

# Selezione delle fasi e delle microstrutture nella solidificazione della ghisa

L. Battezzati, M. Baricco, C. A. Goria, G. Serramoglia

*In questo lavoro viene affrontato il problema del meccanismo di solidificazione della ghisa e delle diverse microstrutture che possono essere ottenute mediante esperimenti di solidificazione a varie velocità: con fusione ad arco sotto atmosfera di argon, con colata di coni aventi diametro da 1 a 10 mm in stampo di rame, e con solidificazione rapida su ruota di rame ottenendo nastri. Sono state impiegate sia leghe Fe-C e Fe-C-Si preparate con elementi di elevata purezza che ghise industriali. Gli esperimenti sono stati effettuati con leghe senza additivi, con inoculanti e con sferoidizzanti. Le microstrutture sono state analizzate in funzione delle dimensioni del campione (che rappresentano la velocità di raffreddamento) e della purezza del materiale. I risultati salienti del lavoro sono:*

- è stato individuato l'eutettico ferrite-cementite finora attribuito in letteratura ad una generica microstruttura bainitica in sezioni sottili di leghe Fe-C a seguito di solidificazione rapida. La temperatura e la composizione eutettica sono state individuate con una ottimizzazione al calcolatore del diagramma di fase Fe-C.
- sono stati valutati i livelli di sottoraffreddamento necessari per produrre le varie microstrutture in leghe Fe-C, Fe-C-Si ed in una ghisa industriale.
- la forma lamellare risulta il modo normale di crescita della grafite in un fuso ad elevata purezza.
- le formazioni degli sferoidi dipende da una nucleazione eterogenea della grafite su particelle di substrato nucleante ottenuto dalla reazione di Mg con Si o impurezze del fuso.

**Parole chiave:** ghisa, solidificazione, metallurgia fisica

## INTRODUZIONE

La modalità più comune di solidificazione della ghisa è l'eutettico lamellare. Esso è ottenuto con morfologia omogenea attraverso l'inoculazione del fuso che riduce il sottoraffreddamento e la conseguente formazione di dendriti austenitiche. Una volta che l'austenite è nucleata, nel fuso arricchito in carbonio può formarsi la grafite e le due fasi crescono insieme. La forma delle particelle di grafite può essere modificata aggiungendo al bagno liquido piccole quantità di elementi quali Mg e Ce. L'eutettico risultante si dice "divorziato" in quanto la grafite assume forma sferoidale ed è circondata da austenite. Attraverso il controllo della inoculazione e della modifica si possono produrre grafite con altre forme come nel caso della ghisa a grafite compatta. E' altresì ben noto che i modificanti reagiscono con impurezze presenti nel fuso, es. ossigeno e zolfo, purificando in situ il bagno [1-3]. Alcuni dei nucleanti che promuovono la formazione dei noduli sono stati identificati recentemente [4-6].

Ad alte velocità di raffreddamento solidifica l'eutettico metastabile dando origine alla ghisa bianca. Non è ben stabilito come avvenga la nucleazione in questo caso. La velocità di crescita a cui si ha passaggio tra ghisa grigia e bianca è invece stata determinata in funzione del sottoraffreddamento [7]. La maggior parte degli esperimenti descritti in letteratura è stata effettuata con ghise di formulazioni industriale per cui la nucleazione e la crescita delle fasi in bagni fusi di elevata purezza è ancora in discussione. Sono apparsi articoli in cui viene suggerito che la forma normale di crescita della grafite sia nodulare mentre le lamelle sarebbero favorite dalle

impurezze [8, 9]. Tuttavia, altri lavori riportano la crescita di lamelle in leghe pure [7, 10, 11]. Naturalmente è necessario anche definire la soglia per cui una lega può definirsi pura.

In questo lavoro sono stati programmati alcuni esperimenti per studiare la solidificazione in leghe di alta purezza (si vedano le specifiche nel paragrafo seguente) a varie velocità di raffreddamento facendo seguito ad un analogo lavoro effettuato con ghise industriali [12]. La tecnica di solidificazione rapida su ruota di rame è stata impiegata per verificare la tendenza al sottoraffreddamento delle ghise. Quindi alcuni campioni sono stati solidificati in uno stampo conico di rame per ottenere un gradiente di velocità di raffreddamento. Infine alcune leghe sono state sintetizzate in forno ad arco controllandone accuratamente l'atmosfera. Gli esperimenti sono stati eseguiti con ghise binarie e ternarie e ripetuti con l'aggiunta di un inoculante e di un inoculante ed un modificante.

## PARTE SPERIMENTALE

Leghe binarie (Fe-C) e ternarie (Fe-C-Si) di composizione eutettica sono state ottenute per fusione ad arco in atmosfera di argon ed in presenza di un getter di Zr. Gli elementi usati sono Fe 99.999, C e Si di grado elettronico. Sono stati fusi per confronto anche campioni di una ghisa la cui analisi risulta: Fe-3.72C-1.78Si-0.24Mg-0.58Cu-0.04Cr-0.03Ni-0.004S-0.023P. La solidificazione rapida è stata effettuata con la tecnica di melt spinning su una ruota di Cu in una camera tenuta in atmosfera statica di Ar puro. Sono stati impiegati un inoculante Fe-Si ed un modificante Fe-Ni-Mg-Ce che sono stati introdotti nel crogiolo prima della fusione ad induzione. Nella stessa camera sono state effettuate le colate in uno stampo conico di rame di diametro compreso tra 1 e 10 mm.

I campioni sono stati analizzati con diffrazione di raggi X (XRD), usando la radiazione  $\text{CoK}_\alpha$ , con microscopia elettronica a scansione (SEM) e con calorimetria differenziale a scansione (DSC) alla velocità di 20 °C/min sotto flusso di Ar.

L. Battezzati, M. Baricco

Dipartimento di Chimica I.F.M. e Unità INSTM, Università di Torino

C. A. Goria, G. Serramoglia

TEKSID SpA - Divisione Ghisa - Sviluppo Processo e Materiali, Crescentino (VC)

Memoria vincitrice del premio "Aldo Daccò 2002"

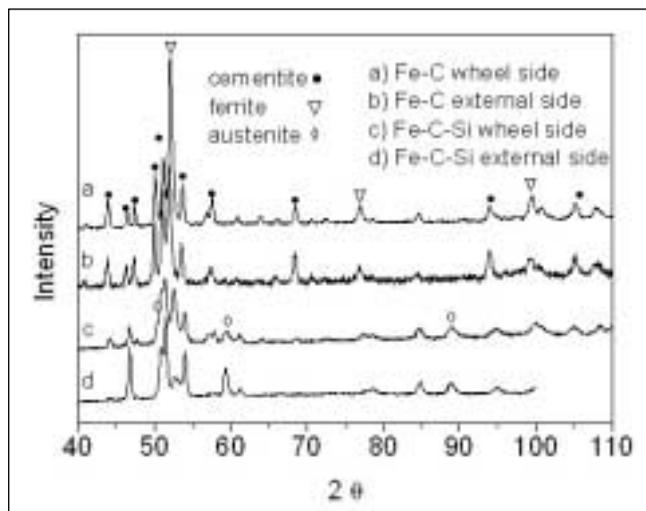


Fig. 1. Spettri di raggi X di ghise eutettiche solidificate rapidamente. L'intensità dei riflessi è data in unità arbitrarie.

Fig. 1. XRD patterns of rapidly quenched eutectic irons. Intensity in arbitrary units.

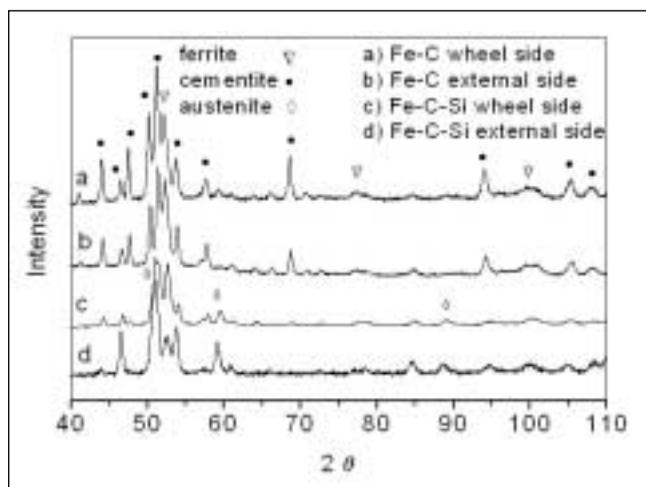


Fig. 2. Spettri di raggi X delle stesse ghise eutettiche della Fig. 1 ma ottenute con inoculazione e modifica nel corso della solidificazione rapida. L'intensità dei riflessi è data in unità arbitrarie.

Fig. 2. XRD patterns of rapidly quenched eutectic irons (the same as in Fig. 1 but inoculated and modified). Intensity in arbitrary units.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le leghe solidificate rapidamente hanno forma di nastro dello spessore di alcune decine di micrometri, larghezza di circa 1 cm e lunghezza dipendente dalla quantità di lega introdotta nella carica del forno. Il lato del nastro che viene in contatto con la ruota temprante risente di una velocità di raffreddamento più elevata rispetto al lato opposto per cui possono aversi variazioni di microstruttura lungo la sezione. Spettri di raggi X ottenuti sui due lati dei nastri di lega binaria Fe-C e ternaria Fe-C-Si sono mostrati in Fig. 1 (leghe senza additivi) e Fig. 2 (leghe inoculate e modificate). In Fig. 1 gli spettri della lega binaria sono identici e contengono riflessi di ferrite e cementite. Lo spettro della lega ternaria ottenuto sul lato in contatto con la ruota temprante presenta riflessi di ferrite, cementite ed austenite. Nello spettro ottenuto sul lato esterno i riflessi dell'austenite sono più intensi, la cementite presenta variazioni di intensità dei riflessi dovuti a tessiture ed i riflessi della ferrite sono allargati e di bassa

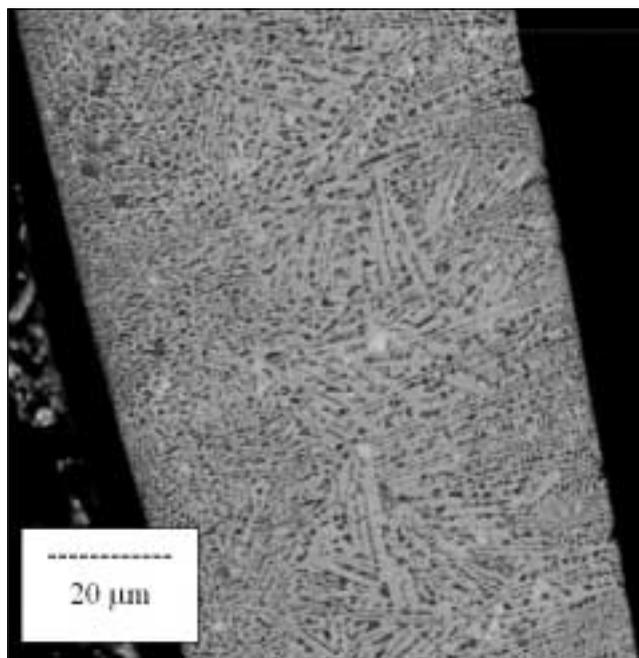


Fig. 3. Microstruttura di una sezione di un nastro Fe-C ottenuto mediante solidificazione rapida su ruota di rame. Il lato solidificato in contatto con la ruota è sulla destra.

Fig. 3. The microstructure of a Fe-C ribbon. Wheel side on the right.

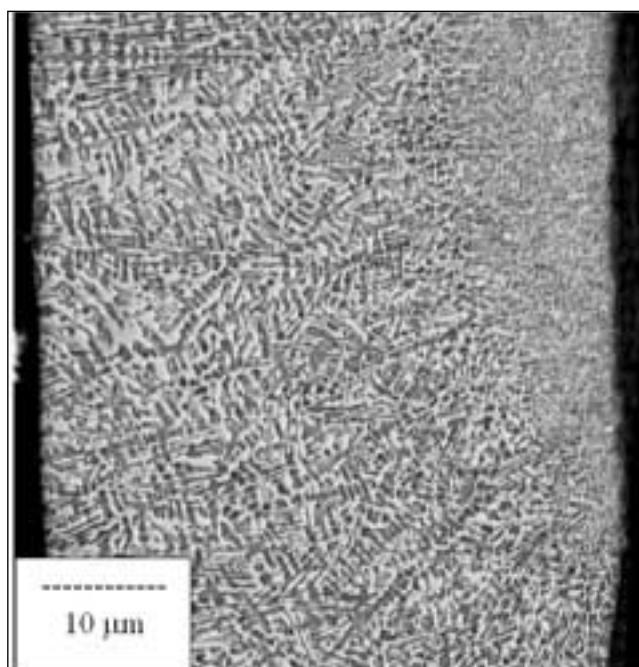


Fig. 4. Microstruttura di una sezione di un nastro Fe-C-Si ottenuto mediante solidificazione rapida su ruota di rame. Il lato solidificato in contatto con la ruota è sulla destra.

Fig. 4. The microstructure of a Fe-C-Si ribbon. Wheel side on the right.

intensità. Gli spettri della lega binaria in Fig. 2 differiscono dai precedenti solo per la presenza di una piccola quantità di austenite. Anche lo spettro del lato ruota della lega ternaria non è variato mentre i riflessi ottenuti sul lato esterno, dovuti alle stesse fasi, sono allargati. Nelle Fig. 3 e 4 sono mostrate le microstrutture dei nastri inoculati e modificati su cui verterà il seguito dell'esposizione in quanto rappresentano il comportamento generale delle leghe alla solidificazione. La Fig. 3 mostra un eutettico lamellare nel sistema bina-

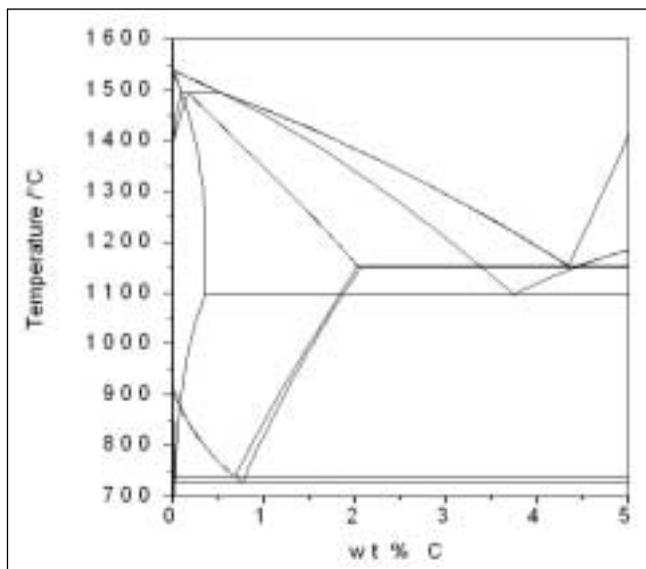


Fig. 5. Diagrammi di fase Fe-C stabile e metastabili ottimizzati al calcolatore.

Fig. 5. Computed stable and metastable Fe-C phase diagrams.

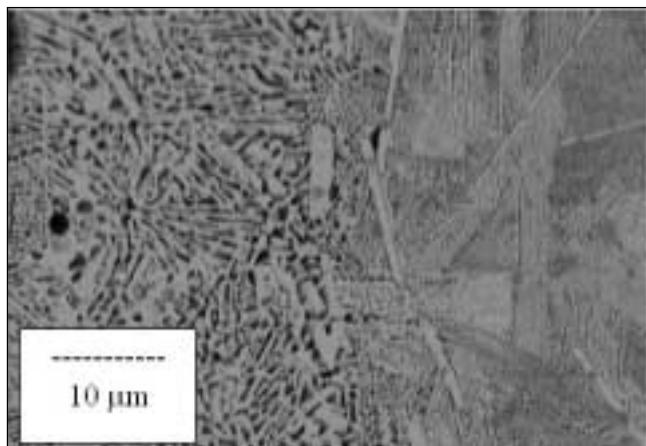


Fig. 6. Zona di transizione tra l'eutettico ledeburitico e l'eutettico ferrite-cementite in una regione di un cono di lega Fe-C preparata con elementi di elevata purezza ottenuto per colata in stampo di rame.

Fig. 6. Transition zone between metastable eutectics in a Fe-C cone. Ledeburite is on the left, the ferrite-cementite eutectic on the right.

rio Fe-C. La Fig. 4 si riferisce a Fe-C-Si e presenta una microstruttura equiassica di qualche micrometro di spessore sul lato ruota ed una microstruttura dendritico-eutettica nel corpo e sul lato esterno del nastro. Le dendriti sono correlate alla presenza della austenite residua mostrata dagli spettri di raggi X. Parte dell'austenite si è trasformata in ferrite bainitica con cristalli di dimensioni submicrometriche come dimostra l'allargamento dei riflessi della ferrite ed è stato verificato nel corso della analisi delle trasformazioni di ghise per austempering [13]. I nastri binari non contengono austenite ritenuta né ferrite bainitica sebbene temprati alla stessa velocità della lega ternaria. Pertanto la formazione della ferrite in questi ultimi deve aver seguito un diverso percorso. Sono stati solidificati con la stessa tecnica campioni di ghisa industriale, anche con l'aggiunta di inoculante e modificante. La ghisa madre per sferoidale solidificata rapidamente presenta una microstruttura simile a quella mostrata in Fig. 3. Analoga microstruttura ha il campione inoculato. L'aggiunta del modificante produce un cambio di microstruttura che diventa del tipo mostrato in Fig. 4.

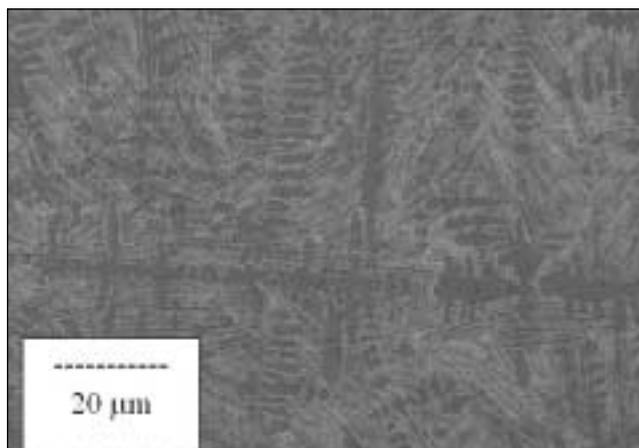


Fig. 7. Microstruttura di una sezione di un cono di lega Fe-C-Si preparata con elementi di elevata purezza ottenuto per colata in stampo di rame.

Fig. 7. Microstructure of a Fe-C-Si cone.

La microstruttura di Fig. 3 viene interpretata ammettendo la formazione dell'eutettico ferrite-cementite in condizioni di sottoraffreddamento durante la solidificazione rapida. Oltre che dall'esame della microstruttura, questo è suggerito dal calcolo del diagramma di fase binario Fe-C attraverso il codice Thermocalc [14]. Il diagramma di fase è mostrato in Fig. 5 dove oltre agli eutettici austenite-grafite e austenite-cementite compare una terza orizzontale eutettica. Estrapolando a basse temperature le curve di liquidus e di solidus della ferrite e della cementite, cioè eliminando virtualmente l'austenite dal calcolo, si ottiene una linea eutettica metastabile alla temperatura di 1100 °C con concentrazione eutettica al 3.8 %C. Il sottoraffreddamento minimo necessario perché questo eutettico possa prodursi è di 50 gradi, una quantità facilmente ottenuta nel corso della solidificazione rapida. Dall'esame della Fig. 4, si deduce che lo stesso eutettico si forma nel ternario sul lato ruota. Tuttavia la presenza di austenite, e la sua trasformazione parziale in bainite, mostra che il sottoraffreddamento è stato più limitato in questo secondo caso pur essendo analogo il tenore di carbonio equivalente.

Campioni delle due ghise pure sono stati colati in uno stampo di rame a forma di cono per ottenere un gradiente di velocità di tempra in funzione della larghezza della sezione del cono. Precedenti esperimenti condotti con una ghisa di formulazione industriale hanno mostrato che la microstruttura al vertice del cono è simile a quella dei nastri, mentre alla base del cono è costituita da grafite compatta quando non sia stato introdotto modificante e contiene alcuni noduli irregolari se la ghisa è modificata. Inoltre, la base è predominantemente ledeburitica [12].

Colando ghise pure sono state nuovamente individuate microstrutture molto simili a quelle dei nastri al vertice del cono ma non è stata trovata grafite alla base. Il campione della ghisa binaria eutettica presenta in varie zone una transizione da una microstruttura costituita da cementite primaria e da eutettico ferrite-cementite ad una costituita da ledeburite (Fig. 6). La lega ternaria mostra dendriti primarie austenitiche che hanno nucleato la ledeburite (Fig. 7). Questo è dedotto dalla forma ondulata dei rami dendritici: la formazione dell'austenite eutettica è stata promossa dai cristalli esistenti e la cementite è nucleata in alternanza con i cristalli di austenite. Le regioni dendritiche non mostrano segni di trasformazione dell'austenite primaria né a bainite né a martensite, inoltre non compaiono riflessi della ferrite in spettri di raggi X ottenuti su varie sezioni del cono. Soltanto alla base del cono è stata individuata una frazione di bainite.

Per verificare l'esistenza di fasi metastabili sono state effet-

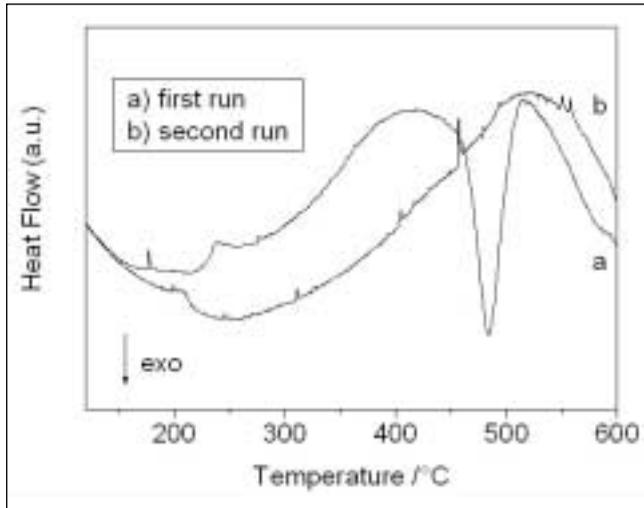


Fig. 8. Tracce DSC ottenute con un campione tratto da un cono di lega Fe-C-Si preparata con elementi di elevata purezza, inoculata e modificata.

Fig. 8. DSC traces given by a slice of a Fe-C-Si cone, alloy inoculated and modified.

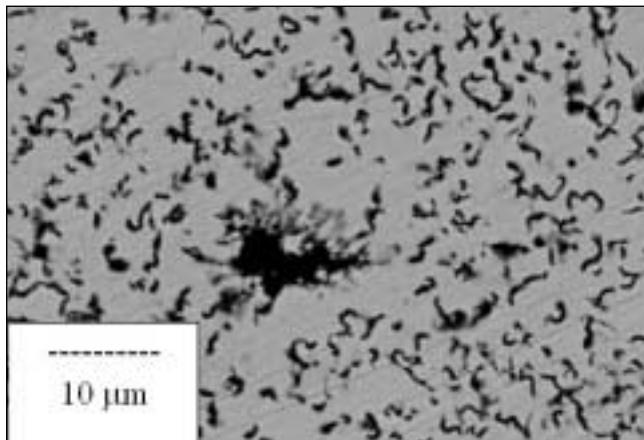


Fig. 9. Microstruttura di una sezione di un cono di ghisa madre per sferoidale ottenuto per colata in stampo di rame.

Fig. 9. Microstructure of a section of a cone made of master alloy for spheroidal cast iron.

tuate analisi in calorimetria differenziale a scansione (DSC) con riscaldamento a velocità costante. Le tracce ottenute con nastri delle ghise pure Fe-C non presentano segnali che possano essere attribuiti a trasformazioni di fase. Il risultato della analisi DSC effettuata su un campione tagliato dal vertice di un cono Fe-C-Si inoculato e modificato è mostrato in Fig. 8 dove compaiono due tracce ottenute in sequenza con il medesimo campione. La prima traccia ha uno scalino a circa 240 °C quindi si piega in senso endotermico e presenta un picco esotermico con minimo a 480 °C. La seconda traccia ha uno scalino a 210 °C e una deriva endotermica. Entrambe le tracce tendono a piegare in senso esotermico ad alta temperatura a causa di ossidazione superficiale del campione. Gli scalini trovati in entrambe le tracce hanno la forma di transizioni di Curie e cadono nel campo di temperatura proprio della trasformazione magnetica della cementite. Non è ancora chiaro perché la temperatura sia più alta nella prima traccia. Il segnale endotermico ed il picco sono già stati trovati in ghise austemperate e sono stati attribuiti ad arricchimento in carbonio della austenite ed alla sua trasformazione a ferrite e carburo [13]. Nessun segnale, oltre alla trasformazione magnetica della cementite, è stato trovato in campioni tratti dal cono della lega binaria che non contengono austenite metastabile ma solo ferrite e cementite.

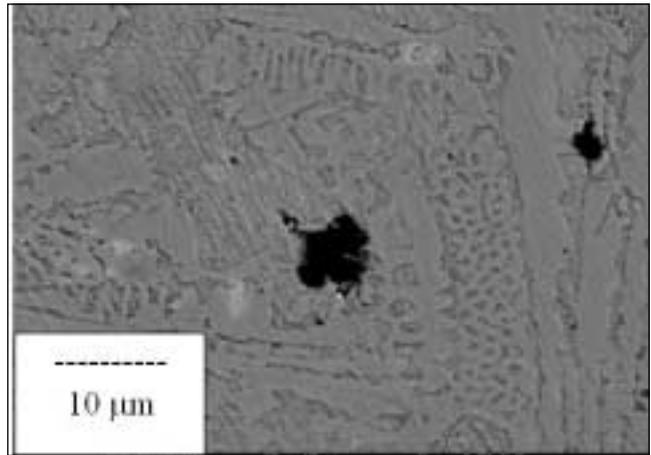


Fig. 10. Microstruttura di una sezione di un cono di ghisa madre per sferoidale inoculata e modificata ottenuto per colata in stampo di rame.

Fig. 10. Microstructure of a section of a cone made of master alloy for spheroidal cast iron, inoculated and modified.

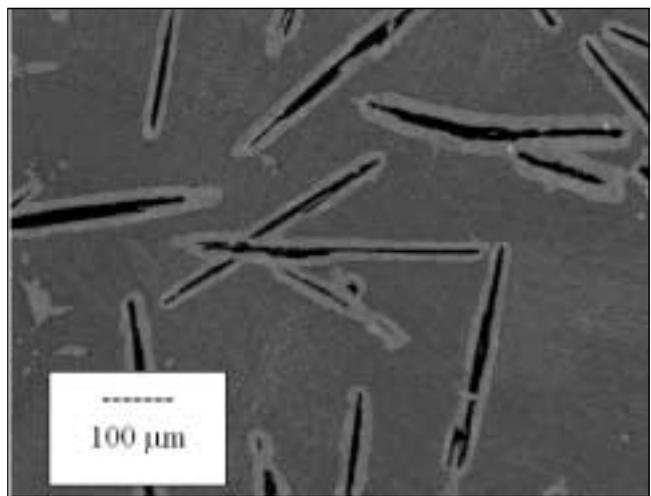


Fig. 11. Microstruttura di un campione di lega Fe-C ottenuta al forno ad arco con elementi di alta purezza.

Fig. 11. Microstructure of an arc melted high purity Fe-C alloy.

La microstruttura dei vertici dei coni di ghisa madre per sferoidale è analoga a quella dei nastri. In sezioni di maggior diametro si trova ledeburite convenzionale. Nella parte più larga del cono coesistono ghisa bianca e grigia. Nel cono di ghisa madre per sferoidale e in quello inoculato la forma della grafite è irregolare, con lamelle corte e distorte, vicina a quella della grafite compatta (Fig. 9). I coni solidificati in presenza di modificante presentano particelle di grafite di maggiori dimensioni e meno ramificate accanto alla ledeburite (Fig. 10).

L'insieme degli esperimenti di solidificazione rapida ha messo in luce la gerarchia della selezione delle fasi nella solidificazione. A sottoraffreddamento limitato si ottiene ledeburite in Fe-C ed austenite dendritica in Fe-Si-C. A sottoraffreddamento più elevato in leghe Fe-C si ottiene l'eutettico ferrite-cementite. Non è stata trovata in nessun esperimento la fase esagonale e che è stata riportata in lavori precedenti di rapida solidificazione di sezioni particolarmente sottili (> 10 µm) [15].

Negli esperimenti di solidificazione rapida si ottiene grafite soltanto in piccola quantità. Per ottenere una ghisa grigia gli elementi puri sono stati fusi in forno ad arco. Gli elementi sono posti su un supporto di grafite di grado elettronico che funge da crogiolo. Dopo aver evacuato la camera del forno

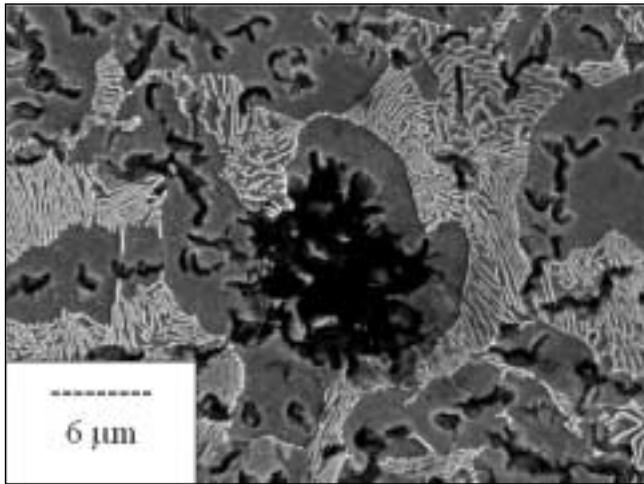


Fig. 12. Microstruttura di un campione di ghisa madre per sferoidale ottenuta al forno ad arco.

Fig. 12. Microstructure of an arc melted master alloy for spheroidal cast iron.

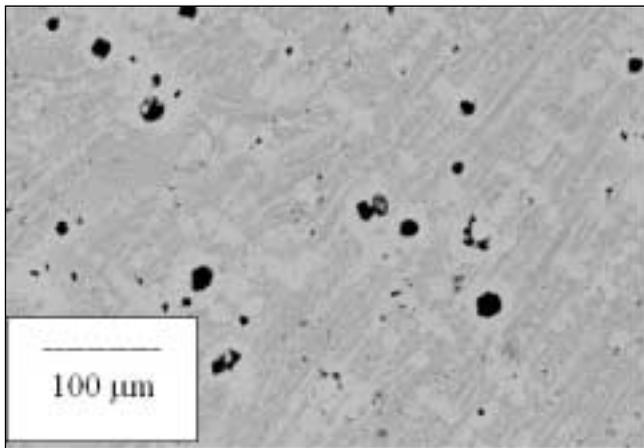


Fig. 13. Microstruttura di un campione di lega Fe-C ottenuta al forno ad arco con elementi di alta purezza con aggiunta di Mg e Ce.

Fig. 13. Microstructure of an arc melted high purity Fe-C alloy with addition of pure Mg and Ce.

con una pompa turbomolecolare, una pastiglia di Zr viene fusa ripetutamente per catturare l'ossigeno residuo. Il supporto di grafite viene scaldato dall'arco elettrico prima e durante la fusione per ottenere una atmosfera riducente nell'intorno del campione e per limitare la velocità di raffreddamento una volta spento l'arco. E' stato verificato sia mediante analisi termica che analisi chimica che la lega rimane di composizione eutettica dopo la sintesi e la solidificazione.

La Fig. 11 mostra la microstruttura di una ghisa binaria ottenuta secondo questa procedura. La grafite ha forma di lamelle diritte e disposte casualmente. Una analoga forma è stata ottenuta anche con la ghisa ternaria. Le lamelle sono cresciute senza interferenze al contrario di quanto solitamente osservato nelle ghise industriali dove le impurezze interagiscono con il carbonio durante la crescita dei piani basali causando distorsioni delle lamelle. Infatti eseguendo l'esperimento di solidificazione in forno ad arco con la ghisa madre per sferoidale si ottiene una ghisa a grafite compatta (Fig. 12). I risultati di ulteriori esperimenti mostrano che è possibile modificare la ghisa industriale aggiungendo Mg nella carica del forno ad arco. Si ottiene una ghisa a grafite sferoidale. Lo stesso esperimento è stato effettuato con ghise di elevata purezza ottenendo anche in questo caso grafite a noduli (Fig. 13).

L'insieme dei risultati ottenuti al forno ad arco porta a concludere che la forma normale di crescita della grafite in un fuso di alta purezza è lamellare. La forma sferoidale viene ottenuta solo con l'aggiunta di un modificante contenente Mg. In presenza di Mg è stato recentemente dimostrato che il substrato su cui nuclea la grafite è costituito da cristalli del composto  $Mg_2Si$  [5].

Su tali cristalli la nucleazione della grafite è copiosa portando alla formazione di sferoidi policristallini. In assenza di elemento modificante ogni singolo nucleo di grafite cresce nel fuso lungo la direzione di facile crescita del piano basale formando una lamella.

Nella ghisa industriale le lamelle sono perlopiù distorte a causa dell'interferenza nella crescita di impurezze contenute nel fuso, principalmente O e S. L'effetto modificante del Mg si esplica anche attraverso la reazione con O e S che vengono rimossi dalla fase liquida. La purificazione del fuso favorisce il sottoraffreddamento e di conseguenza facilita la formazione di nuclei di grafite. La formazione della grafite a noduli risulta quindi dovuta ad un effetto di nucleazione eterogenea in un fuso sottoraffreddato.

### CONCLUSIONI

Esperimenti di solidificazione eseguiti a diverse velocità di tempra con ghise industriali e leghe Fe-C e Fe-C-Si preparate con elementi di elevata purezza hanno fornito le seguenti evidenze sperimentali:

- nastri Fe-C solidificati rapidamente sono costituiti da eutettico ferrite-cementite;
- nastri Fe-C-Si solidificati rapidamente contengono notevoli quantità di austenite ritenuta insieme all'eutettico ferrite-cementite;
- la microstruttura delle sezioni di piccolo diametro di coni temprati in stampo di rame confermano i dati ottenuti con i nastri e mostrano la transizione tra eutettico ferrite-cementite e ledeburite nelle sezioni di diametro maggiore;
- con l'analisi DSC sono state individuate le trasformazioni di fase delle microstrutture di tempra;
- è stata ottenuta ghisa grigia ad elevata purezza mettendo a punto una procedura di fusione in un forno ad arco;
- l'eutettico della ghisa di elevata purezza fusa ad arco contiene lamelle diritte di grafite.
- anche in leghe di elevata purezza il Mg presenta effetto modificante producendo grafite sferoidale.

Dall'insieme dei risultati si deduce che:

- l'eutettico ferrite-cementite può essere ottenuto in sezioni sottili di leghe Fe-C a seguito di solidificazione rapida. Tale microstruttura non è stata finora riconosciuta nella letteratura dove viene identificata con il termine bainitica che deve essere riferito ad una trasformazione dell'austenite nello stato solido e non alla solidificazione eutettica.
- nel corso della solidificazione rapida si ottiene un livello di sottoraffreddamento dipendente dalla composizione delle leghe come si deduce dalle microstrutture di solidificazione: il sottoraffreddamento decresce nell'ordine Fe-C, Fe-C-Si, ghisa industriale.
- la forma lamellare non distorta risulta come il modo normale di crescita della grafite in un fuso ad elevata purezza.
- la formazione degli sferoidi dipende dalla frequenza di nucleazione eterogenea della grafite. Per ottenere una frequenza di nucleazione elevata occorre che il fuso sia sottoraffreddato e che ogni particella di substrato nucleante sia in grado di attivare la formazione di più nuclei.
- la crescita della grafite avviene in forma lamellare a partire da un singolo nucleo. Le lamelle vengono deviate dalla direzione di crescita dalle impurezze (O, S) presenti nel fuso. A partire invece da un substrato che attiva più nuclei la crescita della grafite avviene in forma di noduli.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. T. Angus, Cast Iron: physical and engineering properties (Butterworths, London, 1976).
- [2] B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard Editors, The Metallurgy of Cast Iron (Georgi Pub. Co., St. Saphorin, Switzerland, 1975).
- [3] G. Ohira, T. Kusakawa, E. Niyama Editors, Physical Metallurgy of Cast Iron IV (MRS, Pittsburgh, Pa, 1990).
- [4] L. Jiangzhong, "Heterogeneous nuclei of graphite in grey cast iron", Mater. Sci Tech., 1988, 4, 740-44.
- [5] J. K. Solberg and M. I. Onsjøien, "Nuclei for heterogeneous formation of graphite spheroids in ductile cast iron", Mater. Sci Tech., 2001, 17, 1238-42.
- [6] T. Skaland, Ø. Grong and T. Grong, "A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: Part I. Inoculation Mechanism", Metall. Tans. A, 34A, 1993, 2321-45.
- [7] P. Magnin and W. Kurz, "Competitive Growth of Stable and Metastable Fe-C-X Eutectics: Part I. Experiments" Metall. Tans. A, 1988, 19A, 1955-63.
- [8] P. M. Thomas and J. E. Gruzleski, "Formation of nodules in cast iron without the addition of a nodularizer", J. Iron and Steel Inst., 1973, 211, 426-28.
- [9] D. D. Double and A. Hellowell, "The nucleation and growth of graphite – the modification of cast iron", Acta metall. mater., 1995, 41, 2435-42.
- [10] M. Palladino, V. Cresti and F. Liberatascioli, "La ghisa a grafite fibrosa", La fonderia italiana, 1978, n. 5, 117-28.
- [11] B. Dhindaw and J. D. Veroeven, "Nodular Graphite Formation in Vacuum Melted High Purity Fe-C-Si Alloys", Metall. Trans. A, 1980, 11A, 1049-57.
- [12] L. Battezzati, M. Baricco, F. Siccardi, F. Marongiu, G. Serramoglia, "Solidification experiments for the study of nucleation of graphite in cast iron", EUROMAT 2001, (AIM, Milano, 2001).
- [13] M. Baricco, G. Franzosi, R. Nada, L. Battezzati, "Thermal effects due to tempering of austenite and martensite in austempered ductile irons", Mater. Sci. Techn., 1999, 15, 643-46.
- [14] Thermocalc è un software prodotto da Thermo-Calc AB, Stockholm, Sweden.
- [15] I. R. Sare, "The  $\epsilon$ -phase in rapidly solidified ferrous alloys", J. Mater. Sci., 16 (1981)3470.

A B S T R A C T

PHASE AND MICROSTRUCTURE SELECTION  
IN CAST IRON SOLIDIFICATION

**KEYWORDS:**  
cast iron, solidification, physical metallurgy

The mechanical and thermal properties of cast iron strongly depend on microstructure. There is a wealth of studies in the literature on metastable and stable eutectics and on graphite growth under various experimental conditions aimed at elucidating the cause of the formation of either lamellae, noduli or compact grains. However, the early stages of nucleation are difficult to isolate and the models for graphite nucleation are even controversial.

In this work the problem is tackled with experiments of solidification at various rates and with different equipments: conventional cooling, copper moulding and melt spinning, with both Fe-C-Si alloys made from pure elements and industrial cast irons. Bulk ingots, cone shaped samples (with diameter ranging from 1 to 6 mm) and ribbons are obtained respectively. Experiments are made using either no additives, or inoculants, or inoculants and spheroidizing agents. The microstructures are reported as a function of specimen shape and size (i. e. cooling rate). Additionally, alloys but-

tons are made by arc melting in clean atmosphere.

The set of results provide information on metastable microstructures and the extent of undercooling of the alloys showing graphite shapes which can be related to the level of contaminants in the melt. Unusual microstructures were obtained which are explained in terms of ferrite-cementite metastable eutectic. Computer calculation of phase diagrams helps in explaining phase selection. The main highlights of this work are:

- The occurrence of the ferrite-cementite eutectic has been experimentally documented. Up to now the literature reported the formation of microstructures, defined generally as bainitic, in thin section of rapidly solidified Fe-C alloys. Eutectic temperature and composition have been obtained from a computer calculation of the phase diagram.
- The hierarchy of undercooling needed for producing different microstructures in Fe-C, Fe-C-Si and in industrial cast irons have been evaluated.
- The lamellar form results as the normal mode of growth of graphite in high purity Fe-C melts.
- Spheroid formation depends on heterogeneous nucleation of graphite on substrate particles mostly deriving from reaction of Mg with Si and/or impurity elements.