au dizolvat și alte elemente. *Rezultă că în acest caz sulfura de Mn nu are un rol important în germinarea grafitului, ea fiind anihilată (descompusă) de elementele inoculante prezente în concentrații mari.*

D.2.2. Analiza **Imaginii Structurale K**, cu 2 suprafețe de analiză (v. **Anexa 1, Tabelul 4, poziția K**)

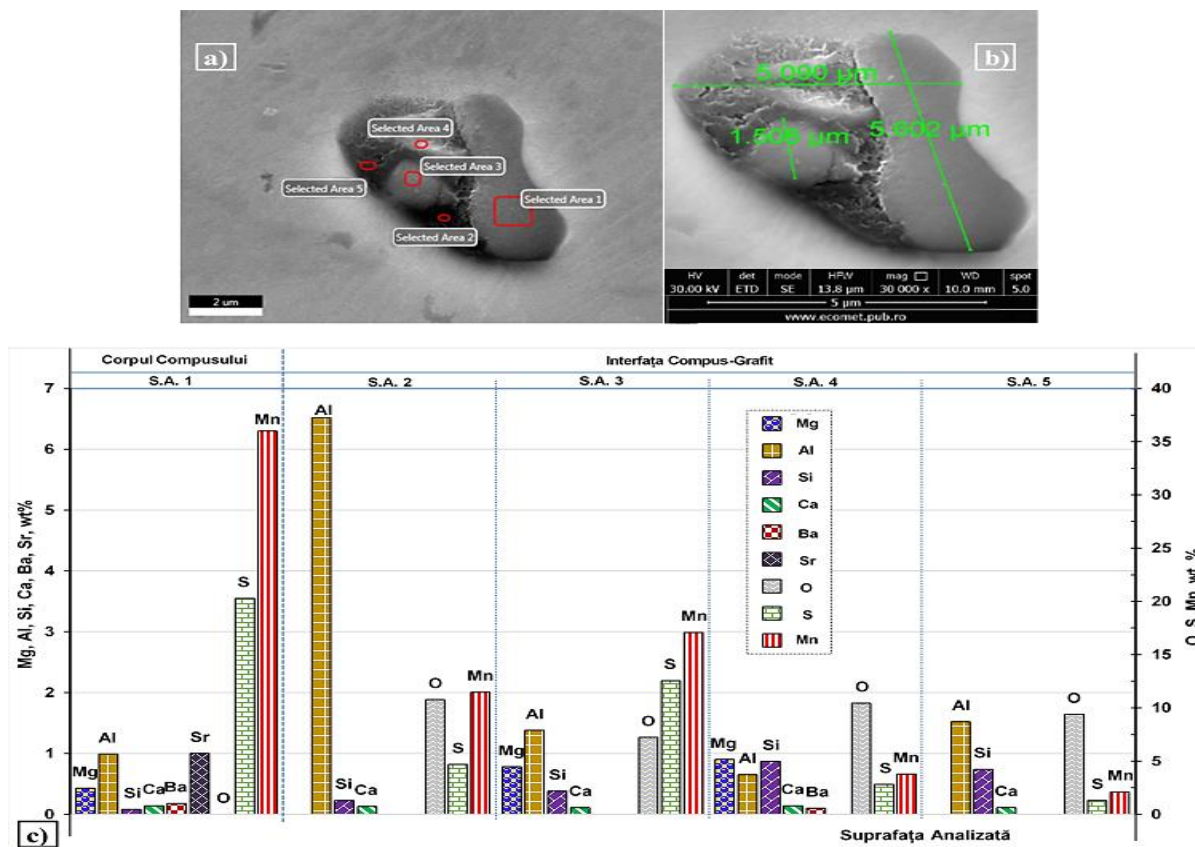
În **Fig. 4.69. a,b**, a imaginii structurale K, se prezintă un model reprezentativ de formare a grafitului în fonta cenușie. Conform cu compoziția sa chimică (v. **Tabelul 4.54, Fig. 4.69. c,d**), este un compus de tipul (Mn, Mg, Ca, Sr)S, care are aceste elemente active distribuite pe întreaga secțiune a particulei. Un strat incipient, subțire, de grafit este format pe întreaga suprafață a compusului, dar acesta are grosimi variabile (între 0.05–1.0 μm). Lamelele de grafit care s-au dezvoltat se află în două zone specifice: amândouă dintre ele se află pe suprafațe caracterizate printr-o grosime a stratului de grafit mai mare de 0.5 μm, și nu pe fața opusă a compusului, care are o grosime a stratului de grafit mai mică de 0.3 μm. Această situație poate fi determinată de (și sugerează) faptul că germinarea grafitului este favorizată de o structură specifică a compusului (Mn,X)S, mai compatibilă cu parametrii structurali ai grafitului.



**Fig. 4.69.** Imaginile zonelor analizate din *Imaginea structurală K* (a și b) și graficul compoziției chimice în zonele analizate ale imaginii structurale c) [Mg, Ca, Sr, S, Mn, Mn/S]

D.2.3. Analiza **Imagini Structurale L**, cu 5 suprafețe de analiză (v. **Anexa I, Tabelul 4, poziția L**)

O particularitate specifică, ce ilustrează complexitatea procesului formării grafitului, a fost observată în cazul compusului - din *imaginea structurală L* - prezentat în **Fig. 4.70. a-c** care relevă un model de creștere a compusului în fază incipientă. Acesta are o formă relativ ovoidală cu dimensiuni de  $\sim 6 \times 5 \mu\text{m}$



**Fig. 4.70.** Imaginile zonelor analizate din *Imagina structurală L* (a și b) și graficul compoziției chimice în zonele analizate ale imaginii structurale [c] Mg, Al, Si, Ca, Ba, Sr, S, Mn]

– și conține două zone distincte, una relativ circulară (de  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ) și a doua ovoidă (de  $\sim 5 \times 2 \mu\text{m}$ ) – fiind în contact cu grafitul. Suprafața analizată 1 (S.A.1) este localizată pe partea din compus care nu are contact cu grafitul. În această zonă, compoziția chimică este cea tipică pentru sistemul (Mn,Sr,Mg,Al,Ba,Ca)S, nefiind identificată prezența oxigenului. Alte zone analizate (S.A.2–S.A.5, Fig. 4.70. c), situate la interfața compus-grafit sunt caracterizate printr-un conținut mai scăzut în Mn și S (raportul Mn/S cuprins între 1,35–2,45) însă toate aceste zone analizate conțin oxigen precum și, în cantități variabile, elemente de tipul Al, Mg, Ca, Ba și Si.

Ca observație generală, se remarcă prezența Mg în compoziția fazelor incluzionare – variind între 0–3,86 % Mg în zona de contact cu inoculantul (zona A) și respectiv între 0–7,4% Mg în zona structurală a probei de fontă (zona B) – deși grafitul este lamelar. Acest lucru sa întâmplat, probabil, din cauza conținutului mare de sulf (în componența amestecului mecanic de inoculanți a fost adăugat și S, sub formă de  $\text{FeS}_2$ , conform programului experimental).

În general, la concentrații mari, Mg este însoțit și de oxigen. Însă există și situații în care, chiar la un conținut de  $\sim 7\%$  Mg, nu a fost înregistrat O în compoziția incluziunii. Rezultă că Mg intră în componența compusului (Mn,X)S sub formă de (Mn-Mg,Ca,Sr,Ba)S, (v. **Tabel 4.46**).

Trecerea spre forma lamelară a grafitului se face prin morfologii evasicompacte, dar cu un grad ridicat de ramificare, tinzând spre creștere unidirecțională (formare de grafit lamelar).

## V. Concluzii generale, Contribuții personale și Direcții de cercetare

### V.1. Concluzii Generale

#### V.1.1. Programul Experimental I

- În urma parcurgerii informațiilor din literatura de specialitate s-a stabilit că există o importantă contribuție a elementelor active din categoria PR, prezente în sistemele inoculante de tratare a fontelor, în obținerea pieselor turnate de calitate. Prezența La, în sistemele inoculante nefiind menționată în cazul tratamentelor realizate pentru obținerea fontelor cenușii cu grafit lamelar, a fost realizat un program experimental – prin realizarea unor condiții medii de germinare a grafitului – în vederea stabilirii oportunității introducerii La, ca element activ suplimentar, în sistemele inoculante (pe bază de FeSi) industriale tradiționale.
- În condițiile prezentate au fost realizate cercetări de compoziție chimică, de analiză termică, structurală și a proprietăților mecanice (HB) precum și a tendinței de formare a carburilor, pentru a examina efectele La și Ca asupra capacității de acțiune asupra fontelor hipoeutectice cenușii cu conținut mai redus în Al, Zr și Ti (care acționează în primul stadiu al nucleerii grafitului), dar cu un raport bun al conținutului de Mn și S, care creează condiții medii de germinare a grafitului.
- Influența exercitată de inoculantul La-FeSi prin formarea dendritelor de austenită (semnalate și prin valorile superioare ale parametrilor TAL și inferioare ale  $\Delta T_1$ ) care este confirmată prin microstructura dendritică (cu grafit de tip E și D) observată, comparativ cu sistemul Ca-FeSi.
- În condițiile experimentale prezentate, comportamentul fontelor cenușii în timpul solidificării – în punctul de minim al temperaturii eutectice (corespunzătoare subrăcirii  $\Delta T_1$ , având ca referință  $T_{mst}$ ) – este puternic dependent de starea fontei topite (inoculată sau neinoculată) și de prezența unei acțiuni antigrafitizante după momentul inoculării, dar este mai puțin dependentă față de sistemul de inoculant utilizat.
- Din punct de vedere al tratamentului inoculant, efectul benefic cel mai semnificativ s-a manifestat mai ales în ultima parte a procesului solidificării (corespunzător subrăcirii  $\Delta T_3$ , respectiv punctului TES raportat la  $T_{mst}$ ), considerabil mai mult în cazul fontelor inoculate cu Ca-FeSi.
- Adăugarea Te – ca tratament antigrafitizant, al fontei topite, realizat după tratamentul inoculării – aduce parametrul subrăcirii  $\Delta T_1$  la un nivel intermediar (aproape de zero sau chiar sub acesta), însă restabilește valoarea subrăcirii de la sfârșitul (procesului) solidificării  $\Delta T_3$  la nivelul ridicat deținut anterior, echivalent celui corespunzător fontelor neinoculate.
- Valori ridicate - datorate tratamentului inoculant – ale lui  $\Delta T_1$  (o subrăcire mai mică la începutul reacției eutectice), produc subrăcirii mai mici la sfârșitul solidificării  $\Delta T_3$  (cu valori mai puțin negative), în cazul ambelor sisteme de inoculanți, între acești parametri existând o bună corelare.
- Inocularea cu LaCa-FeSi produce valori mai mici ale recalescenței eutectice, ( $\Delta T_r=3\div 5^\circ\text{C}$ ) – comparativ cu cele produse de inoculantul comercial din sistemul Ca-FeSi ( $5\div 6^\circ\text{C}$ ) – în medie cu 25%, ceea ce produce un context favorabil în special pentru cazul utilizării formelor din amestec de formare moale ("soft mould use").
- Pentru toate cele zece măsurători realizate, inocularea cu LaCa-FeSi duce la obținerea unor valori mai mari ale factorului de grafitizare GRF1 decât cel obținut în cazul inoculării cu Ca-FeSi (în medie, o valoare de 47.4 comparativ cu 43.7), ceea ce dovedește o capacitate mai mare de a forma grafit imediat după momentul în care s-a atins temperatura maximă (de recalescență) eutectică.
- Inocularea coboară valoarea factorului de grafitizare GRF2 (de la 31 până la valori cuprinse în intervalul 16 – 20) precum și valoarea punctului de sfârșit de solidificare FDES – de pe curba primei derivate – (de la -2.3 până la valori cuprinse între -3.3 ÷ -3.6°C/s), în cazul ambelor inoculanți utilizați, inoculantul Ca,La-FeSi având cea mai bună performanță în îmbunătățirea calității fontei turnate.
- Astfel, conform analizei termice, în fontele cu un conținut optim al sulfului (0.05-0.06%S) adaosul de La prezintă beneficii limitate, dar specifice – acesta: scade valoarea gradientului



recalescenței eutectice ( $\Delta T_r$ ) precum și gradul maxim al recalescenței eutectice (TEM), valorile factorilor de grafitizare GRF1 le mărește iar pe cele ale lui GRF2 le scade, în timp ce valoarea primei derivate de la sfârșitul solidificării o micșorează (FDES) – fapt ce creează condiții favorabile reducerii incidenței formării microretasurii.

- Analizele complementare realizate relevă, și ele, un comportament general pozitiv al La în fontele experimentale, astfel, scăderea vitezei de răcire în timpul procesului de solidificare - realizată prin creșterea modulului de răcire - produce scăderea posibilității formării carburilor în cazul ambelor sisteme de inoculare, sistemul LaCa-FeSi dovedind un efect benefic mai performant (fiind cu cca 20% mai eficient). Puterea inoculantă superioară a aliajului LaCa-FeSi fiind perceptibilă în mod mai evident în cazul probelor tip pană (în special al celor de tipul  $W_1$ ) turnate, respectiv pentru cazul solidificării realizate cu o viteză de răcire mai ridicată.
- Un nivel ridicat de corelație a fost obținut între valorile specifice analizei tendinței de albire ale fontei cenușii și cele ale subrăcirii eutectice,  $\Delta T_1$  (respectiv ale analizei termice) – parametrul subrăcirii fiind determinat prin raportarea acestuia la valoarea pragului inferior al temperaturii eutectice (TEU) luând ca referință temperatura eutectică metastabilă ( $T_{mst}$ ).
- Analizele structurale confirmă – și prin intermediul metodei calculului performanței relative medii a fontelor experimentale - acțiunea favorabilă a La în fonta experimentală, prin *a*) creșterea numărului de celule eutectice formate, *b*) îmbunătățirea caracteristicilor grafitului germinat (în ceea ce privește tipul, suprafața, precum și numărul de particule de grafit germinate) raportat la fonta neinoculată; dar și *c*) optimizarea (având ca referință fonta neinoculată și respectiv pe cea tratată cu inoculantul clasic) raportului Fe/Pe ce are ca efect *d*) obținerea unei durități mai ridicate, în pofida numărului mai redus de celule eutectice formate (raportat la tratamentul cu Ca-FeSi).

### V.1.2. Programul Experimental II

- Rezultatele pozitive obținute în cadrul programului experimental preliminar au determinat proiectarea și realizarea unor studii suplimentare (prin intermediul cercetărilor chimice, termice, microstructurale și de duritate HB) pentru a examina efectele Al, Zr, Ti, Ca, Ba și La asupra fontelor experimentale tratate, cunoscut fiind faptul că aceste elemente par a juca un rol esențial asupra procesului de nucleere a grafitului, în fontele hipoeutectice cenușii cu un conținut scăzut de sulf ( $< 0.02\%S$ ) și foarte scăzut de aluminiu ( $< 0.002\%Al$ ) dar cu un carbon echivalent mare ( $CE=4.1$ ).
- Analizele termice realizate reconfirmă faptul că sistemul inoculant LaCaAl-FeSi acționează eficient, din punctul de vedere al tratamentului inoculant, în fontele experimentale analizate, producând – din punct de vedere termodinamic - o subrăcire eutectică redusă pe întreg parcursul reacției eutectice dar și, în mod specific, la sfârșitul procesului de solidificare.
- Conform rezultatelor analizelor termice, susținute și de cele ale analizelor complementare realizate, elementele reprezentative formatoare de compuși sulfidici și oxidici – precum Zr, Ba sau Ti, în asociere (mai simplă sau mai complexă) cu La (pentru aceleași conținuturi ale Ca și Al) – au produs modificarea (în moduri diferite și cu o capacitate diferită) tiparului de solidificare a fontelor cenușii cu grafit lamelar, pe *a*) parcursul etapei de debut a solidificării (respectiv în faza formării dendritelor de austenită, TAL, cât și în momentul inițierii transformării eutectice, TSEF), *b*) pe parcursul reacției eutectice (la începutul și finalul acestei etape, TEU și TER) precum și *c*) la momentul încheierii procesului de solidificare (TES și FDES). Pentru efectele produse, în aceste condiții, asupra procesului de solidificare nu se regăsesc informații în literatura de specialitate.
- Performanța relativă a inoculanților, relativ la analiza termică, a fost apreciată având în vedere măsura în care aceștia au capacitatea de a promova *a*) creșterea temperaturilor corespunzătoare formării austenitei (TAL) și celei de inițiere a solidificării eutectice (TSEF); *b*) creșterea temperaturii minime a subrăcirii eutectice (TEU, ceea ce v-a determina existența unui nivel mai scăzut al subrăcirii  $\Delta T_m$ , raportat la valoarea temperaturii eutectice în domeniul stabil, în timp ce parametrul  $\Delta T_1$  - care are ca referință valoarea temperaturii în domeniul metastabil – crește); respectiv și o creștere *c*) a temperaturii de la sfârșitul solidificării (TES, cu valori negative mai puțin scăzute pentru parametrul subrăcirii  $\Delta T_3$ , raportat la temperatura eutectică metastabilă), dar și de *d*) micșora valoarea recalescenței eutectice (definită ca fiind diferența  $\Delta T_r = TER - TEU$ ).



- Din punct de vedere al formării austenitei primare – în etapa de început a solidificării – cercetarea a relevat faptul că acțiune eficientă o au, în ordine crescătoare, sistemele de inoculanți LaZrTi, LaBaZr și (optim) LaBaZrTi, deoarece austenita a germinat la o temperatură (TAL) mai înaltă decât în cazul celorlalte sisteme de inoculanți.
- Sistemul inoculant de referință, care conține doar La (ca element activ suplimentar), se relevă a fi eficient pe toată perioada de desfășurare a reacției eutectice, prin faptul că are efect - producând valori mai ridicate ale parametrilor termici - atât asupra temperaturii de început de solidificare eutectică (TSEF) cât și asupra temperaturii minime a reacției eutectice (TEU). Un interval de valori mai mare între TEU și  $T_{mst}$  (cu TEU situat deasupra lui  $T_{mst}$ , ceea ce înseamnă valori mai mici ale nivelului subrăcirii  $\Delta T_m$  sau/și valori mărite ale lui  $\Delta T_1$ ) se traduce nu numai prin creerea unui potențial scăzut în ce privește capacitatea de formare a carburii libere ci și prin reducerea posibilității de producere a grafitului de subrăcire (de tip D, conform ASTM).
- Temperatura maximă a reacției eutectice – exprimată prin intermediul parametrilor TER și  $\Delta T_2$  – ilustrează două efecte antagonice: unul referitor la scăderea cantității grafitului de subrăcire format (acest efect fiind favorizat de valorile crescute ale parametrilor TER,  $\Delta T_2$ ) iar celălalt privitor la scăderea tendinței de formare a retasurii (acest rezultat fiind favorizat de valorile scăzute ale parametrilor TER,  $\Delta T_2$  și  $\Delta T_r$ ). Pentru a reduce condițiile de formare a grafitului de subrăcire o soluție eficientă o reprezintă sistemul de inoculant cu La, de referință, în timp ce – din punctul de vedere al retasurii – inoculantul din sistemul LaBaZr se prezintă ca fiind cel mai eficient.
- Pentru momentul de sfârșit de solidificare cele mai favorabile condiții (TES cu valori mărite, valori negative mai mici ale lui  $\Delta T_3$ ) au fost obținute în cazul amestecului inoculant cu La, o a doua opțiune reprezentându-o amestecul complex LaBaZrTi.
- Analiza microstructurală confirmă poziția relativă a inoculanților testați, ca influență a acestora asupra temperaturilor reprezentative (ale curbelor de răcire) și asupra parametrilor de subrăcire eutectică. Cea mai scăzută cantitate de grafit de subrăcire (de tip D și E), și – în consecință – cea mai mică cantitate de ferită formată caracterizează fontele inoculate în sistemele mai simple (La, LaZr) dar și mai complexe (cu LaBaZr), care sunt deasemenea caracterizate și prin valori mari ale lui TEU și  $\Delta T_1$  și, respectiv, valori scăzute ale parametrilor  $\Delta T_m$ . Dimpotrivă, solidificarea la un nivel de subrăcire mai mare, situații tipice pentru inoculanții de tipul LaZrTi și LaBaZrTi, conduce la obținerea unei cantități mai mari de morfologii de grafit de tip D și E (ASTM), și a unui raport crescut ferită/perlită (confirmat prin analizele structurale și de duritate HB).
- În urma evaluării realizate, prin intermediul metodei de calcul a performanței relative medii (utilizând rezultate obținute la toate tipurile de analize realizate) a inoculanților, s-a constatat că – pentru cazul unui uz general al fontelor cenușii cu grafit lamelar, în condiții obișnuite – inoculantul La-FeSi are o mare eficiență la utilizarea acestuia în fontele cenușii (topite în cuptoare electrice): cu conținut scăzut de S și Al; cu un carbon echivalent cu valori ridicate; și în care nu preexistă un aport suplimentar în alte elemente active. În acest context cel mai performant inoculant se dovedește a fi sistemul LaBaZr-FeSi. Rezultate favorabile, dar mai reduse comparativ cu sistemul La-FeSi, sunt obținute și în cazul utilizării sistemului LaBa-FeSi.
- În cazul folosirii fontei cenușii cu grafit lamelar în aplicații specifice – ce solicită promovarea unei cantități mai mari de dendrită austenitică sau valori mai scăzute ale recalescenței eutectice - se recomandă utilizarea unor sisteme de inoculanți (pe bază de La) mai complecși, cum ar fi inoculantul LaBaZrTi-FeSi (pentru prima cerință) sau inoculantul LaBaZr-FeSi (pentru satisfacerea celei de-a doua cerințe).

### V.1.3. Programul Experimental III

- Proiectarea și realizarea programelor experimentale propuse și rezultatele pozitive obținute - ce au avut ca rezultat identificarea rolului pozitiv exercitat de La în intensificarea efectelor inoculante a sistemului inoculant industrial clasic (din sistemul CaAlFeSi) precum și realizarea unor noi sisteme de inoculanți (prin adaosul de noi elemente active: Ba, Zr, Ti) cu efecte inoculante sporite asupra fontelor experimentale tratate - certifică necesitatea realizării unor noi cercetări care să contribuie la depistarea mecanismelor prin care noile elemente adăugate devin capabile să producă

modificările dorite în fontele inoculate. În acest scop a fost realizat un program experimental prin care s-a efectuat un tratament suprainoculant cu sisteme de inoculanți, creați experimental.

- Rezultatele obținute reconfirmă rolul compușilor complecși  $(Mn, X)S$  – de dimensiuni micronice (1-10  $\mu m$ ), care în mod vizibil prezintă (sau nu prezintă) un nucleu de origine oxidică (0,1-3  $\mu m$ ) – ca situri majore de germinare a grafitului.
- Pentru tratamentul cu un inoculant din sistemul La, Ca, Ba, Al, Zr, S-FeS (al fontei de bază cu 0.035% S), analiza SEM se arată că primul microcompus format este un silicat complex de Al (ce conține Zr, La, Ca, Ba) ce potențează germinarea celui de-al doilea compus format [de tip  $(Mn, Ca, La)S$ ].
- Prin adaosul de elemente inoculante capacitatea de nucleere a compusului MnS crește, acestea acționând asupra primului compus oxidic format (favorizând formarea MnS) cât și prin înlocuirea Mn din compusul Mn-S, micșorând astfel abaterile de rețea dintre această substanță și fațeta (0001) a rețelei grafitului.
- În plus, a fost identificată posibilitatea existenței unui strat subțire (de dimensiuni nanometrice) la interfața sulfură-grafit, ce conține elemente ce formează oxizi (O-Al-Si-Ca-La), capabil să crească capacitatea  $(Mn, X)S$  de a germina/nuclea grafit [având o mai bună compatibilitate cristalografică].
- În toate cele trei zone importante de acțiune ale nucleanților a fost identificat La (în primul germene de natură oxidică, apoi în combinația Mn-S germinată ulterior înglobându-l pe acesta cât și la interfața sulfură-grafit, ce se formează mai apoi pe combinația Mn-sulfură, încorporându-o) crescând eficiența elementelor inoculante.
- Mn și S sunt elementele prezente în toate micro-incluziunile analizate, acestea aflându-se într-o relație evidentă: creșterea conținutului de Mn odată cu creșterea conținutului de S are ca rezultat o scădere relativă a raportului Mn/S
- Siliciul are o frecvență mai scăzută de apariție în comparație cu cea a Mn și S, în timp ce unele elemente active (precum Ca, Mg, Ba) au înlocuit Mn în reacția acestui cu S sau O.
- A fost identificat, în postură de corp al unui compus, un sistem de tipul  $(Mn, X)S$  care conține elemente ce formează sulfuri ( $X = Mg, Ca, Sr, Al$ ), și în care poate fi prezent – uneori – și oxigenul.
- Analiza zonelor situate la interfața dintre compusul de tip MnS și particulele de grafit au evidențiat o posibilă situație particulară. S-a constatat că elementele Mn și S sunt încă prezente la interfața compus-grafit, însă caracteristica principală o constituie prezența O în aceste regiuni.
- Oxigenul este indentificat îndeosebi în primul micro-compus format – vizibil sub forma nucleului (miez) compusului complex  $(Mn, X)S$  – și, adesea, într-un strat subțire (de dimensiuni nanometrice) la interfața sulfură-grafit care conține și O dar și Si, Al, Ca, Ba, Sr, La, Mg.
- Constatările realizate susțin posibilitatea formării unor compuși dintr-o serie mai largă de sisteme chimice (precum Fe-Si-Al-O, Mn-O-S, Ca-O-S, Ba-O-S, Sr-O-S, Mg-O-S) cel mai adesea sub forma particulelor de silicați sau oxi-sulfuri clasice.
- Se constată faptul că Mg, noul element activ identificat – pe întreaga secțiune a compușilor  $(Mn, X)S$  [oxizi + sulfuri] –, pare a avea un rol, potențial important, și în formarea grafitului din fontele cenușii (nu numai al celui din fonta cu grafit nodular).
- Rezultatele indică faptul că elementele care formează oxi-sulfuri – elemente ce se află înglobate în stratul de la interfață, realizând o sporire a cantității de MnS formate sau/și formarea unui strat superficial (subțire, de mărimi nanometrice) de oxizi ori oxisulfuri – îmbunătățesc capacitatea microincluziunilor de  $(Mn, X)S$  de a germina grafitul datorită unei compatibilități mai bune (între sistemul hexagonal al grafitului versus sistem cubic al sulfurii) și a unei abateri diminuate a rețelei cristaline a formate, comparativ cu fațeta (0001) a grafitului.

## V.2. Contribuții personale

Consider că prin prezenta lucrare de doctorat, bazată pe parcurgerea unei ample literaturi (de specialitate, și nu numai), pe programele experimentale proiectate și pe rezultatele desfășurării acestora contribuie la completarea cunoștințelor științifice din domeniu prin următoarele contribuții personale:

- Sesizarea și evidențierea, la nivel mondial, producerii unui clivaj pe piața de consum - de la produse de gabarit mare, utilizate de grupuri mari de persoane spre produse de dimensiuni reduse (miniaturizate în unele domenii) utilizate individual – care realizează și o deplasare a necesităților

la nivel industrial, prin scăderea interesului pentru fabricarea unor produse clasice și, astfel diminuarea (uneori până aproape de extincție) a unor ramuri industriale. Acest fenomen, produs și în domeniul industriei de turnătorie a fontei, a motivat – în vederea susținerii acesteia – necesitatea creșterii competitivității, care s-a materializat (în cadrul prezentei lucrări) prin selectarea și axarea pe problematica cuprinsă de acest spectru larg al cercetărilor științifice.

- Necesitățile *a)* producerii unor piese turnate de greutate redusă și ale dezvoltării performanțelor obținute prin producerea acestora - piese realizate cu noile specificații (impuse de piața de consum) și utilizând fonta ca materie primă - au determinat identificarea (realizată prin efectuarea unei analize într-un stil particular a literaturii de specialitate) efectelor negative generate în structura fontelor precum și a aspectelor specifice privind modul de acțiune al La în procesul de solidificare a fontelor cenușii, identificându-se faptul că La acționează în mod particular asupra procesului de grafitizare desfășurat în perioada solidificării fontei. Printre aspectele specifice acțiunii La enumerându-se: *a)* capacitatea de interacțiune a La cu principalele elemente, cu rol în germinarea grafitului; *b)* momentul în care interacționează La cu alte elemente (în principal cu O și S dar și cu alte, numeroase, elemente) pe parcursul răcirii fontei lichide și solidificării acesteia; *c)* modul în care acționează La în procesele de germinare și creștere ale grafitului lamelar; *d)* influența La asupra parametrilor curbei de răcire și solidificare a fontei cenușii în condițiile în care acționează singur sau în asociere cu alte elemente inoculante (Ca, Ba, Sr, Zr etc.); *e)* cum poate fi substituit La cu alte elemente, ținându-se seama de costul din ce în ce mai ridicat al său și de dificultățile existente în aprovizionare.
- Odată acestea identificate au fost demarate studii centrate pe metoda de tratare cu inoculanți – respectiv pe acțiunea grafitizantă exercitată de La (element tipic tratamentului efectuat asupra fontelor nodulare) pentru care au fost, totuși, identificate informații relevante asupra capacității sale grafitizante, în literatură – a fontelor experimentale.
- Neregăsindu-se în literatura de specialitate date elocvente privitoare la folosirea La în procesul inoculării, s-a elaborat un proiect complex de cercetare – desfășurat în trei faze, care au favorizat efectuarea unor investigații complexe pe întregul flux de obținere al fontelor cenușii (producere, prelucrare și analiza probelor) – care a inclus studii în vederea *a)* stabilirii viabilității adăugării La în sistemele inoculante clasice și *b)* evaluarea posibilității îmbunătățirii efectelor produse de acesta (prin adăugarea complementară a altor elemente active), ulterior fiind demarate *c)* studii prin metoda SEM în vederea conturării (prin analiza nucleelor de grafitizare formate) mecanismului de acțiune a elementelor introduse în componența inoculanților.
- Eforturi realizate în vederea obținerii unor date și rezultate ale studiilor (acestor date) cât mai veridice (cât mai apropiate de realitate), prin selectarea cât mai riguroasă a parametrilor de experimentare precum și a unui control (respectiv verificări) a acestora și a constatărilor – inclusiv prin repetarea, în aceleași condiții, de mai multe ori a probelor (de 10 ori, în cadrul analizei termice; de 2 ori, în cazul analizei albirii, etc.) și analizelor (cu intenția aplicării unor prelucrări de natură statistică) - realizate în cadrul programului experimental.
- Încercări în direcția extinderii sferei de cunoaștere și aplicare a unor metode de analiză tradiționale în domeniu prin aplicarea, în studiul extins al curbelor de răcire, derivatei acestora. Noile date rezultate, fiind raportate la parametrii tendinței de albire precum și la parametrii structurali, putând contribui la realizarea unui procedeu rapid de clasificare a calității fontelor turnate în piese, anterior turnării propriu-zise a acestora.
- Experimentele realizate au oferit argumente care susțin avantajele adaosului de La și în sistemele inoculante utilizate la tratarea fontelor cu grafit lamelar, în cazul existenței unor condiții specifice: condiții critice de solidificare, viteze mari de răcire la solidificare sau forme realizate din materiale cu conductibilitate termică ridicată. Consecința directă a realizării acestor experimente constă în crearea condițiilor pentru producerea unui sistem inoculant cu eficiență sporită, pe baza sistemului LaCa-FeSi
- Realizarea experimentală a unor sisteme complexe de inoculanți sintetici care au fost testate în vederea identificării modului de asociere a La în formarea unor compuși cu rol în germinarea grafitului lamelar (LaCaAl-FeSi, ZrLaCaAl-FeSi, LaBaCaAl-FeSi, Zr,La,BaCaAl-FeSi, TiZrLaCaAl-FeSi și TiZrLaBaCaAl-FeSi ), utili în obținerea unor rezultate pozitive în cazul cerințelor de mărire a proporției de austenită primară în structura piesei turnate din fontă (în vederea

creșterii proprietăților mecanice) sau potențarea rolului grafitizant, dar produs la un grad mai puțin ridicat al recalescenței, pentru evitarea formării retasurii.

- A fost prevăzută o tehnică inedită de investigație a modului de acțiune a inoculantului în timpul solidificării fontei, care a permis obținerea unei plaje largi de variație a concentrației elementului inoculant în fonta lichidă – de la saturație zero și până la suprasaturație – în aceasta plajă fiind analizată evoluția structurii de solidificare a fontei, în special microincluziunile și grafitul care a precipitat pe acestea. Realizarea de analize SEM-EDAX asupra acestora a generat o serie de noi date, care completează sau confirmă cunoștințele anterioare, dintre care pot menționa:
  - mecanismul (în 3 trepte) de formare a grafitului –  $t_1$ =formare a compusului oxidic;  $t_2$ =formare a compusului de tip sulfidic: (Mn,X)S;  $t_3$ =formare a grafitului – este confirmat;
  - în cadrul acestui mecanism se reafirmă rolul major jucat de incluziunile de (Mn,X)S – de dimensiuni foarte mici (1-10 $\mu$ ) – în care nucleul oxidic primar (identificat sau neidentificat) are dimensiuni cuprinse între 0.1-3 $\mu$ m;
  - identificarea, în urma analizelor SEM, a distribuției La în compușii formați în timpul solidificării fontelor tratate - cu evidențierea modului de asociere a La cu alte elemente din compoziția inoculantului sau/și a fontei – astfel încât (ca urmare a relației existente între compozițiile inoculantului și a particulelor germinate) s-a determinat ampla capacitate de combinare dintre o multitudine de elemente active (precum La, Mg, Mn, Si, Al, Zr, Sr, Ca, Ba, O sau S);
  - identificarea Mg în compusul sulfidic complex (Mn,X)S – în centrul, de natură oxidică, dar și în corpul compusului (deci, practic, putând fi format în toată suprafața compusului) – pune (și solicită o rezolvare la) problema decelării rolului pe care Mg îl joacă în cazul germinării grafitului lamelar (suplimentar problematicii asemănătoare studiate – în mod clasic – doar pentru fonta cu grafit nodular);
  - depistarea unor argumente care: **1)** demonstrează faptul că La participă la procesul de germinare a grafitului în toate etapele acestuia – fiind detectat în toate cele 3 zone componente menționate – respectiv: *a)* formarea nucleelor oxidice, *b)* precipitarea compușilor sulfidici și *c)* formarea unor straturi intermediare de siliciți, pe care precipită în final grafitul; **2)** atestă contribuția importantă a La în procesul de formare, în fonta cenușie, a grafitului lamelar;
  - confirmarea capacității de formare compușilor de natură oxidică (alumino-siliciți), prin depistarea – pentru prima oară – unui strat subțire de alumino-silicat situat la interfața dintre compusul [complex de tipul (Mn,X)S] și particula (cu dimensiuni nanometrice) de grafit formată, care mărește aptitudinea de formare a particulei de grafit (datorită faptului ca acest compus are sistem de cristalizare identic cu al grafitului), și care conține: O, Si, Al, Ca, Ba, Sr și Mg.

Această ultimă observație, respectiv, prezența La la interfața compus sulfidic-grafit, alături de O și Si, constituie ultima verigă în modelul de germinare a grafitului lamelar propus în urma cercetărilor realizate de colectivul de fonte din cadrul Departamentului de Procesare a Materialelor Metalice și Ecometalurgie. Dealtfel, se presupunea că ar exista un strat intermediar de siliciți (care să aibă o rețea cristalografică hexagonală) și care ar facilita germinarea grafitului - cu rețea hexagonală - pe suportii sulfidici (cu rețea cubică), dar până acum nu a putut fi pus în evidență, probabil, datorită grosimii foarte mici a acestui strat și deci, a concentrației foarte reduse de elemente. Este posibil ca utilizarea tehnicii de suprasaturație în elementul inoculant să permită creșterea concentrației elementelor, peste limita de detecție a microsondei, reușindu-se astfel punerea în evidență a unor asemenea compuși.

### V.3. Direcții ulterioare de cercetare

Consider că programul complex de cercetare abordat ar trebui continuat, mai întâi, prin: *a)* realizarea analizelor SEM integral, pe toată înălțimea probelor (acestea fiind deja secționare - inclusiv porțiunea situată în suprafața de alimentare a probei - și pregătite pentru analize) în vederea studierii efectului produs de adaosul inoculant la diverse înălțimi față de sursa de proveniență a acestuia (baza forme) și până la distanța maximă față de sursa inoculantă; și respectiv *b)* efectuarea analizelor și pentru restul probelor, din cadrul Programului Experimental III (tratate cu alte 7 sisteme de inoculanți).

În plus – și poate cu un potențial sporit de a se obține rezultate mai deosebite – ar putea fi realizată o aprofundare a analizelor de tip SEM, prin utilizarea unor tehnici suplimentare de



investigație, care nu au putut fi utilizate la acest nivel - datorită unor costuri ridicate -, cum sunt: a) analiza TEM, pentru determinarea modificărilor parametrilor rețelei cristaline sub influența inocularii cu diferite elemente; b) analiza topiturilor în curs de răcire și solidificare, cu ajutorul sistemului THERMOCALC, pentru a identifica tipurile de compuși care se formează în topitură dar și momentele în care aceștia se formează; c) utilizarea unor tehnici speciale de extracție a microparticulelor din matricea structurii în vederea realizării unei analize individuale a acestora, eliminând în acest fel efectele perturbatoare ale zonelor adiacente etc.

## LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE ELABORATE - Eduard-Marius ȘTEFAN

### I. DISEMINARE REZULTATE OBTINUTE ÎN TEZA DE DOCTORAT

#### I.1. – Rezultate incluse în lucrări publicate în reviste și Proceedings

**I.1. I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, E. Stefan, C. Hartung.** Role of Lanthanum in Graphite Nucleation in Grey Cast Iron. *9<sup>th</sup> 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. 19-24. **Accession Number:** WOS:000291962900003 Trans. Techn. Publications, Switzerland, Editor(s): Nofal A; Waly M, DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.457.19](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.457.19), ISSN 1013-9826, online available since 2010/Dec/30 at <http://www.scientific.net/kem> [ISSN 1662-9795]. **Indexări:** ISI Proceedings; ISI-Materials Science Citation Index, SCOPUS; INSPEC; Compendex.

**I.2. E.M. Stefan, M. Chisamera.** Solidification Control by Thermal Analysis of La/Ba Inoculated Grey Cast Iron, *The 9th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat2015*, 4-7 march 2015, Brasov, Romania, *Advanced Materials Research* Vol. 1128, “Advanced Technologies of Materials Processing”, (2015) pp 35-43, Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1128.72. ISBN-13: 978-3-03835-637-0; ISSN: 1662-8985; <http://www.ttp.net/978-3-03835-637-0.html>; **Recenzii/Indexări:** Index Copernicus Journals Master List [www.indexcopernicus.com](http://www.indexcopernicus.com); Google Scholar [scholar.google.com](http://scholar.google.com); Inspec (IET, Institution of Engineering Technology) [www.theiet.org](http://www.theiet.org). SCImago Journal &Country Rank (SJR) [www.scimagojr.com](http://www.scimagojr.com); EBSCO [www.ebsco.com](http://www.ebsco.com).

**I.3. E. Stefan, I. Riposan, M. Chisamera.** Application of Thermal Analysis in Solidification Pattern Control of La-Inoculated Grey Cast Irons. *12<sup>th</sup> European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12)*, Brasov, Romania, August 2018; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2019**, Volume 138, Issue 4, pp. 2491-2503. DOI: 10.1007/s10973-019-08714-7; First Online 28 August 2019; Publisher Name Springer International Publishing; Print ISSN 1388-6150; Online ISSN 1588-2926; **Accession Number:** WOS:000499703500013. **IF=2.731 (2019, publicat June 2020)-la publicare. Q2 cotare (CHEMISTRY, ANALYTICAL/THERMODYNAMICS)**

**I.4. E. Stefan, M. Chisamera, I. Riposan.** Chill sensitiveness and thermal analysis parameters relationship in hypoeutectic, Ca and Ca-La inoculated commercial grey cast irons. *CEEC-TAC5 & Medicta2019 Conference*, August 2019, Roma, Italia. Paper Code IL15; *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, special issue entitled TPTPMIAC2019, 2020. **Online First J. Min. Metall. Sect. B-Metall. DOI: 10.2298/JMMB200108020S.** Vol. 56, Issue 3, 2020, pp. 387-396. **Impact Factor IF=1.382 (2020) (JCR, 2021), Accession Number:** WOS: 000603579100012, **Indexări:** ISI-WOS Clarivate Analytics [Metallurgy and Metallurgical Engineering].

**I.5. E. Stefan, M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan.** Graphite nucleation sites in commercial grey cast irons. *Materials Today Proceedings*, Article reference MATPR19627, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.09>, Received 3 Sep 2020, Accepted 2 Nov 2020, On-line 15 Dec 2020, <https://www.elsevier.com/locate/issn/2214-7853>, ISSN: 2214-7853. Published 2021, Volume 45, pp.4091-4095, Special Issue 51 Part 5. **Accession Number:** WOS: 000655645500001. **Indexări:** ISI-WOS-Conference Proceedings Citation Index, Scopus, INSPEC. Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Structures - AMS 2020.

**I.6. E. Stefan, I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan.** Lanthanum Role in the Graphite Formation in Gray Cast Irons. *Minerals***2020**, *10*, 1146 (15 pages); doi:10.3390/min10121146. Received: 14.10.2020; Accepted: 17.12.2020. Published: 21 December 2020. **Section:** Crystallography and Physical Chemistry of Minerals ([https://www.mdpi.com/journal/minerals/sections/Crystallography\\_Physical\\_Chemistry](https://www.mdpi.com/journal/minerals/sections/Crystallography_Physical_Chemistry)), eISSN 2075-163X, **Special Issue:** *Crystallization and Growth of Graphite* ([https://www.mdpi.com/journal/minerals/special\\_issues/CGG](https://www.mdpi.com/journal/minerals/special_issues/CGG)). **Web of Science Core Collection:** Science Citation Index Expanded, **Accession Number:** WOS:000602431100001. **Additional Web of Science Indexes:** Current Contents Physical, Chemical & Earth Sciences | Essential Science Indicators. **IF=2.38 (2019, publicat**



June 2020)-la publicare. **JCR** category rank: 11/30 (**Q2**) in 'Mineralogy'; 6/21 (**Q2**) in 'Mining & Mineral Processing'

## ***I.2. Rezultate incluse în prezentări la conferințe internaționale***

**I.7.** I. Riposan, M. Chisamera, **E. Stefan**, S. Stan. Lamellar Graphite versus Nodular Graphite Formation in Commercial Cast Irons - new data, *7th International Conference on Materials Science and Technologies-RoMat 2020*, 26-27 November 2020, Bucharest, Romania, [Invited Lecture I.1].

**I.8.** I. Riposan, M. Chisamera, **E. Stefan**, S. Stan. Graphite formation in commercial grey cast iron – new data. The 12<sup>th</sup> ECI (European Cast Iron) Meeting, Kraków, Poland, April 2021. [CD-Proceedings].

**I.9.** M. Chisamera, **E. Stefan**, I. Riposan, S. Stan. New data on the graphite nucleation sites in commercial grey cast irons. The 61<sup>th</sup> International Foundry Conference, 15<sup>th</sup> – 17<sup>th</sup> of September 2021, Portoroz, Slovenia. Plenary Invited Lecture. [CD-Proceedings]

**I.10.** I. Riposan, M. Chisamera, **E. Stefan**, S. Stan. Lamellar Graphite versus Nodular Graphite Formation in Commercial Cast Irons. SPCI-XII – International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron, Muroran-Hokaido, Japan, 09-12.11.2021, Paper No. 21. [CD-Proceedings]

## **II. LUCRĂRI / ACTIVITĂȚI CE AU CONTRIBUIT LA PROIECTAREA ȘI DEFINITIVAREA PROGRAMULUI EXPERIMENTAL**

### ***II.1. Analiza termică – trasarea și interpretarea curbilor de răcire la solidificare***

**II.1.** M. Chisamera, S. Stan, I. Riposan, **E. Stefan**, G. Costache, Thermal Analysis of Inoculated Grey Cast Irons, *International Scientific Conference UgalMat 2007 Advanced Materials and Technologies*, "Dunarea de Jos" University of Galati, 19-20 October 2007; in *The annals of "Dunarea de Jos" University of Galati*, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, year XXVI (XXXI), No. 2, ISSN 1453 – 083X, Galati University Press, November 2008, p. 11-16.

**II.2.** M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, **E. Stefan**, G. Costache. Thermal analysis control of in-mould and ladle inoculated grey cast irons. *CHINA FOUNDRY*, Vol. 6, No. 2, pp. 145-151, 2009. **Accession Number:** WOS:000266666800010ISSN 1672-6421 [**ISI-Web of Science/Science Citation Index Expanded**]. **Recenzii/Indexări:** SCOPUS

**II.3.** S. Stan, M. Chisamera, I. Riposan, **E. Stefan**, L. Neacsu, A. M. Cojocaru, I. Stan, Integrated System of Thermal / Dimensional Analysis for Quality Control of Gray and Ductile Iron Castings Solidification. "Keith Millis" International Ductile Iron Symposium, 23-26 October, 2018, Hilton Head Island, SC, USA, Paper No. 12. *International Journal of Metalcasting* [Inter Metalcast]. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40962-018-0285-5>, First Online 29 November 2018, Publisher Name: Springer International Publishing, Print ISSN1939-5981, Online ISSN 2163-3193; **2019**, Volume 13, Issue 3, pp. 653-665. **Accession Number:** WOS:000471614400020. **IF=1.347 (2019, publicat June 2020)-la publicare**

**II.4.** S. Stan, M. Chisamera, I. Riposan, **E. Stefan**, L. Neacsu, A. M. Cojocaru, I. Stan. Simultaneous thermal and contraction / expansion analyses of cast iron solidification process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2019**. Vol. 138, Issue 4, pp. 2529-2540. DOI: 10.1007/s10973-019-08595-w; Published online: 29 July 2019. **Accession Number:** WOS:000499703500016; ISSN: 1388-6150 ; eISSN: 1588-2926. **IF=2.731 (2019, publicat June 2020)-la publicare. Q2 cotare**

**II.5.** I. Riposan, S. Stan, M. Chisamera, L. Neacsu, A.M. Cojocaru, **E. Stefan**, I. Stan. Simultaneous thermal and contraction / expansion curves analysis for solidification control of cast irons. *China Foundry*, Vol.17 No.2, March 2020, pp. 96-110. DOI: 10.1007/s41230-020-9147-x, **Published:** MAR 2020, **Document Type:** Review, **Accession Number:** WOS:000529360400003. **IF=0.947 (JCR, published June 2020)**

**II.6.** I Riposan, S Stan, M Chisamera, L Neacsu, A M Cojocaru, **E Stefan** and I Stan. Control of Solidification Pattern of Cast Irons by Simultaneous Thermal and Contraction / Expansion Analysis. *IOP Conference Series: Materials Science, and Engineering* 529 (2019) 012016 (6 pagini) DOI: 10.1088/1757-899x/1/012016. To cite this article: I Riposan et al. 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 529 012016. **Accession Number:** WOS: 000561759900016

**II.7.** I. Riposan, S. Stan, M. Chisamera, A. M. Cojocaru, L. Neacsu, **E. Stefan**, I. Stan. Connection of the shrinkage sensitiveness of iron castings with solidification expansion/contraction and cooling curves data. *59<sup>th</sup> International Foundry Conference & World Foundry Technical Forum*, 17.09-20.09.2019, Portoroz, Slovenia, Invited Lecture [CD-ProceedingsBook]

**II.8.** I. Riposan, S. Stan, M. Chisamera, A.M. Cojocaru, L. Neacsu, **E. Stefan**, I. Stan, "Thermal & Expansion-Contraction Curves specific parameters: connection to the shrinkage sensitiveness of iron castings," presented at the *9th International Conference on Materials Science & Engineering – UGALMAT-2020*, 08.12-09.12.2020, Galati, Romania, Invited Plenary Lecture (IPL2). Accessed: May 27, 2021. [Online]. Available at: <https://ugalmat.ugal.ro/index.php/en/>

## ***II.2. Inocularea [modificarea grafitizantă] fontelor cu grafit în structură***

**II.9.** I. Riposan, **E. Stefan**, S. Stan, N. R. Pana, M. Chisamera. Effects of Inoculation on Structure Characteristics of High Silicon Ductile Cast Irons in Thin Wall Castings. *Metals* 2020, 10(8), 1091 (15 pages); <https://doi.org/10.3390/met10081091> (registering DOI) - 12 Aug 2020. **Impact Factor IF=2.117** (2019) (JCR, June 2020), **Q1 (5/78), Metallurgy and Metallurgical Engineering** (JCR, published June 2020). Received: 23 June 2020 / Revised: 6 August 2020 / Accepted: 9 August 2020 / Published: 12 August 2020. (This article belongs to the Special Issue Thin Wall Iron Castings). **Accession Number:** WOS: 000567267200001

## ***II.3. Utilizarea probelor tehnologice la controlul solidificării fontelor turnate în piese***

**II.10.** S. Stan, M. Chisamera, I. Riposan, **E. Stefan**, M. Barstow. Solidification Pattern of Un-inoculated and Inoculated Gray Cast Irons in Wedge Test Samples. *AFS Casting Congress*, Orlando, Florida, USA, March 2010, Paper 10-010, *Transactions of the American Foundry Association (AFS)*, Vol. 118, pp 295-309, 2010. **Accession Number:** WOS:000292750800028 [IDS Number: BMA20; ISBN: 978-0-87433-340-4]; **Indexări:** ISI **Proceedings**; AFS (American Foundry Society) Library, 20100178, SCOPUS.

**II.11.** 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 **Recenzii/Indexări:** INSPEC; SCOPUS

**II.12.** 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.

**II.13.** Cristina Militaru, Irina Varvara Anton, Nicoleta Ivan, Stelian Stan, **Eduard Stefan**, Bogdan Albu, Mihai Chisamera, Iulian Riposan. Graphite shape degeneration under the solidification conditions influence. *Conferința Națională de Turnătorie și Expoziție*, ediția a 20-a, Brașov, 9 – 10 iunie 2010.

## ***II.4. Lucrări prezentate la workshop-uri***

**II.14.** **Eduard-Marius Stefan** - Investigations on hypoeutectic grey cast irons inoculated with Lanthanum and Barium – WORKSHOP TEMATIC „Tendințe noi în procesarea materialelor metalice”, Ediția a 2-a, 21-22 Martie 2019. București, Romania

## ***II.5. Participări la Proiecte/Contracte de cercetare științifică internațională***

**II.15.** I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, **E.M. Ștefan**. RE Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52155, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.

**II.16.** I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, **E.M. Ștefan**. (Ca + Ba) Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52157, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.

**II.17.** I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, **E.M. Ștefan**. SiSiCAR80 Application in Cast Iron Industry. Contract International, Nr.807, 2007, UPB/CEMS - Metalkraft AS, Norvegia.

**II.18.** I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, **E.M. Ștefan**. Representative Inoculants Comparison-Low and Medium Sulphur Grey Irons. Contract International, Project ELKEM 5215552127/2008-1, 2008-2010, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.

## ***II.6. Participare la Proiecte/Contracte de cercetare științifică națională***

**II.19.** I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, **E.M. Stefan**. PN-II-IN-CI-2012-1-0067, Optimizarea procesului de prelevare a probelor de fontă în vederea analizei spectrale, SC SPECTRO SERVICE ROMANIA SRL / UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI -CENTRUL DE CERCETARE ȘI EXPERTIZARE MATERIALE SPECIALE (CEMS)

**II.20.** S. Stan, I. Riposan, M. Chisamera, **E.M. Stefan** et all. “Sistem Integrat de Analiză termică / Dimensională (ISTAQ) destinat controlului topiturilor metalice și solidificării pieselor turnate” ” (cod PN-III-P2-2.1-PED-2016-1793, acronim ISTAQ), 18 luni (2017-2018), Contract 115PED/2017

## BIBLIOGRAFIE

- [14] S.C. Stan, M. Chisamera, I. Riposan, High Performance Cast Iron Matrix Composite - Solidification Pattern Control by Thermal Analysis, in PROCEEDINGS M2D2017, presented at the 7th International Conference MECHANICS AND MATERIALS IN DESIGN, Albufeira, Portugal: INEGI/FEUP, 2017. pg. 2
- [20] About Elkem, accesat online la 2022.04.15, <https://www.elkem.com/about-elkem/>
- [22] B. Simpson, History of the metal casting industry, American Foundrymen's Society, 2<sup>nd</sup> Edition, 1969.
- [23] L. Sofroni, I. Riposan, V. Brabie, M. Chișamera, Turnarea Fontei, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981. pg. 364
- [24] T.E. Prucha, D. Twarog, R.W. Monroe, "History and Trends of Metal Casting", în Casting, ASM Handbook, Volume 15, 2nd ed, 2008. pg. 3
- [27] D.M. Ștefănescu, Știința și ingineria solidificării piesei turnate, Ed. AGIR, București, 2007.
- [28] I. Baker, Fifty Materials That Make the World, Springer International Publishing, 2018
- [29] G. Bhutada, All the Metals We Mine Each Year, in One Visualization', World Economic Forum, 2021.10.14, accesat online la 2022.04.14, <https://www.weforum.org/agenda/2021/10/all-tonnes-metals-ores-mined-in-one-year/>
- [30] N. LePan, All the World's Metals and Minerals in One Visualization, Visual Capitalist, 2020.03.01, accesat online la 2022.04.14 <https://www.visualcapitalist.com/all-the-worlds-metals-and-minerals-in-one-visualization>
- [31] Census of World Casting Production, în rev. Modern Casting, no. 12, Dec. 2021. accesat online la 2021.12.27 <https://www.qgdigitalpublishing.com/publication/?i=730025&view=issueViewer&pp=1>
- [32] A.M. Musledin, Industry report from Romania, în WFO Global Foundry Report, 2020. <https://www.thewfo.com/wfo-global-foundry-report-2020>
- [33] D.M. Ștefănescu, The Meritocratic Ascendance of Cast Iron: From Magic to Virtual Cast Iron (Hoyt Lecture at the 123rd Metalcasting Congress and Published in 2019 AFS Transactions), International Journal of Metalcasting, vol. 13, no. 4, 2019. pg. 726–52
- [34] D. M. Ștefănescu, R. Ruxanda, Lightweight Iron Castings – Can they Replace Aluminum Castings?, în Proceedings of the 65th World Foundry Congress, Gyeongju, Korea, Oct. 2002. pg. 71–77.
- [35] D. Oman, "Hoyt Memorial Lecture—Changing Perceptions: The Need for an 'Unbalanced Force,'" International Journal of Metalcasting vol. 12, 2018
- [46] M. Chișamera, I. Riposan, L. Sofroni, S. Stan, Fabricarea pieselor din fontă prin turnare, în Tratat de Știința și Ingineria Materialelor Metalice, vol. 4, Ed. Tehnică, 2010. pg. 587
- [47] I.Riposan, M. Chisamera, S. Stan, Enhanced Quality in Electric Melt Grey Cast Irons. ISIJ Int, vol. 53, 2013. pg. 1683–1695
- [48] K. Rathod, A. Sharma, S. Prakash, Energy-Efficient Melting Technologies in Foundry Industry. Indian foundry journal, no 62, 2016. pg. 39–46.
- [49] E.M. Ștefan, I. Riposan, M. Chisamera, Application of thermal analysis in solidification pattern control of La-inoculated grey cast irons, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 138, no. 4, aug.2019. pg. 2491–2503.
- [55] S. Katz, Foundry Processes: Their Chemistry and Physics, Springer Science & Business Media, 2012.
- [64] C. Hartung, D. White, K. Copi, M. Liptak, R. Logan, The Continuing Evolution of MgFeSi Treatments for Ductile and CG Irons. Inter Metalcast, no. 8, 2014. pg. 7–15
- [65] C.S., Kanetkar, H.H. Cornell, D.M. Ștefănescu, The Influence of Some Rare Earth (Ce-La-Pr-Nd) and Yttrium in the Magnesium Ferrosilicon Alloy on the Structure of Spheroidal Graphite Cast Iron, AFS Proceedings 1984, AFS Transactions, Paper 84-92.
- [66] Y. Zhang, G. Han, M. Jürisoo, The geopolitics of China's rare earths: a glimpse of things to come in a resource-scarce world?, Stockholm Environment Institute, 2014.
- [67] D. Sheng, J. Liu, Cast Irons Containing Rare Earths, Tsinghua University Academic Press, China, 2009.
- [68] I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, E.M. Ștefan. (Ca + Ba) Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52157, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.
- [69] I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, E.M. Ștefan. RE Inoculants in Low Sulphur Grey Iron. Contract International, Project ELKEM 52155, 2006-2007, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.
- [70] I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, E.M. Ștefan. SiSiCAR80 Application in Cast Iron Industry. Contract International, Nr.807, 2007, UPB/CEMS - Metalkraft AS, Norvegia.
- [71] I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, P.Toboc, I.V.Anton, E.M. Ștefan. Representative Inoculants Comparison Low and Medium Sulphur Grey Irons. Contract International, Project ELKEM 521552127/2008-1, 2008-2010, UPB/CEMS-ELKEM ASA Foundry Products/Research, Norvegia.
- [72] I. Riposan, M. Chișamera, S.Stan, Effects of Al, Zr and Ti in the nucleation process form grey Iron - Contract International, Project No.1, 2003, ELKEM Norway -UPB/CEMS.

- [73] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, Effects of Rare Earth in nucleation of (low sulphur) Grey iron, Contract International, Project No.2, 2005, ELKEM Norway -UPB/CEMS.
- [74] I. V. Anton, C. B. Albu, I. Riposan., Structure Characteristics of Low Sulphur, Ce/Ba/Ca Inoculated Grey Irons, in: International Conference on Advanced Materials and Structures. Advanced Materials and Structures IV, vol. 188, 2012, Diffusion and Defect Data., Pt. B. Solid State Phenomena
- [75] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, E. Stefan, C. Hartung. Role of Lanthanum in Graphite Nucleation in Grey Cast Iron. Key Engineering Materials-KEM, Vol 457, Science and Processing of Cast Iron IX, 2011. pg. 19-24
- [77] P. Barrera, Rare Earths Outlook 2021 | INN | REE Magnet Supply to Remain Tight. Investing News Network, accesat online la 2021.05.28, <https://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-earth-outlook/>
- [84] \*\*\* Rare-Earth-Metals Price Chart, China Rare-Earth-Metals Price Today-Shanghai Metals Market, accesat online la 2022.01.13, <https://price.metal.com/Rare-Earth-Metals>
- [85] Black RE-Friday; US RE-Dependency; EU-Commission Goes Nuclear; Apple Buy Rare Earths; Critical Materials Corner; E-Tech De-Risked?; Deposit Flipping; Bitcoin meets Rare Earths?; Ucore, DEFN, et al. The Rare Earth Observer, accesat online la 2022.03.11, <https://treo.substack.com/p/black-re-friday-us-re-dependency>
- [86] I. Riposan, M. Chișamera, L. Sofroni, S. Stan, Fonte cu grafit în structură, în *Tratat de Știința și Ingineria Materialelor Metalice*, vol. 3, Editura AGIR, 2009. pg. 463-580
- [87] O. Rilwan, High Strength Solution-Strengthened Ferritic Ductile Cast Iron, Master Thesis, Aalto University School of Engineering, Espoo, Finland, 2015.
- [90] \*\*\* Total Media, acc online la 2022.04.01 <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=Physical&LN=RO>
- [91] Cast Metals Handbook, American Foundrymen's Society, Des Plaines, Illinois, SUA, ed. 4, 1957
- [93] J.R. Davis, ASM Specialty Handbook - Cast Irons, ASM International, 1996
- [95] J. P. Scholes, The Selection and use of Cast Irons - Engineering Design Guides, Oxford University Press, vol.31, 1979
- [96] E. Plénard, The Elastic Behavior of Cast Iron, în *Recent Research on Cast Iron*, H.D. Merchant, Ed., Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 1968, pg. 707–792
- [98] I. Stan, D. Anca, S. Stan, I. Riposan, Solidification Pattern of Si-Alloyed, Inoculated Ductile Cast Irons, Evaluated by Thermal Analysis. *Metals*, issue 11, 2021. pg. 846.
- [99] F. Neumann, The Influence of Additional Elements on the Physico-Chemical Behavior of Carbon in Carbon Saturated Molten Iron, *Recent Research on Cast Iron*, H.D. Merchant, Ed., Gordon and Breach, 1968. pg. 659
- [102] I. Riposan, M. Chișamera. *Tehnologia Elaborării și Tuzării Fontei*. Ed. Did. și Ped., București, 1981
- [103] T. D. West, *Metallurgy Of Cast Iron - A complete exposition of the processes involved in its treatment, chemically and physically, from the blast furnace through the foundry to the testing machine.*, 7th ed., 1902. The Cleveland Printing and Publishing Co., Publishers, Cleveland, Ohio, U.S.A.
- [104] O. F. Hudson, Guy D. Bengough, *Iron and Steel. An introductory text-book for engineers and metalurgists. With a section on corrosion.* Constable & Company Limited, London, 10 & 12 Orange Street Leicester Square WC 2, 1921.
- [105] A. Muumbo, H. Nomura, M. Takita, Casting of semi-solid cast iron slurry using combination of cooling slope and pressurisation. *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 17, 2004. pg. 39-46
- [107] M. Srinivasan, *Science and technology of casting processes.* IntechOpen Limited, London, 2012, p. 364
- [108] J. Campbell, *Complete Casting Handbook, Second Edition, 2nd ed.;* Elsevier, 2015.
- [109] J. Walker, E. Harris, C. Lynagh, et al. 3D Printed Smart Molds for Sand Casting. *Inter Metalcast* vol. 12, 2018, pg. 785–796
- [110] D.M. Stefanescu, Production of Gray Iron Castings, in: *Cast Iron Science and Technology.* ASM International, 2017. pp. 561–574
- [111] \*\*\* Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry, în *Integrated Pollution Prevention and Control Report Reference Document*, 2005, accesat online la 2019.10.10 [https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/sf\\_bref\\_0505\\_1.pdf](https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/sf_bref_0505_1.pdf).
- [114] C.S. Stan, *Studii și cercetări privind influența aluminiului rezidual asupra grafitizării fontelor cenușii*, Teza doctorat, UPB, 2014.
- [115] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, D. White, I. Complex (Mn, X) S compounds-major sites for graphite nucleation in grey cast iron. *China Foundry*, vol. 6, 2009. pg. 352–358.
- [116] S. Vacu, E. Berceanu, P.S. Niță, M. Nicolae; *Metalurgia Feroaliajelor*, EDP, București, 1980
- [117] M. Chișamera, I. Riposan, S. Stan, C. Ecob, G. Grasmø, D. Wilkinson, Preconditioning of Electrically Melted Grey Cast Irons. Presented at the AFS 2009 International Iron Melting Conference, Orlando, Florida, USA, 2009. p. 35.
- [120] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, T. Skaland. A New Approach on the Graphite Nucleation Mechanism in Grey Irons. *Proceedings of the American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference*, Sept. 29-30, 2005, Schaumburg, IL, USA, pg. 31- 41
- [121] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, *Inoculation Project – Gray Iron – ELKEM Norvegia*, project no. 99743/1999
- [123] L.F. Mondolfo, *Grain Refinement in Casting and Welds*, The Metallurgical Society, 1983, p.3
- [127] I. Riposan M. Chișamera, S. Stan, White, D. and Hartung, C. How to Control Graphite Nucleation and Type-A Graphite Formation in Gray Cast Iron. 115th AFS Casting Congress, Schaumburg, IL, USA, April 2011, Panel Paper 11-131.
- [130] I. Riposan, T. Skaland, *Modification and Inoculation of Cast Iron*, ASM Handbook Cast Iron Science and Technology, ASM International, 2017. pg. 160–176
- [131] S.O. Olsen, T. Skaland, *Inoculation of grey and ductile iron - a comparison of nucleation sites and some practical advises*, 66th World Foundry Congress Proceedings, Ed. TÜDÖKSAD, Istanbul, Turkey, 2004. pg. 891–902.



- [133] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, P. Toboc, C. Ecob, G. Grasmó, D. Wilkinson, Complex Treatment of Electrically Melted Grey Cast Irons. Presented at the 7th Arab Foundry Symposium - ARABCAST-2008, Arabian Foundry Congress, Sharm El-Sheikh, Egypt.
- [136] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland, Graphite Nucleants (Microinclusions) Characterization in Ca/Sr Inoculated Grey Irons. *International Journal of Cast Metal Research*, Vol. 16, No. 1-3, 2003. pg.105-111.
- [137] M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, T. Skaland, Effects of Calcium and Strontium Inoculation on Undercooling, Chill and Microstructure in Grey Irons of Varying Sulphur and Oxygen Contents. 64th World Foundry Congress, Paris, France, 2000. Paper No. 62,
- [138] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland, M.I. Onsoien, Analyses of Possible Nucleation Sites in Ca/Sr Overinoculated Grey Irons. *AFS Transactions*, Vol. 109, 2001. pg. 1151-1162.
- [139] M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, White, D. and Grasmó, G. Graphite Nucleation Control in Grey Cast Iron. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 21, Issues 1-4, 2008. pg. 39-44
- [140] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, C. Hartung, D. White, Three-Stage Model for the Nucleation of Graphite in Grey Cast Iron. *Materials Science & Technology*, Vol. 26, Issue 12, 2010. pg. 1439-1447.
- [179] D.E. Krause, "Gray Iron—A Unique Engineering Material", în *Gray, Ductile, and Malleable Iron Castings—Current Capabilities*, H.J. Heine (ed.), ASTM STP 455, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1969, pp. 3–28
- [180] I. Riposan, V. Uta, S. Stan, R.L. Naro, D.C. Williams, The effect of minimizing Rare Earth Elements during nodulizing treatments and the inoculation of ductile iron, *AFS Proceedings*, Paper 14-004, 2014. pg.1-18
- [181] I. Riposan, M. Chisamera, V. Uta, S. Stan, R. Naro, D. Williams, The importance of Rare Earth contribution from nodulizing alloys and their subsequent effect on the inoculation of Ductile Iron, *International Journal of Metalcasting*, vol. 8, no. 2, 2014. pg. 65–80
- [183] \*\*\* - DigjLance IV Memory - user manual, 2006
- [184] K. Toedter; H.-G. Joosten, Improved Determination of Carbon in Cast Iron, at 71st World Foundry Congress (WFC 2014) Advanced Sustainable Foundry; Curran Associates, Inc. 2015, Bilbao, Spain
- [185] \*\*\* Echivalența inoculanților utilizați la tratarea fontelor, în *Note de curs: Elaborarea și turnarea aliajelor feroase. Fontele*, 2005
- [186] F.M. Ciprian, *Fonte modificate cu grafit vermicular/compact*, Teză doctorat, UPB, 2015
- [187] L. Harcea, *Cercetări privind influența sistemului inoculant asupra eficienței modificării fontelor cu grafit lamelar*, Teza doctorat, UPB, 2013
- [188] E.M. Stefan, M. Chisamera, Solidification Control by Thermal Analysis of La/Ba Inoculated Grey Cast Iron, *Advanced Material Research*, vol. 1128, 2015. pg. 35–43
- [189] D.M. Stefanescu, R. Suarez, S.B. Kim, 90 years of thermal analysis as a control tool in the melting of cast iron, *China Foundry*, vol. 17, no. 2, 2020. pg. 69–84
- [192] I. Riposan, M. Chișamera, S. Stan, P. Toboc, G. Grasmó, D. White, C. Ecob, C. Hartung, Benefits of residual aluminum in ductile iron, *Journal of Materials Engineering and performance*, vol. 20, no. 1, 2011. pg. 57-64 <DOI: 10.1007/s11665-010-9640-2>
- [194] \*\*\* ATAS - Users Guide v5: Chapter 6. Adapting ATAS
- [197] ECOMET, accesat online la 2022.02.11 <http://www.ecomet.pub.ro/infrastructura/expertize-mecano-metalurgice/microscop-electronic-cu-baleiaj/>
- [200] \*\*\* Grey Cast irons - Classification; International Standard ISO 185/2005
- [203] I.V. Anton (Balkan), *Cercetări privind capacitatea inoculantă a Ceriului în fontele cenușii*, Teză doctorat, UPB, 2020
- [204] G. Feng, L. Qin, Study on Interaction between Lanthanum and Phosphor in Purity Steel. *Journal of Rare Earths*, vol. 1, Supplement 1, 2006. pg. 409–412