

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. JACQUES BOURDIE

le lundi 18 décembre 2017

Titre :

Sphéroïdisation du graphite - Cas de la fonte centrifugée

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. JACQUES LACAZE

Rapporteurs :

Mme BABETTE TONN, TECHNISCHE UNIVERSITAT CLAUSTHAL

M. PETER SCHUMACHER, MONTANUNIVERSITAT LEOBEN

Membre(s) du jury :

M. DOMINIQUE DALOZ, UNIVERSITÉ LORRAINE, Président

M. FABIEN BRUNESEAUX, SAINT GOBAIN RECHERCHE, Membre

M. JACQUES LACAZE, CNRS TOULOUSE, Membre

M. JOËL ALEXIS, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

Remerciements

Ces travaux ont été effectués au sein de l'équipe Mécanique, Microstructure, Oxydation et Corrosion du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux.

Je tiens à remercier en premier lieu Madame Babette Tonn, Professeur à l'Université de Clausthal, et Monsieur Peter Schumacher, Professeur à l'Université de Leoben, pour avoir accepté de rapporter ces travaux. Je leur suis très reconnaissant d'avoir accompli cette tâche et j'ai grandement apprécié leurs remarques ainsi que la discussion lors de la soutenance.

Je remercie Monsieur Dominique Daloz, Professeur à l'Institut Jean Lamour de Nancy, et Monsieur Joël Alexis, Professeur à l'Ecole National d'Ingénieurs de Tarbes, d'avoir respectivement accepté de présider et de participer à mon jury de thèse. Un grand merci à eux pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je souhaite également remercier le Professeur Gérard Lesoult pour avoir accepté d'évaluer mon travail. J'ai pris un réel plaisir à échanger sur ces travaux et j'ai été honoré de constater tout le temps passé à l'étude de mon manuscrit.

Je tiens à remercier Monsieur Arnaud Marchal, Directeur du Centre de Recherche et Développement de Saint-Gobain PAM pour l'intérêt constant qu'il a montré envers ce projet ainsi que sa volonté permanente de mettre en valeurs le travail réalisé.

Tous ces travaux n'auraient pas été possibles sans la collaboration active de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

Au Centre de Recherche et Développement je pense à toutes les personnes des services Métallurgie et Centrifugation sans qui les échantillons n'auraient pas été élaborés. Merci à tous pour le travail accompli et surtout la bonne humeur permanente avec laquelle vous m'avez accueilli lors de mes venues en Lorraine. Je remercie également tous les employés du service Expertise pour l'analyse des compositions chimiques des échantillons car ceci a représenté un travail très important.

Au sein du laboratoire, je souhaite remercier Alexandre Freulon et Yannick Thebault pour leur aide lors de la préparation métallographique des échantillons et les observations en microscopie électronique à balayage. Ce fut un réel plaisir d'échanger avec vous et de profiter de votre expérience dans ces domaines.

De très nombreuses analyses ont été entreprises sur les échantillons avec plus ou moins de succès mais je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à Claudie Josse, Arnaud

Proietti, Sophie Gouy, Philippe de Parseval et Teresa Hungria au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing, ce fut un réel plaisir de travailler avec vous. De même, je remercie Denis Mangin à l'Institut Jean Lamour pour les analyses SIMS réalisées.

Je souhaite également remercier le personnel administratif du laboratoire qui effectue un travail essentiel avec une grande efficacité et surtout une gentillesse immense, merci à Jeanne-Marie Alcaraz, Katia Reliquet, Caroline Job et Dominique Bonsirven.

J'adresse un grand merci à toutes les personnes du laboratoire, permanents et non-permanents, avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir (ne serait-ce qu'au cours d'une discussion en salle café), merci à vous pour ces échanges toujours enrichissants et la vie que vous amenez au sein du laboratoire.

J'ajouterai une simple pensée particulière pour Loïc et Bruno avec qui j'ai amplement eu le temps de refaire le monde lors de longs échanges et avec qui j'ai également pu nourrir ma curiosité à travers des discussions sur nos sujets de recherche. Enfin, un grand merci et mes félicitations à ma collègue de bureau Charlotte. Félicitations à toi pour tout ton travail et pour avoir réussi à me supporter pendant trois ans et merci pour l'amitié que tu m'as témoignée.

Enfin, je souhaite terminer en adressant mes remerciements les plus chaleureux aux deux piliers sur lesquels repose ce travail : mes directeurs de thèse Messieurs Jacques Lacaze et Fabien Bruneseaux. Un grand merci pour l'immense confiance que vous m'avez accordée, pour votre disponibilité permanente et pour avoir toujours essayé de pousser plus loin et d'étendre ma réflexion. Tout simplement : MERCI !

There was a wall against learning. A man wanted his children to read, to figure, and that was enough. More might make them dissatisfied and flighty. And there were plenty of examples to prove that learning made a boy leave the farm to live in the city – to consider himself better than his father. Enough arithmetic to measure land and lumber and to keep accounts, enough writing to order goods and write to relatives, enough reading for newspapers, almanacs, and farm journals, enough music for religious and patriotic display – that was enough to help a boy and not to lead him astray.

John Steinbeck, *East of Eden*

Table des matières

Notations et symboles utilisés ..... **v**

Introduction **1**

1. Revue bibliographique **5**

I. Les fontes 7

I.1. Généralités 7

I.2. Le graphite 8

I.3. Les fontes grises 9

I.4. Les fontes blanches 12

I.5. Les fontes malléables 13

II. Effet des éléments traces sur la croissance du graphite 14

II.1. Soufre et Oxygène 14

II.2. Magnésium et terres rares 16

II.3. Eléments poisons de sphéroïdisation 18

II.4. Interactions entre le cérium et les éléments poisons 21

III. Mécanismes de croissance du graphite sphéroïdal 22

III.1. Croissance du graphite 22

III.2. Cas du graphite sphéroïdal 23

2. Matériaux et méthodes expérimentales **29**

I. Elaboration des échantillons 31

II. Compositions chimiques des échantillons 33

III. Analyses métallographiques 33

III.1. Préparation des échantillons – observations au microscope optique 33

III.2. Attaques chimiques 34

III.3. Observations en microscopie électronique à balayage 34

IV. Analyses chimiques locales 35

IV.1. Analyses à la microsonde de Castaing 35

IV.2. Analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 36

3. Traitement de sphéroïdisation de la fonte 39

I. Traitement de la fonte au magnésium 41

I.1. Influence du procédé de centrifugation 41

I.2. Influence de la teneur en soufre 44

I.3. Influence de l'inoculation – Action du magnésium pendant la graphitisation 46

II. Substitution du magnésium par des terres rares 51

II.1.Influence de la teneur en soufre 51

II.2. Comparaison des traitements magnésium et terres rares 53

II.3. Traitements couplés magnésium/terres rares 55

III. Action des éléments sphéroïdisants sur la croissance du graphite 58

III.1. Analyses microsonde et SIMS de la distribution en magnésium autour des particules de graphite 58

III.2. Estimation de la quantité d'atomes libres dans les échantillons coulés 62

III.3. Estimation de la quantité d'atomes libres permettant de bloquer la croissance du graphite 64

Conclusion 70

4. Action des éléments poisons de sphéroïdisation 73

I. Classification de la dégénérescence de la forme du graphite 75

II. Influence du procédé sur l'action des éléments poisons 78

II.1. Influence de la vitesse de refroidissement sur l'action des éléments – additions d'aluminium. 78

II.2. Action des éléments poisons pendant la graphitisation 81

III. Additions conjuguées d'éléments poisons 84

III.1. Effets des différents éléments poisons sur la forme du graphite – interactions entre éléments 84

III.2. Description de l'évolution de la forme du graphite par une équation 90

III.3. Formation d'inclusions suite à l'ajout d'éléments poisons 92

Conclusion 95

5. Mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal – Modélisation et application à la croissance en phase solide 97

I. Observation de la structure des nodules dans les pièces centrifugées. 99

II. Mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal – Effet des éléments traces. 103

II.1. Représentation schématique de la structure des nodules 103

II.2. Mécanisme de croissance – Effet des éléments traces 104

III. Modélisation de la croissance des nodules de graphite – Application à la centrifugation de faible épaisseur et à la croissance en phase solide. 108

III.1. Construction du modèle – Croissance des nodules dans le liquide. 108

III.2. Application à la centrifugation de faible épaisseur 112

III.3. Influence des éléments traces sur la vitesse de croissance 115

III.4. Application à la graphitisation 117

Conclusion 121

Conclusion et perspectives 123

Références bibliographiques.....127

Annexe 1. Compositions chimiques complètes des échantillons étudiés.....135

Annexe 2. Bilans massiques en éléments.....139

Annexe 3. Etude des inclusions de titane observées dans la matrice 141

Annexe 4. Analyse microscopique étendue des motifs observés à la surface des nodules polis. ...145

Annexe 5. Analyses EBSD sur les particules de graphite. 157

Annexe 6. A 2-D nucleation-growth model of spheroidal graphite 163

Annexe 7. Evolution de la microstructure le long des pièces centrifugées.....176

Notations et symboles utilisés

Chapitre 3.

$\mathbf{w_i^0}$		Teneur massique globale en élément i
$\mathbf{w_i^{libre}}$		Teneur massique en élément i libre (non-piégé dans des inclusions)
$\mathbf{w_i^{\varphi}}$		Teneur massique en élément i dans la phase φ
$\mathbf{x_i^0}$		Teneur atomique globale en élément i
$\mathbf{x_i^{libre}}$		Teneur atomique en élément i libre (non-piégé dans des inclusions)
$\mathbf{c_i}$	$\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$	Concentration molaire en élément i
$\mathbf{M_i}$	$\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$	Masse molaire de l'élément i
$\mathbf{f^{\varphi}}$		Fraction massique de la phase φ
$\mathbf{f_v^{\varphi}}$		Fraction volumique de la phase φ
$\boldsymbol{\rho^{\varphi}}$	$\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$	Densité de la phase φ
$\mathbf{r_G}$	m	Rayon moyen des nodules de graphite
$\mathbf{r_0}$	m	Rayon moyen des germes au cœur des nodules de graphite
$\mathbf{r_i}$	m	Rayon atomique de l'élément i
$\mathbf{N_v}$	$\mathrm{m^{-3}}$	Densité volumique de particules
$\mathbf{N_s}$	$\mathrm{m^{-2}}$	Densité surfacique de particules
$\mathbf{N_{nodules}}$		Nombre de nodules dans un volume considéré
$\mathbf{N_{secteurs}}$		Nombre moyen de secteurs par nodule
$\mathbf{N_A}$	$\mathrm{mol^{-1}}$	Nombre d'Avogadro
$\mathbf{V^{tot}}$	$\mathrm{m^3}$	Volume total considéré
$\boldsymbol{\Gamma_i}$		Taux de recouvrement d'une surface par les atomes de l'élément i
$\boldsymbol{\varepsilon_i}$		Coefficient de partage relatif à l'adsorption des atomes de l'élément i

Chapitre 5.

$\mathbf{J_a}$	$\mathrm{m^{-2} \cdot s^{-1}}$	Vitesse de germination
$\mathbf{G_{PNG}}$	$\mathrm{m \cdot s^{-1}}$	Vitesse de croissance des nodules
$\mathbf{\Delta G_m}$	$\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$	Energie de Gibbs associée à la fusion
$\mathbf{\Delta g^*}$	J	Variation d'énergie libre nécessaire à la germination
$\boldsymbol{\sigma}$	$\mathrm{J \cdot m^{-2}}$	Energie de surface du graphite
$\mathbf{k_B}$	$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$	Constante de Boltzmann
$\mathbf{R}$	$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	Constante des gaz parfaits
$\boldsymbol{\beta}$		Facteur correctif relatif à la structure de l'élément/la molécule précipitant
$\boldsymbol{\xi}$		Constante représentant la diffusivité de l'interface graphite/liquide ou graphite/austénite en croissance
$\mathbf{V_m^{\varphi}}$	$\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$	Volume molaire de la phase φ
$\mathbf{D_C^{liq}}$	$\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$	Coefficient de diffusion du carbone dans le fer liquide
$\mathbf{D_C^{\gamma}}$	$\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$	Coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite
$\mathbf{T}$	K	Température considérée
$\mathbf{\Delta T}$	K	Surfusion
$\mathbf{\Delta T_{léd}}$	K	Surfusion par rapport à l'eutectique métastable
$\mathbf{T_{liq}^{gr}}$	K	Température du liquidus graphitique
$\mathbf{T_{eut}^{mét}}$	K	Température de l'eutectique métastable
$\mathbf{r^*}$	m	Rayon critique de germination sur les plans de base du graphite
$\boldsymbol{\rho^*}$	m	Rayon critique de germination homogène
$\boldsymbol{\rho_C}$	m	Rayon critique de germination au niveau des marches de graphite en croissance
$\mathbf{L}$	m	Longueur de marche en croissance
$\mathbf{a_{gr}, c_{gr}}$	m	Paramètres de maille du graphite

$\mathbf{d_i}$	m^{-2}	Densité d'élément i devant la marche en croissance
$\mathbf{n_i}$		Nombre d'atomes de l'élément i
$\mathbf{K_3^w}$	$°C \cdot \mu m^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$	Constante relative au matériau pour le calcul de la surfusion vis-à-vis de l'eutectique métastable
$\mathbf{g^{gr}}$		Fraction volumique de graphite
$\mathbf{dg^{gr}}$		Variation de la fraction volumique de graphite
$\mathbf{dR_G}$	m	Variation du rayon moyen des nodules de graphite
$\mathbf{V_{sol}}$	$m \cdot s^{-1}$	Vitesse de solidification
$\mathbf{V_\infty}$	$m \cdot s^{-1}$	Vitesse de croissance d'une marche sans impuretés
$\mathbf{V}$	$m \cdot s^{-1}$	Vitesse de croissance d'une marche en présence d'impuretés
$\mathbf{\Omega_0}$		Sursaturation
$\mathbf{x_C^{l,0}}$		Fraction molaire de carbone dans le liquide
$\mathbf{x_C^i}$		Fraction molaire de carbone à l'interface liquide/graphite
$\mathbf{x_C^{\gamma/Gr}}$		Fraction molaire de carbone à l'interface austénite/graphite
$\mathbf{x_C^{\gamma/Fe_3C}}$		Fraction molaire de carbone à l'interface austénite/cémentite
$\mathbf{x_C^{gr}}$		Fraction molaire de carbone dans le graphite
$\mathbf{dx_C^l}$		Variation de la fraction molaire de carbone dans le liquide

Introduction

A l'image de la cuisine, la coulée de pièces en fonte peut se faire selon plusieurs recettes qui aboutissent à des résultats différents. Le choix des ingrédients utilisés reste un paramètre de premier ordre et, dans la métallurgie des fontes, le magnésium apparaît comme un élément clef. En effet, l'ajout de celui-ci dans le métal liquide entraîne la précipitation du graphite sous la forme de sphères lors de la solidification. Ceci engendre une modification très importante des propriétés des pièces et a permis d'étendre largement la gamme d'utilisation des fontes.

La quantité de magnésium à ajouter pour modifier la forme du graphite est très faible et met en lumière l'importance majeure des éléments présents à l'état de traces sur la croissance de cette phase. Leur rôle exact ainsi que le mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal restent encore un sujet de débat et ce projet de thèse s'inscrit dans cette problématique. L'objectif principal est de contribuer à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la sphéroïdisation du graphite dans les fontes.

Cette étude porte sur un procédé particulier de fonderie qui consiste à centrifuger le métal liquide afin d'obtenir des pièces cylindriques creuses. L'utilisation de ce mode de coulée est un cas particulier car, pour les faibles épaisseurs, la majeure partie du carbone est présent sous forme de carbures et non de graphite à l'issue de la solidification des pièces. Un traitement thermique dit de graphitisation permet de décomposer ces carbures pour obtenir la microstructure finale désirée et la croissance du graphite se fait donc majoritairement en phase solide. L'influence de ce procédé sur le mécanisme de croissance et sur l'action des éléments traces est donc au cœur de ce mémoire.

La démarche globale développée lors de cette étude consistait à modifier certains paramètres de coulée afin d'observer leur influence sur la croissance du graphite. Les microstructures obtenues ont ensuite été caractérisées à différentes échelles et des techniques d'analyses chimiques locales ont été utilisées pour étudier l'action des différents éléments traces. Un mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal sera proposé sur la base de ces résultats expérimentaux. Un modèle mathématique correspondant à ce mécanisme ainsi que des calculs relatifs à l'action des éléments traces seront également exposés.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Le premier étant une revue de la bibliographie en lien avec le sujet. Les effets observés des éléments traces ainsi que les mécanismes de croissance du graphite proposés antérieurement constituent une partie essentielle de cette section.

Le deuxième chapitre présente les matériaux étudiés ainsi que les moyens techniques mis en œuvre au cours des expérimentations.

La troisième partie s'intéresse en détail au traitement de la fonte permettant d'obtenir le graphite sphéroïdal. Industriellement ce traitement est fait à l'aide de magnésium mais des études ont montré qu'il était possible de substituer cet élément par des terres rares telles que le cérium. L'objectif ici sera de comparer l'action de ces deux éléments dits "sphéroïdisants" afin de mieux comprendre leur rôle au cours de la croissance du graphite. L'influence du procédé de centrifugation, de la teneur en soufre et de l'inoculation des alliages sur la croissance sphéroïdale sera également développée.

Le quatrième chapitre s'intéresse quant à lui à la dégénérescence de la forme du graphite suite à l'ajout d'éléments dits "poisons". En effet, à l'inverse du magnésium, certains éléments perturbent le développement des nodules de graphite et leur présence dans la fonte engendre des formes inhabituelles nuisibles aux propriétés des pièces. Encore une fois, l'objectif ici sera d'étudier l'influence du procédé de centrifugation sur l'action de ces éléments afin de pouvoir à terme les neutraliser.

Le dernier chapitre s'articule autour du mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal. La première question étant de savoir s'il s'agit du même processus dans les pièces centrifugées et dans les pièces de fonderie "classique". Sur la base d'observations expérimentales, un mécanisme de croissance est ensuite développé en détail ainsi qu'un modèle mathématique associé. Ce modèle est, dans un premier temps, élaboré pour décrire la croissance du graphite à partir du liquide lors de la solidification. Il est ensuite étendu au cas de la croissance en phase solide afin de représenter au mieux le cas des pièces centrifugées étudiées ici.

Enfin, une conclusion générale et une présentation des perspectives envisageables parachèvent ce manuscrit.

1. Revue bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de proposer un état de l'art concernant l'effet des éléments traces sur la croissance du graphite et les mécanismes de croissance décrits dans le cas du graphite sphéroïdal. Dans un premier temps les généralités concernant les fontes sont rappelées avant de s'intéresser ensuite plus en détail aux deux points cités précédemment.

I. Les fontes

I.1. Généralités

Les fontes sont des alliages (fer)-carbone – où (fer) définit un mélange riche en fer - dans lesquels la teneur en carbone est supérieure à 2,1 % massiques. Ceci est une conséquence du procédé de première fusion du minerai de fer à l'aide d'un haut-fourneau car l'utilisation de coke en tant que combustible entraîne un enrichissement du fer en carbone (le coke est utilisé pour réduire les oxydes de fer du minerai). En raison de cette teneur élevée en carbone, la solidification des pièces en fonte se fait essentiellement selon une transformation eutectique qui peut prendre place dans le diagramme stable (fer)-graphite ou dans le système métastable (fer)-cémentite (Fe_3C) (Figure 1.1). L'ajout d'éléments d'alliage à la fonte permet de modifier les températures de transition des différents systèmes et il est ainsi possible de favoriser ou non la formation de graphite ou de cémentite.

Le silicium est un élément très largement utilisé dans le cas des fontes graphitiques car il permet d'augmenter de manière importante l'écart de température entre les deux eutectiques et promeut ainsi la formation de graphite. Le silicium modifie également la teneur en carbone du point eutectique. Un indice de carbone équivalent est utilisé pour situer les alliages par rapport au diagramme binaire Fe-C [2]. Cet indice est défini comme suit : $C_{eq} = \%C + {}^{1}/_{3}\,(\%Si + \%P)$. La teneur en phosphore apparaît dans cette équation mais cet élément est présent en très faible quantité dans les alliages de cette étude et son influence sera donc minime.

D'autres paramètres tels que la vitesse de refroidissement et le taux d'inoculation permettent également de modifier la microstructure de solidification. L'augmentation de la vitesse de refroidissement peut conduire à une solidification partielle ou totale dans le système métastable et entraîner l'apparition de cémentite. A l'inverse, l'inoculation du métal liquide permet de favoriser la germination du graphite et promeut donc une solidification dans le système stable.

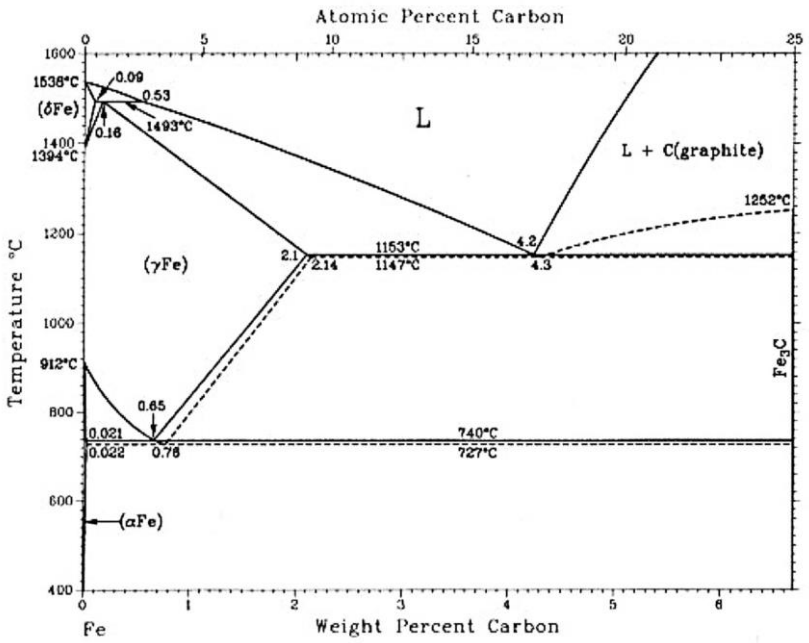


Figure 1.1. *Diagramme de phases fer-carbone [1]. Le système stable fer-graphite apparaît en traits pleins, le système métastable fer-cémentite en traits pointillés.*

I.2. Le graphite

Le graphite est l'une des formes allotropiques naturelles du carbone. Il est composé d'un empilement de feuillets de graphène au sein desquels les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes de type sp2. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals plus faibles. Cette structure entraîne une très forte anisotropie des propriétés avec, par exemple, une conduction thermique et électrique qui est beaucoup plus forte dans le plan des feuillets de graphène que dans la direction normale ; à l'inverse, le clivage de la structure est très aisé entre les feuillets.

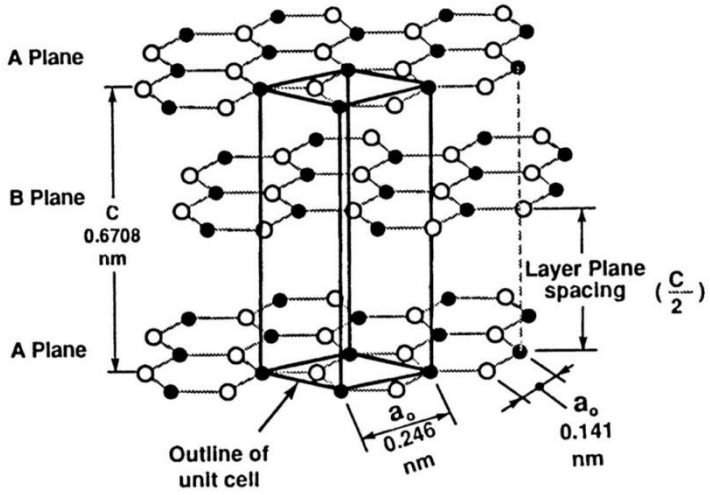
L'empilement des feuillets de graphène peut se faire selon deux séquences qui aboutissent à des structures cristallographiques différentes : un empilement A-B-A-B engendre une structure hexagonale tandis qu'un empilement A-B-C-A-B-C forme une structure rhomboédrique. Cette dernière est thermodynamiquement moins stable et est souvent considérée comme une structure hexagonale présentant un défaut d'empilement [3].

La Figure 1.2 présente la structure hexagonale du graphite avec un empilement de type A-B-A-B. Les paramètres de maille ont des valeurs de a = 0,246 nm et c = 0,671 nm (ce qui correspond à deux fois l'écart entre deux plans de graphène). A une échelle un peu plus grande, le graphite peut être assimilé à un polygone de forme hexagonale où deux types de plans apparaissent :

- Les plans de base parallèles aux feuillets de graphène et définis par la direction ***c*** = $\{0001\}$.

- Les plans prismatiques perpendiculaires aux feuillets de graphène et définis par les directions ***a*** = $\{10\bar{1}0\}$.

a)



b)

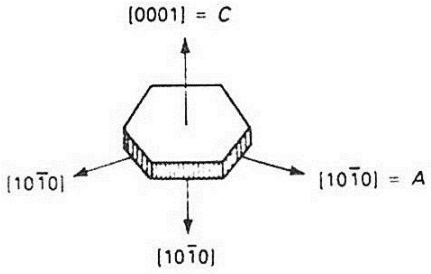


Figure 1.2. *Structure cristallographique hexagonale du graphite présentant un empilement A-B-A-B des feuillets de graphène [3] (a) et représentation schématique de cette structure à plus grande échelle [2] (b).*

I.3. Les fontes grises

Les fontes grises désignent les pièces pour lesquelles la solidification s'est déroulée dans le système stable en entrainant la formation de graphite. C'est d'ailleurs la présence du carbone sous cette forme qui donne une couleur grise aux faciès de rupture des pièces et est à l'origine de cette désignation. La classification des différents types de fonte grise se fait en fonction de la taille et surtout de la forme des particules de graphite [4, 5] qui est l'élément clef en ce qui concerne les propriétés des pièces.

Fontes à graphite lamellaire

Le premier type de graphite observé est de forme lamellaire et, pour les pièces concernées, le graphite apparaît sous forme de particules plus ou moins grandes et allongées selon la direction ***a***. La Figure 1.3 schématise les différentes formes répertoriées, elles correspondent à divers types de fontes pour lesquelles l'apparition et la croissance du graphite se sont produites à différents stades de la solidification. Les lamelles de graphite apparaissent disjointes lors des observations en coupe des échantillons mais elles sont en réalité interconnectées et forment un réseau tridimensionnel à grande échelle. C'est à cause de ceci que les fontes à graphite lamellaire (fontes GL) ont des allongements à rupture très faibles (de l'ordre de 1 à 3 %). En effet, lorsqu'une fissure se développe à

un point d'interface entre le graphite et la matrice, elle se propage alors à grande vitesse le long de cette interface puis dans toute la pièce.

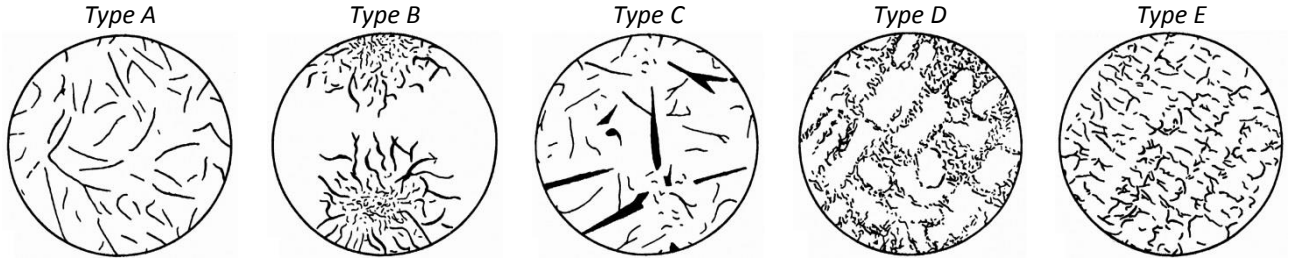


Figure 1.3. *Représentation schématique des différentes classes de graphite lamellaire [4].*

Fontes à graphite sphéroïdal

A l'inverse, le graphite peut également apparaître sous la forme de sphères disséminées dans la matrice de fer. La disparition du réseau tridimensionnel de graphite associée à la forme sphérique des particules permet d'atteindre des allongements à rupture beaucoup plus importants pouvant aller jusqu'à plus de 25 % dans le cas d'une matrice ferritique. C'est pourquoi on parle également de fonte ductile. La Figure 1.4 présente une observation classique au microscope optique d'une fonte à graphite sphéroïdal ainsi qu'un cliché en microscopie électronique à balayage (MEB) de nodules de graphite après dissolution de la matrice. Industriellement, l'obtention du graphite sphéroïdal est réalisée à l'aide d'un ajout de magnésium à la fonte avant la coulée, à des teneurs comprises en général entre 0,03 et 0,05 % massiques. Les paramètres de coulée tels que la vitesse de refroidissement et le taux d'inoculation jouent sur la microstructure et modifient le nombre et la taille des nodules de graphite.

a) *b)*

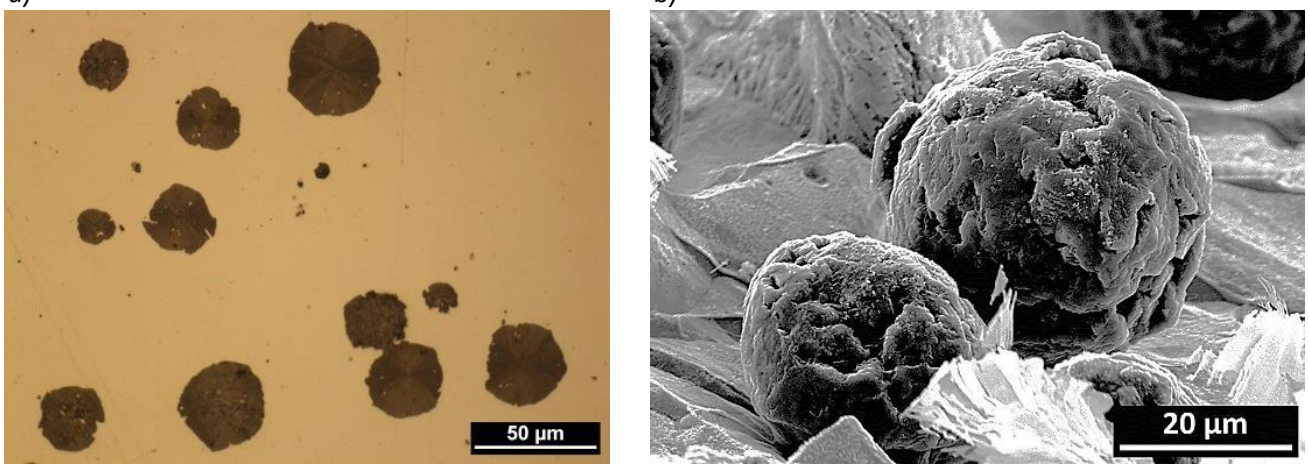


Figure 1.4. *Images en microscopie optique (a) et en microscopie électronique à balayage après dissolution de la matrice (b) d'une fonte GS.*

Fontes à graphite vermiculaire

En pilotant les paramètres de coulée et en jouant notamment sur la quantité de magnésium ajouté, il est également possible d'obtenir des formes intermédiaires de graphite. La Figure 1.5 présente des observations au microscope optique et au MEB après dissolution de la matrice d'une fonte à graphite dit vermiculaire (également appelé graphite compact). Dans ce cas, l'observation en coupe montre du graphite à la fois sous forme de sphères et sous forme de particules allongées de formes irrégulières. L'observation en 3 dimensions révèle que ces différentes particules sont en fait reliées entre elles et forment des amas de graphite ramifiés et plus ou moins étendus. Ce type de fonte est utilisé dans des industries telles que l'automobile car il permet d'obtenir des propriétés intermédiaires entre les fontes GL et GS, à savoir des propriétés d'amortissement des vibrations et un allongement à rupture suffisant.

a) *b)*

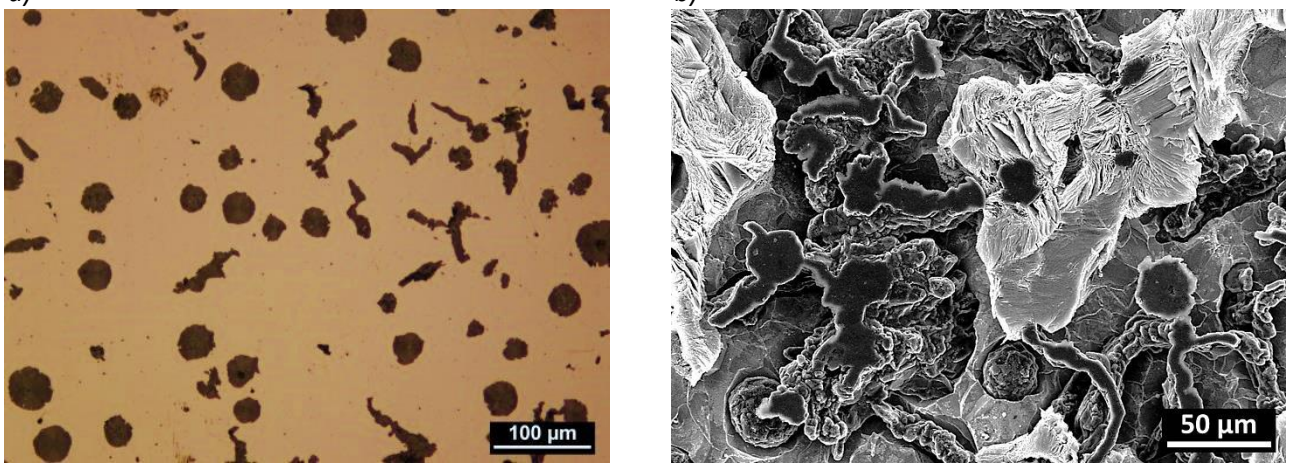


Figure 1.5. *Images en microscopie optique (a) et en microscopie électronique à balayage après attaque profonde (b) d'une fonte à graphite vermiculaire.*

Formes dégénérées de graphite

A l'image du graphite vermiculaire, il existe d'autres formes intermédiaires entre les lamelles et les sphéroïdes de graphite mais celles-ci entraînent un abattement des propriétés mécaniques et sont des formes dites dégénérées de graphite. L'une d'elle, illustrée sur la Figure 1.6-a, est le graphite dit chunky (une forme de graphite fin et interconnecté). Sa formation est favorisée par les longs temps de solidification et une surconcentration en certains éléments tels le cérium [6-8].

Une autre forme dégénérée est le graphite explosé (Figure 1.6-b). Il est possible de reconnaître la forme globale des nodules de graphite avec une structure composée de plusieurs secteurs mais dans ce cas ces différentes zones ne sont pas jointes. Des ajouts trop importants

d'éléments tels que le cérium ou la formation de nodules de grande taille augmentent le risque d'apparition de cette forme de graphite [9].

a) *b)*

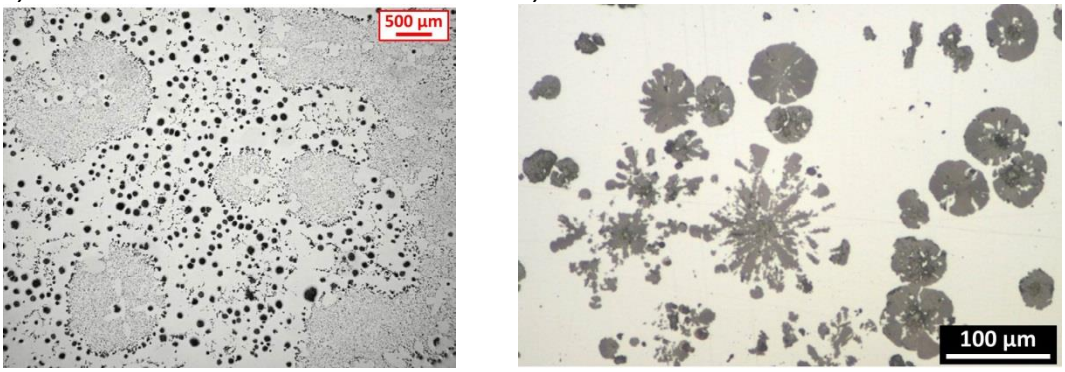


Figure 1.6. *Images en microscopie optique de graphite chunky [6] (a) et de graphite explosé (b).*

I.4. Les fontes blanches

Dans la même logique que précédemment, le terme de fonte blanche désigne les alliages pour lesquels la solidification s'est déroulée entièrement dans le système métastable en entraînant la formation de cémentite comme phase riche en carbone. C'est l'absence de graphite et la présence de carbures qui confère une couleur blanche argentée aux faciès de rupture et explique cette dénomination. Afin d'obtenir ce type de microstructure il est possible de jouer sur la profondeur de trempe en augmentant la vitesse de refroidissement ou en réalisant des ajouts d'éléments dits trempants tels que le tellure. Une autre solution est d'ajouter des éléments carburigènes qui stabilisent la cémentite par substitution dans son réseau [10]. Il existe trois classes de fontes blanches qui se différencient par la quantité d'éléments d'alliages introduits, sachant que l'élément le plus couramment utilisé est le chrome [11].

En raison de leur forte teneur en carbure les fontes blanches présentent une dureté élevée et une très bonne résistance à l'usure ou à l'abrasion. Elles sont en revanche fragiles et difficiles à usiner. On retrouve ces alliages pour la fabrication de boulets de broyeurs, mâchoires de concasseurs ou encore pour la réalisation de la surface externe des cylindres de laminoir.

I.5. Les fontes malléables

Il est également possible de faire subir un traitement thermique de graphitisation aux pièces solidifiées avec une microstructure blanche pour décomposer la cémentite en graphite. Les pièces obtenues présentent une ténacité et une ductilité augmentées. On parle dans ce cas de fontes malléables à cœur noir. Le traitement de graphitisation est réalisé dans le domaine austénitique à des températures avoisinant les 950 °C. Le graphite issu de la décomposition de la cémentite apparaît sous forme d'amas plus ou moins réguliers mais il est possible d'augmenter leur sphéricité en réalisant des ajouts d'éléments connus pour favoriser la sphéroïdisation du graphite à la solidification comme le magnésium ou le cérium [12, 13]. Un des enjeux principaux lors de la coulée de ce type de fonte est d'ajuster au mieux la composition de l'alliage afin de concilier de bonnes propriétés de coulée avec une microstructure finale permettant de répondre aux propriétés requises (ce qui nécessite donc une forme de graphite correcte) et en limitant les temps de graphitisation [10, 12-17].

On définit également des fontes malléables à cœur blanc qui sont obtenues selon le même principe de traitement thermique d'une fonte blanche. Dans ce cas, en revanche, l'objectif est de décomposer la cémentite et de décarburer le matériau en réalisant les traitements thermiques dans une atmosphère adaptée [18, 19].

L'utilisation des fontes malléables reste marginale mais les différents travaux portant sur ces sujets sont tout de même intéressants pour cette étude. En effet, lors de la coulée par centrifugation de tuyaux de faible épaisseur, la vitesse de solidification très importante engendre une microstructure brute de coulée dite truitée, composée à la fois de graphite et de cémentite. Aussi, les tuyaux sont soumis à un traitement thermique de graphitisation similaire à celui des fontes malléables pour obtenir finalement une fonte GS ferritique.

II. Effet des éléments traces sur la croissance du graphite

Comme cela a été évoqué précédemment, au –delà des paramètres de coulée, les éléments chimiques présents dans la fonte ont un impact très important sur la microstructure formée et donc sur les propriétés finales des pièces. Au cours de cette étude l'attention a été portée sur les éléments modifiant la croissance du graphite.

II.1. Soufre et Oxygène

Le soufre et l'oxygène sont deux éléments particulièrement intéressants car ils sont toujours présents dans la fonte à plus ou moins fortes teneurs et ils interviennent à plusieurs étapes de la formation du graphite. En effet, ces éléments ont une réactivité très élevée et les composés qu'ils forment servent de sites de germination pour le graphite. L'inoculation des alliages ainsi que l'influence du soufre et de l'oxygène ont été, et sont encore, au cœur de très nombreuses études. En 2005 Skaland a proposé une revue exhaustive des différentes théories avancées pour expliquer la germination du graphite dans les fontes GS dans lesquelles il met en avant l'importance de la structure cristallographique des composés susceptibles de servir de germe [20]. Selon cette approche, l'écart entre les paramètres de maille de ces composés et ceux du graphite ne doit pas être trop important pour que la germination soit possible. Différents modèles plus ou moins complexes de germes observés dans les fontes ductiles ont été développés et présentent des différences, mais ils se rejoignent sur la présence de sulfures et d'oxydes (Figure 1.7). Les éléments entrant dans la composition des oxydes complexes étant le magnésium, le silicium, l'aluminium, le calcium et/ou le baryum [22].

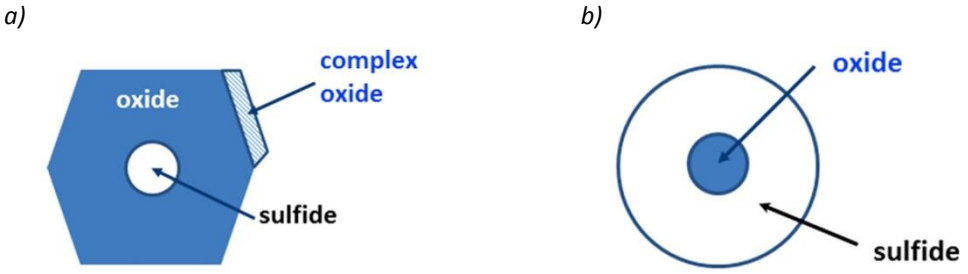


Figure 1.7. *Représentation schématique de deux types de germes observés dans des fontes GS. Les schémas sont issus des travaux de Lacaze [21] sur la base des résultats de Skaland et al. [22] (a) et Igarashi et Okada [23] (b).*

Le soufre a une forte tendance à réagir avec le magnésium et le manganèse. L'optimisation du rapport entre les teneurs en soufre et en manganèse a d'ailleurs fait l'objet d'études particulières dans le cas des fontes GL afin de maximiser le potentiel de germination du liquide. Une relation d'équilibre permettant de définir le rapport optimal est communément acceptée et définie comme

suit (en pourcentages massiques) : $\%Mn = 1{,}7\,\%S + 0{,}3$ [24]. La valeur de 1,7 correspond à l'équilibre stœchiométrique entre les deux composés et cette équation décrit simplement le fait que, pour optimiser la germination du graphite, la quantité de manganèse ajoutée doit être supérieure à celle permettant de contrebalancer tout le soufre. La germination du graphite sur ces sulfures de type (Mn,X)S (où X = Fe, Al, O, Si, Ca, Sr, Ti…) est largement reportée [25,26]. Par ailleurs, Igarashi et Okada ont observé dans une fonte GS des inclusions de MgS sphériques d'un diamètre d'environ 1-2 µm au cœur des nodules [23]. Ils émettent alors l'hypothèse selon laquelle les particules de MgO en suspension dans la fonte sont des sites de germination pour des "gouttelettes" de MgS qui sont à leur tour des sites de germination pour le graphite. Ceci sous-entend que le graphite serait susceptible de germer sur des inclusions à l'état liquide.

Au-delà de leur rôle dans la germination du graphite, le soufre et l'oxygène sont également suspectés d'interagir directement avec le graphite lors de sa croissance par adsorption à sa surface. La définition exacte des plans d'adsorption des deux éléments est sujette à discussion mais il est reconnu que les deux éléments favorisent la formation de graphite lamellaire [27]. Expérimentalement, lors d'analyses SIMS faites sur la largeur des lamelles de graphite, Franklin et Stark ont noté un pic périodique du signal du soufre (tous les 2 µm), alors que le signal de l'oxygène présentait une concentration uniforme [28]. Ceci appuie l'hypothèse selon laquelle le soufre s'adsorberait de manière préférentielle sur les plans de base où il limiterait la croissance [28, 29]. L'oxygène en revanche s'adsorberait préférentiellement sur les plans prismatiques où il favoriserait la croissance [28] comme le suggère des calculs DFT [30]. La Figure 1.8 schématise le positionnement de ces éléments [21]. En 2014 Muhmond et Fredriksson [31] aboutissent aux mêmes conclusions en considérant que les atomes de soufre et d'oxygène formeraient des liaisons covalentes avec les atomes de carbone du graphite.

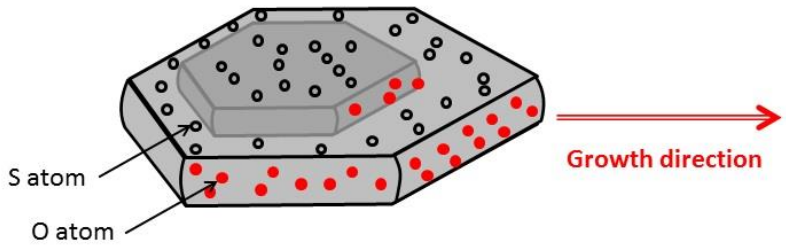


Figure 1.8. *Représentation schématique de l'adsorption des atomes de soufre (cercles ouverts noirs) et des atomes d'oxygène (disques rouge) sur la surface du graphite lamellaire en croissance [21].*

II.2. Magnésium et terres rares

L'ajout de magnésium ou de certains éléments des terres rares (cérium et lanthane en particulier) dans la fonte liquide permet de favoriser la croissance du graphite sous forme sphéroïdale. Une des actions majeures de ces éléments dits "sphéroïdisants" est de capter le soufre et l'oxygène présents dans la fonte, les inclusions formées peuvent alors servir de site de germination pour le graphite.

A l'échelle industrielle le magnésium est utilisé pour l'obtention des fontes GS, la quantité d'élément à ajouter augmente avec la teneur en soufre et le temps de solidification. D'autre part, une augmentation de la vitesse de solidification favorise la croissance sphéroïdale du graphite et permet de limiter l'ajout en magnésium. Ce traitement présente néanmoins certaines contraintes telles que le temps alloué à la coulée par exemple. En effet, une fois l'ajout de magnésium réalisé, la fonte doit être coulée rapidement car celui-ci présente un évanouissement important : le magnésium réagit avec l'oxygène présent dans l'atmosphère et sa quantité disponible dans la fonte liquide décroit.

Le cérium et le lanthane peuvent également être utilisés en vue d'obtenir du graphite sphéroïdal car ils réagissent avec le soufre et l'oxygène dissous dans la fonte pour former des oxydes, sulfures et oxysulfures très stables [32]. La quantité à ajouter varie aussi avec la vitesse de refroidissement des pièces, White et al. [33] précisent que cette variation est plus importante lors d'ajout de cérium que dans le cas des traitements magnésium. En revanche, en raison de la densité plus élevée des éléments et des composés, un traitement de la fonte aux terres rares génère moins de crasses et l'évanouissement est largement retardé [34]. Enfin, l'utilisation principale du cérium dans les fontes a pour objectif de neutraliser la présence d'éléments néfastes à la croissance sphéroïdale du graphite tels que le plomb, le bismuth, l'antimoine, l'aluminium ou le titane [35-40].

Le magnésium et le cérium favorisent également la croissance sphéroïdale du graphite dans le cas des fontes malléables. Jayaraman et al. [13] ont étudié l'influence de la teneur en soufre sur les quantités de magnésium et de cérium nécessaires et, comme dans le cas des fontes grises, l'augmentation de la concentration en soufre entraîne une augmentation de la teneur en élément à ajouter. Dans le cas des traitements magnésium, ils montrent que le graphite est obtenu sous une forme compacte et sphéroïdale dès que la teneur résiduelle en Mg permet de contrebalancer tout le soufre présent (Figure 1.9) [13].

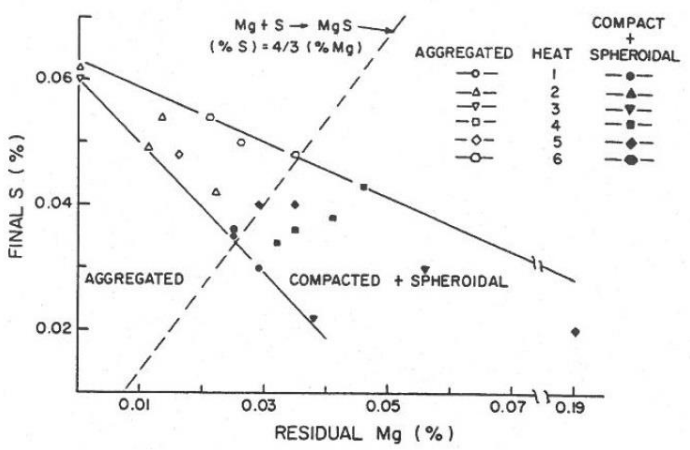


Figure 1.9. *Forme du graphite observée en fonction des teneurs résiduelles en soufre et magnésium dans les travaux de Jayaraman et al. portant sur des fontes malléables [13].*

Au-delà de leur action désulfurante et désoxydante, les éléments sphéroïdisants peuvent également interagir directement avec le graphite en croissance. Ceci est visible à travers les dégénérescences observées dans le cas de surtraitement du métal liquide. Le cérium est connu pour favoriser la formation de graphite chunky dans les pièces de grande section [6-8]. Du graphite explosé peut également être observé et, lors de leur étude portant sur du graphite formé dans le métal liquide, Sun et Loper précisent que les terres rares ont une plus grande influence que le magnésium sur la formation de graphite explosé [41]. Au cours de ses travaux, Theuwissen s'est intéressé au graphite explosé dans des alliages purs (Fe)-C-Ce [42, 43]. Pour expliquer sa formation il décrit un blocage de la croissance du graphite dans les directions prismatiques par une adsorption des atomes de cérium sur ces plans (Figure 1 .10) [43], ce blocage ne pouvant opérer que si la concentration en cérium est assez importante.

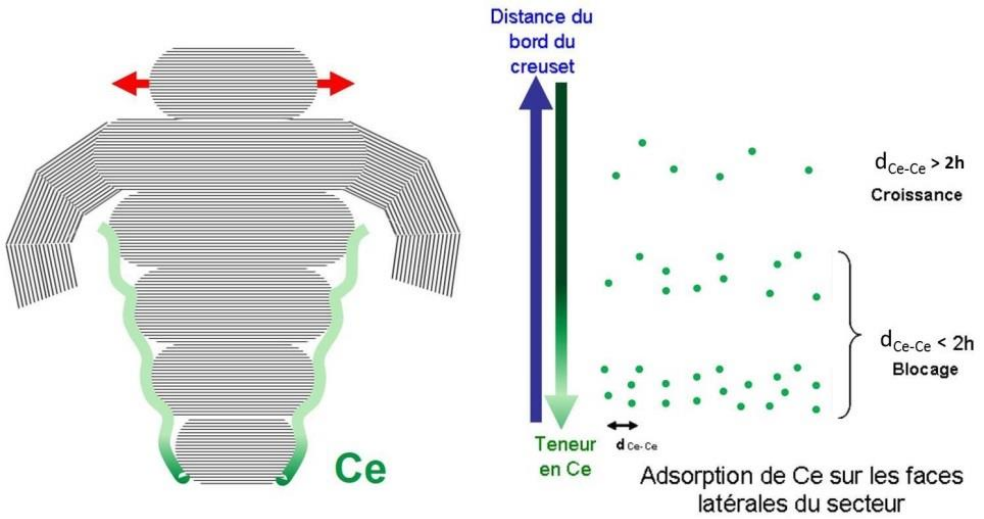


Figure 1.10. *Schéma de la formation des secteurs et de graphite explosé dans les échantillons surtraités en cérium selon Theuwissen [43]. h représente la hauteur d'un bloc de croissance élémentaire.*

II.3. Eléments poisons de sphéroïdisation

D'autres éléments traces modifient également la croissance du graphite et sont donc déterminants pour la maîtrise de la microstructure finale. Ceux-ci jouent principalement un rôle dans l'apparition de formes dégénérées du graphite et sont communément appelés "éléments poisons". Même s'ils présentent des effets différents de ceux du magnésium et du cérium, leur action se fait selon les mêmes mécanismes : formation d'inclusions piégeant d'autres éléments actifs et/ou interaction directe avec le graphite en croissance.

Reynaud a réalisé en 2005 une étude bibliographique sur l'effet des éléments traces dans les fontes en s'intéressant notamment à leur impact sur la sphéroïdisation du graphite [44]. Il souligne le fait que l'interprétation et/ou le croisement des données est parfois rendu difficile par la variation des conditions opératoires d'une étude à l'autre. Ceci complique d'autant plus les études quantitatives car des effets de synergie entre éléments peuvent également entrer en jeu. Il est néanmoins possible de dégager des tendances et certains éléments sont régulièrement répertoriés comme des poisons de sphéroïdisation. Les plus cités sont rassemblés dans une équation formulée par Thielemann en 1970 [45] : le titane, l'aluminium, le plomb, le bismuth, l'arsenic, l'étain et l'antimoine. Dans cette étude est défini un indice de sphéroïdisation S_b (à appliquer à la charge) rappelé ci-dessous et dont la valeur doit être inférieure à 1 ± 0,0625 pour obtenir une fonte ductile présentant une nodularité supérieure à 85 % :

$$S_b = 4{,}4\ w_{Ti} + 2{,}0\ w_{As} + 2{,}3\ w_{Sn} + 5{,}0\ w_{Sb} + 290\ w_{Pb} + 370\ w_{Bi} + 1{,}6\ w_{Al} \quad (1.1)$$

où w_i représente la teneur massique en élément i dans la charge.

Cet indice a été développé à partir d'une quarantaine de charges, pour des pièces d'épaisseur comprise entre 8 et 45 mm, pour des teneurs en magnésium comprises entre 0,04 et 0,08 wt.% et pour des teneurs maximales en éléments poisons rapportées dans le Tableau 1.1.

Elément	Al	As	Bi	Pb	Sb	Sn	Ti
Maximum	0,27	0,14	0,002	0,002	0,10	0,15	0,12

Tableau 1.1. *Teneurs limites des différents éléments pour l'application de l'équation 1.1 [39, 45].*

Malgré les limites d'application de cette équation, il est possible d'évaluer l'effet des différents éléments au regard des coefficients qui leur sont attribués. Le plomb et le bismuth apparaissent alors comme les éléments les plus néfastes à la sphéroïdisation du graphite. Comme cela avait déjà été rapporté dans les travaux de Morrogh [35], ces éléments agissent à très faibles concentrations pour promouvoir l'apparition de graphite lamellaire [6]. Bates et Wallace [37] expliquent que dans le cas de fontes lamellaires la présence de plomb, de bismuth ou de tellure limite la croissance des cellules eutectiques et entraîne donc une augmentation de la surfusion du

liquide. Quand la surfusion devient assez importante, la croissance des cellules se fait de manière très rapide, le développement du graphite se fait avec de très nombreux branchements qui aboutissent à la formation de graphite de surfusion. L'augmentation de l'inoculation qui génère une formation plus importante de cellules eutectiques permettrait d'éliminer l'effet du plomb et de réduire l'effet trempant du bismuth [37].

Un autre élément régulièrement cité comme poison de la sphéroïdisation est le titane qui est lui aussi décrit comme un élément promoteur de graphite lamellaire [35, 37, 44]. Des travaux plus récents mettent surtout en avant le rôle joué par le titane dans la formation d'inclusions de type carbures TiC ou carbonitrures Ti(C, N) qui représenteraient la majeure partie du titane présent dans les fontes [46]. Ces inclusions serviraient d'ailleurs de site de germination pour le graphite dans les fontes compactes [46] et lamellaires [47] et de site de germination pour les carbures dans le cas des fontes hyper-eutectiques à haute teneur en chrome [48].

L'aluminium est un élément graphitisant à la solidification qui promeut la formation de graphite vermiculaire [35, 49-51]. La quantité de graphite vermiculaire formé augmente avec la teneur en aluminium et l'épaisseur des pièces, alors qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement permet de limiter ses effets néfastes [51]. Les autres éléments cités comme poisons sont l'arsenic, l'antimoine, l'étain et le cuivre. Cependant, Morrogh [35] ainsi que Gagné et Argo [52] s'accordent à dire que l'antimoine est le seul de ces éléments entrainant une dégénérescence du graphite à faible concentration. L'action des autres éléments se manifeste sur la réaction eutectoïde avec un effet perlitisant élevé.

Au-delà de l'action isolée de tous ces éléments, Herfurth publie dans les années 60 une étude où il met en avant des interactions possibles entre éléments [53]. Il représente notamment l'évolution des seuils de nocivité de plusieurs éléments en fonction de la teneur en titane (Figure 1.11). En dehors du cas du plomb et du bismuth, les seuils de nocivité n'évoluent pas de manière linéaire, ce qui suggère que ces éléments n'ont pas de simples effets additifs avec le titane et que des interactions seraient possibles.

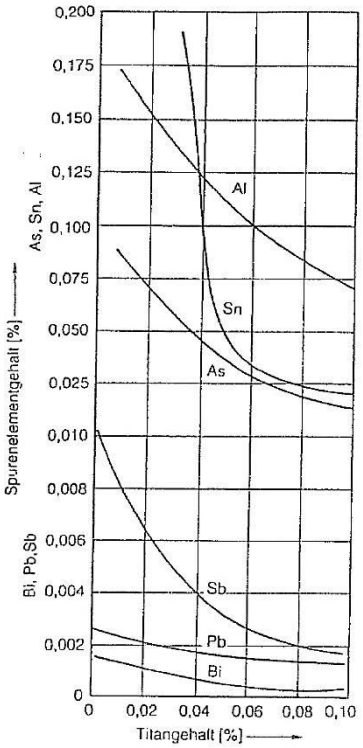


Figure 1.11. *Evolution des seuils de nocivité de plusieurs éléments en fonction de la teneur en titane selon Herfurth [53].*

Pour tous ces éléments, les effets évoqués concernent la formation du graphite à la solidification. En revanche, il n'y a pas de données connues sur l'évolution de la forme du graphite avec des ajouts de ces éléments dans le cas des fontes malléables et la croissance du graphite à partir de la décomposition de la cémentite. Il est cependant intéressant de noter que le plomb, le bismuth et l'antimoine augmentent le temps de graphitisation [2, 17] et agissent donc potentiellement sur la croissance du graphite en phase solide.

II.4. Interactions entre le cérium et les éléments poisons

Les différents éléments poisons cités précédemment présentent une forte interaction avec le cérium et cet élément permet, à teneur suffisante, de neutraliser leurs effets néfastes [35, 37-39]. Plusieurs travaux ont porté sur la quantification des teneurs en terres rares à apporter ; en compilant des données de la littérature et par régression linéaire, Javaid et Loper [54] établissent plusieurs équations définissant la quantité de terres rares nécessaire pour neutraliser certains ajouts d'éléments poisons :

$$w_{RE} = 1{,}1206\, w_{Bi} - 0{,}0029 \quad (1.2)$$

$$w_{RE} = 0{,}840\, w_{Pb} + 0{,}0045 \quad (1.3)$$

$$w_{RE} = 0{,}914\, w_{Sb} + 0{,}0042 \quad (1.4)$$

$$w_{RE} = 0{,}5037\, (w_{Bi} + w_{Pb} + w_{Sb}) - 0{,}0037 \quad (1.5)$$

où w_i représente la teneur massique résiduelle en élément i et RE pour Rare Earths.

Magnusson et al. [39] se sont également intéressés par la suite aux différentes équations établies pour neutraliser l'effet des éléments poisons par le cérium. Ils relèvent comme Javaid et Loper [54] que l'utilisation de données de la littérature pour la construction de ces équations est un problème du fait de la variation des conditions opératoires et du manque d'informations dans certains cas. Ils suggèrent également que les difficultés expérimentales pour mesurer avec précision les concentrations des éléments traces peuvent poser problème lors de ces études quantitatives.

L'équilibre entre éléments poisons et cérium intéresse également les recherches portant sur le graphite chunky. En effet, une concentration trop élevée en cérium entraîne cette dégénérescence, alors que des ajouts maitrisés de plomb ou d'antimoine permettent de l'éviter [40, 55, 56]. Schelleng illustre dans ce cas aussi les possibles interactions entre éléments [36]. Il note en effet que, dans des échantillons contenant du magnésium et du cérium, des ajouts faibles de plomb ou d'antimoine favorisent la formation de graphite sphéroïdal, mais qu'un ajout de titane supprime l'effet sphéroïdisant de ces derniers. A l'image du graphe rapporté sur la Figure 1.11, le titane semble là-aussi exacerber la nocivité des autres éléments poisons.

III. Mécanismes de croissance du graphite sphéroïdal

III.1. Croissance du graphite

En raison de la grande différence de nature des liaisons chimiques dans les différents plans du graphite, la croissance latérale dans la direction ***a*** apparaît comme beaucoup plus stable et facile. Ainsi, les observations portant sur les fontes GL montrent que les lamelles de graphite croissent selon les directions prismatiques par extension latérale du graphite, des défauts cristallographiques étant à l'origine des branchements qui peuvent être observés. A partir de leurs travaux portant sur le graphite dans des alliages synthétiques Ni-C, Amini et Abbaschian [57] ont développé un modèle de croissance du graphite lamellaire dont la représentation schématique est reprise sur la Figure 1.12. Le développement latérale des lamelles se fait par une avancée des marches de croissance selon les directions prismatiques, l'épaississement s'opère quant à lui par une germination 2-D de nouvelles marches sur les pans de base.

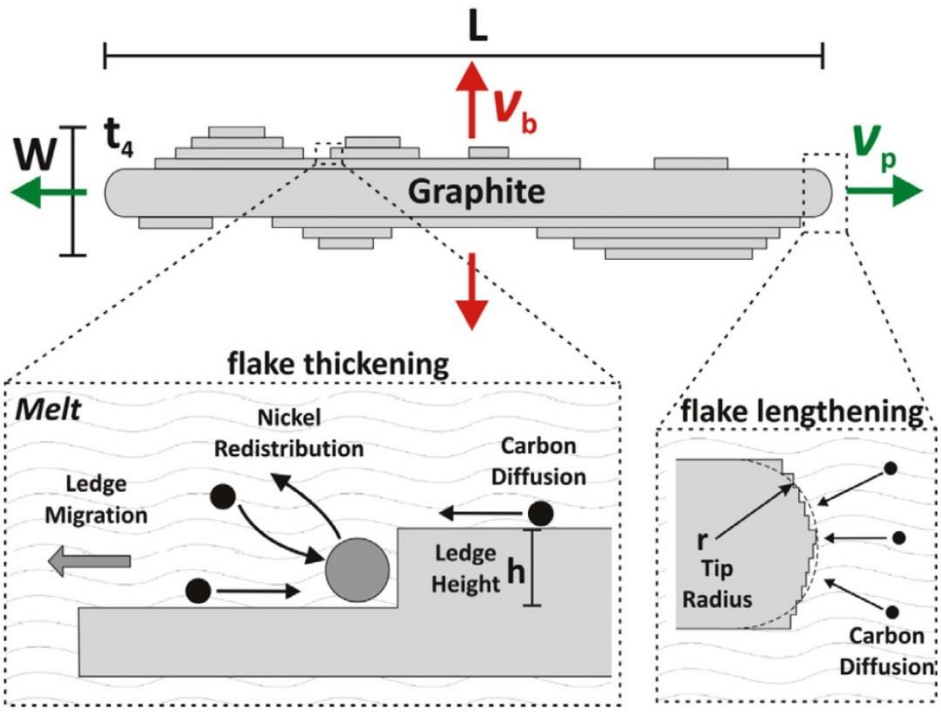


Figure 1.12. *Représentation schématique de la croissance des lamelles de graphite selon Amini et Abbaschian [57].*

III.2. Cas du graphite sphéroïdal

A l'intérieur des nodules, le graphite présente une structure où l'axe ***c*** est parallèle au rayon des sphères et la croissance peut donc sembler se faire de façon majoritaire selon cette direction. Pour expliquer une telle forme, Double et Hellawell [58] se sont d'abord basés sur la contribution des défauts cristallographiques et ils ont développé un modèle de croissance du graphite autour de dislocations vis (Figure 1.13.a). Leur modèle a été élaboré à partir d'observations faites sur du graphite formé en phase gazeuse qui ont été étendues aux nodules de graphite cristallisés dans les alliages métalliques.

Cette approche a ensuite été reprise par Miao et coll. suite à des observations MET de nodules dans des fontes GS traitées au cérium ou au magnésium et cérium [59, 60]. Ils décrivent une structure composée d'un empilement de plaquettes avec l'axe ***c*** parallèle au rayon du nodule. Ils notent la présence de faibles désorientations entre les plaquettes et suggèrent que des oxydes de cérium ou de magnésium sont intercalés de manière ponctuelle entre les plaquettes [59]. Ces auteurs reprennent le modèle proposé par Double et Hellawell en apportant quelques modifications (Figure 1.13.b).

a) *b)*

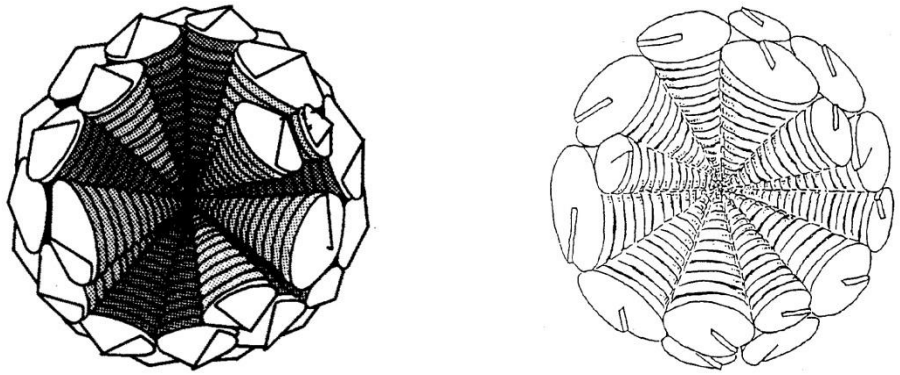


Figure 1.13. *Représentations schématiques des modèles de croissance autour de dislocations vis proposés par Double et Hellawell [58] (a) et Miao et al. [59] (b).*

Sadocha et Gruzleski [61, 62] observent des nodules de graphite dans des alliages Fe-C-Si et en concluent qu'il s'agit de la forme naturelle de cette phase. Ils supposent que même si la croissance semble se faire majoritairement selon la direction ***c***, elle s'effectuerait en réalité de façon circonférentielle selon la direction ***a*** et la courbure des plans de graphite permettrait d'aboutir à la forme sphérique (Figure 1.14.a) [61, 62]. Selon eux, la présence d'impuretés telles que le soufre ou l'oxygène dans la fonte perturberait cette croissance circonférentielle, le rôle des éléments sphéroïdisants tels que le magnésium serait de fixer ces impuretés.

D'autres mécanismes de croissance du graphite sphéroïdal ont également été proposés en se basant sur une croissance majoritaire dans les directions prismatiques. Double et Hellawell [27] considèrent que lors de la solidification des alliages métalliques le graphite commence à cristalliser sous la forme d'une monocouche de graphène. Les nodules se formeraient alors par addition de couches supplémentaires dont l'agencement permettrait la formation des sphères. La croissance se poursuivrait par extension latérale des différentes marches initiées à la surface du graphite par des maclages (Figure 1.14.b) [27].

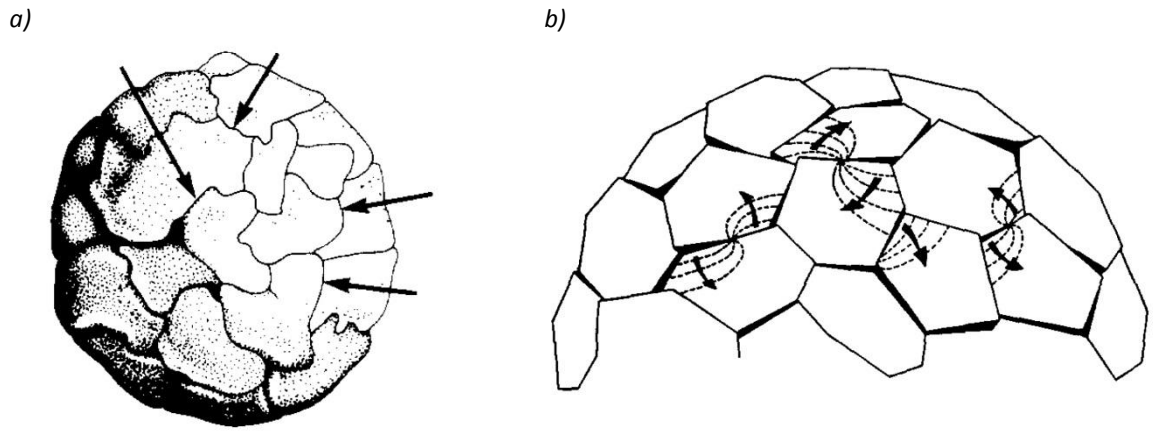


Figure 1.14. *Représentation schématique de la croissance circonférentielle des nodules de graphite selon Gruzleski [62] (a) et de la croissance par extension de marches selon Double et Hellawell [27] (b).*

En s'intéressant à la formation du graphite explosé dans les fontes hyper-eutectiques, Ghergu et al. [9] proposent un mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal qui se ferait par une germination continue de blocs de graphite sur les plans de base et leur croissance dans les directions prismatiques (Figure 1.15). Le piégeage du soufre et de l'oxygène par des ajouts de magnésium ou de cérium rendrait possible la germination importante sur les plans de base [9].

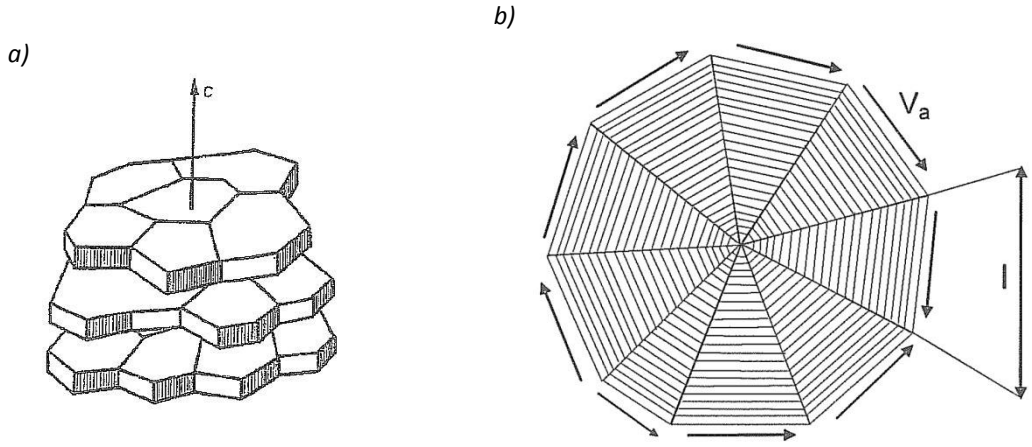
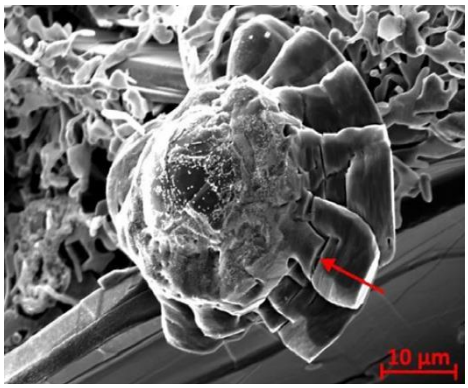


Figure 1.15. *Représentation schématique de la structure des blocs de graphite au sein d'un secteur d'après Mitsche et al. (a) [63] et de la section diamétrale d'un nodule en croissance d'après Ghergu et al (b) [9].*

Lors de leurs travaux portant sur le graphite dans des alliages Ni-C synthétiques, Amini et Abbaschian [57] ont également observé des nodules de graphite. Ils ont réalisé des observations MEB après dissolution acide de la matrice et observent différentes morphologies qu'ils attribuent aux différentes étapes de croissance du graphite. Ils présentent notamment la micrographie d'un nodule sur lequel des "piliers" de graphite sont visibles (Figure 1.16.a) et ils établissent un mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal en trois étapes (Figure 1.16.b) [57]. Celle-ci commencerait par un développement isotrope du graphite suivi d'une étape de croissance circonférentielle assimilable à celle développée par Sadocha et Gruzleski [61]. Au-delà d'un certain diamètre, des "piliers" de graphite apparaitraient à la surface.

a)



b)

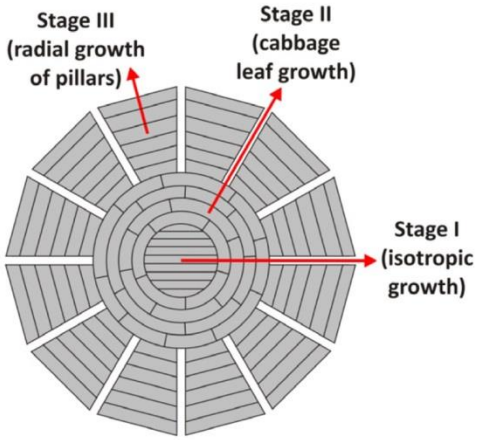


Figure 1.16. *Observation MEB de graphite après dissolution acide de la matrice (a) et mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal en trois étapes (b) d'après Amini et Abbaschian [57].*

Récemment, Stefanescu et al. [64] ont réalisé des observations MEB après dissolution acide de la matrice sur des fontes de composition industrielle ayant des concentrations en magnésium et titane variables. L'objectif était d'observer la morphologie et la surface des différentes formes de graphite (des lamelles grossières ou interdendritiques jusqu'à un mélange de graphite compact et sphéroïdal). Les auteurs s'appuient sur les travaux de Saratovkin portant sur la croissance de plaquettes hexagonales d'iodure de cadmium (CdI_2) [65] et reprennent le concept de croissance en *dendrites feuilletées* (foliated dendrites) qu'ils appliquent au graphite (Figure 1.17). Selon eux, toutes les formes de graphite sont composées de plaquettes hexagonales et facettées de graphite allongées dans la direction ***a*** qui sont les briques élémentaires des amas observés. L'épaississement des structures de graphite se ferait par germination de nouvelles plaquettes sur le bord des précédentes, des dislocations vis seraient à l'origine de branchement et l'allongement des structures se ferait dans les directions prismatiques. Ainsi, les différences de formes du graphite seraient dues à un empilement selon la direction ***c*** beaucoup plus important dans le cas des formes de graphite compact ou sphéroïdal que dans le cas des lamelles. Dans le cas des nodules, les auteurs observent de

nombreuses cavités entre les plaquettes qu'ils assimilent à la présence d'austénite dissoute lors de la préparation. Ils interprètent cette porosité des nodules comme une preuve de la croissance des secteurs de graphite selon ces dendrites en feuillets.

a) *b)*

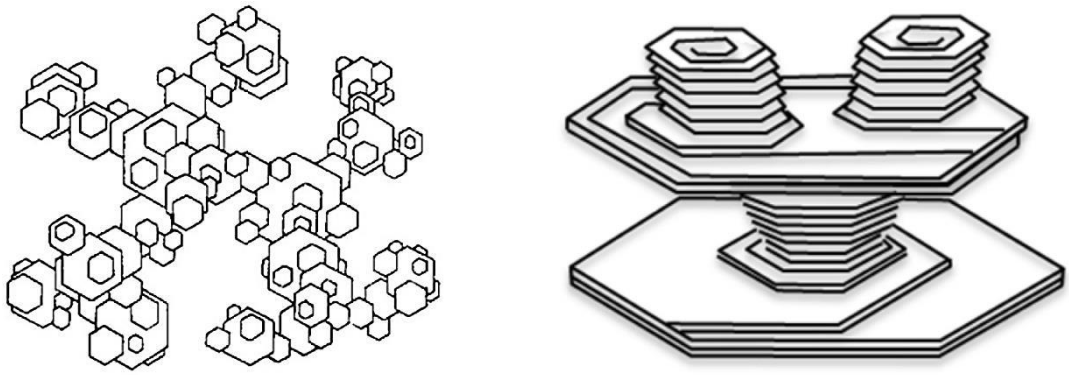


Figure 1.17. *Représentation schématique de la croissance en dendrites feuilletées d'après Saratovkin [64]. Vue de dessus (a) [65] et en perspective (b) [64].*

Les observations en microscopie électronique en transmission fournissent des informations précieuses afin d'étayer les différents mécanismes de croissance proposés. Ainsi, Theuwissen et al. [43, 66, 67] et Li et al. [68] confirment la présence de "blocs élémentaires" dans les nodules de graphite, blocs qui sont allongés selon les directions prismatiques et d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm. De plus, en étudiant une lame MET prélevée au centre d'un nodule, Theuwissen et al. mettent en avant la présence des secteurs dès les premiers instants de la croissance du graphite (sur le germe) et observent des désorientations allant jusqu'à une dizaine de degrés au sein même des secteurs selon la direction radiale [66, 67]. Ils s'appuient alors sur ces défauts d'orientations pour réfuter l'hypothèse d'une croissance des secteurs de graphite selon des dislocations vis telle que formulée précédemment par Double et Hellawell [58] (Figure 1.13.a).

Qing et al. ont publié récemment des observations MEB et MET sur des nodules prélevés à différents stades de croissance [69]. Pour les premiers instants de formation du graphite, ils reportent une surface lisse des nodules et une orientation du graphite qui change de manière progressive grâce à des défauts d'empilements qui permettraient la courbure du graphite et l'obtention d'une forme sphérique. Sur des nodules de taille plus importante, ils observent une structure colonnaire présentant des changements brusques d'orientation entre colonnes adjacentes. De manière semblable à Amini et Abbaschian [57], Qing et al. proposent un mécanisme de croissance en deux étapes selon lequel la croissance se ferait d'abord de façon circonférentielle puis colonnaire (Figure 1.18) [69]. Il est intéressant de noter que les auteurs observent également du graphite avec une structure rhomboédrique au sein des nodules qu'ils expliquent par la présence de dislocations et de défauts d'empilement [69].

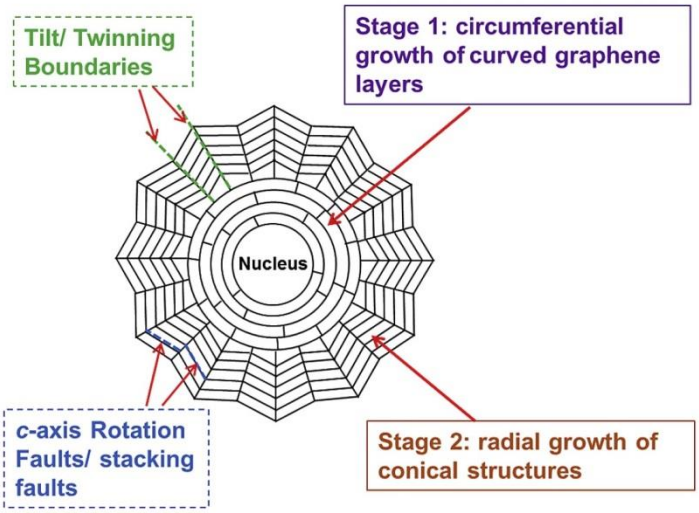


Figure 1.18. *Représentation schématique de la croissance du graphite sphéroïdal en deux étapes d'après Qing et al. [69].*

Pour conclure ce point, il est important de noter que tous les mécanismes développés précédemment concernent la croissance à la solidification. Dans le cadre de cette étude, il sera intéressant de discuter de la formation du graphite en phase solide par décomposition de la cémentite, avec pour objectif de préciser si celle-ci s'opère selon les mêmes mécanismes.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre détaille les procédés employés lors la préparation des échantillons. La nature et la composition chimique des différentes pièces étudiées sont également reportées. Enfin, les méthodes de caractérisation et de préparation utilisées au cours de l'étude sont décrites.

I. Elaboration des échantillons

Plusieurs coulées ont été réalisées afin de préparer les divers échantillons. Pour chacune d'entre elles, 250 kg de fonte de base sont fondus dans un four à induction. Trois compositions de fonte de base ont été utilisées et sont détaillées par la suite. Une correction du silicium est effectuée directement en four à l'aide d'un ferro-silico alliage (FeSi75), l'objectif étant de viser une teneur en silicium finale sur pièce de 2 % massiques. Le mélange est porté à 1500 °C puis versé dans une poche de transfert d'une capacité de 30 kg. Le traitement magnésium est effectué en poche selon le procédé sandwich : le ferro-silico alliage FeSiMg est déposé en fond de poche et recouvert de plaques de fer avant le versement de la fonte. Des traitements de la fonte aux terres rares ont été réalisés selon la même procédure en utilisant également un ferro-silico alliage FeSiCeLa. En ce qui concerne les autres ajouts d'éléments, le titane a parfois été ajouté directement en four mais tous les autres éléments utilisés (aluminium, étain, antimoine, bismuth, plomb) ont été ajoutés en poche en déposant les granules en fond de poche avant le versement de la fonte. Tous ces éléments ont été ajoutés sous forme de composés purs.

Une partie des pièces étudiées a été coulée dans des moules en sable afin de représenter des conditions de solidification classiquement rencontrées en fonderie et très largement reportées dans la littérature. Des moules d'une capacité de 2,5 kg ayant deux sections utiles de dimensions 18 x 14,5 x 180 mm^3 ont été utilisés (Figure 2.1-a). Un thermocouple a été inséré dans le premier moule afin d'enregistrer l'évolution de la température au cours de la solidification et du refroidissement (Figure 2.1-b). Dans ces conditions de coulée, le temps de solidification est d'environ 2 min et le refroidissement de la pièce jusqu'à 700 °C se fait en 45 minutes.

Les autres pièces étudiées ont été coulées selon le procédé de centrifugation De Lavaud. Une louche de fonte liquide est prélevée dans la poche de transfert pour être versée dans une cuillère mobile. Celle-ci permet ensuite de déposer la fonte liquide sur la surface intérieure d'une coquille en rotation (Figure 2.2). La coquille est refroidie directement après le dépôt de la fonte ce qui entraîne un temps de solidification très court (estimé à quelques secondes). Les pièces ainsi coulées ont un diamètre extérieur de 150 mm et une longueur de 220 mm pour une épaisseur visée de 3 mm.

Pour les deux types de moulage, une inoculation tardive est réalisée en déposant un inoculant commercial au fond des moules avant la coulée. La quantité déposée correspond à 0,2 % du poids final des pièces.

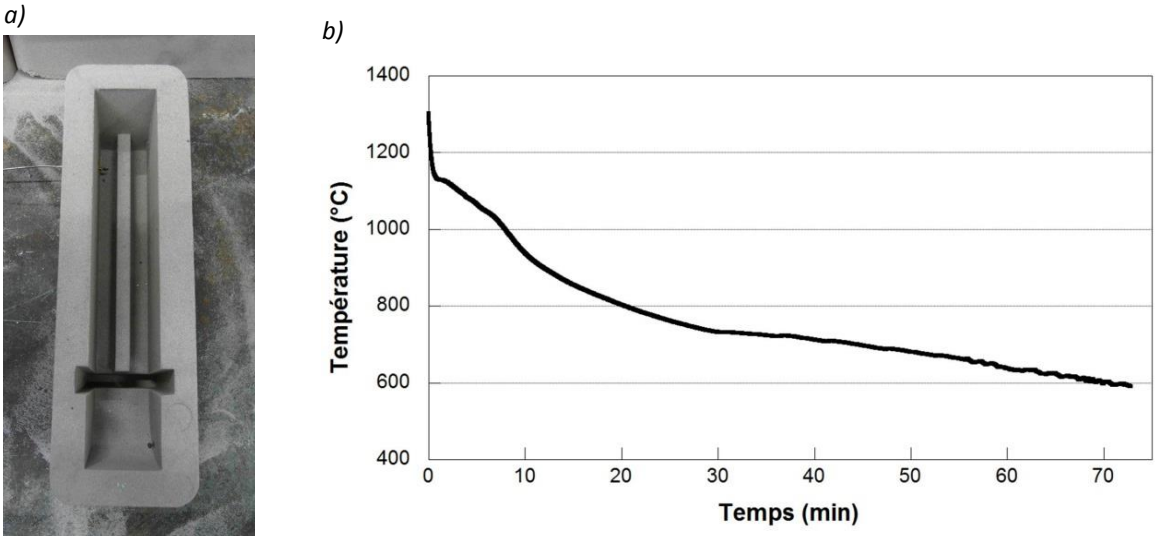


Figure 2.1. *Moule en sable utilisé pour la coulée de pièces de fonderie (a) et évolution de la température avec le temps lors de la solidification et du refroidissement des pièces correspondantes (b).*

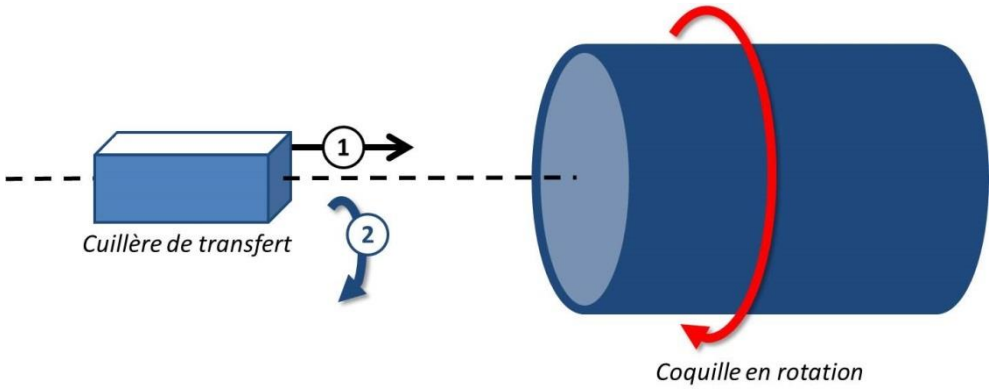


Figure 2.2. *Schéma de fonctionnement de l'appareillage utilisé pour la coulée des échantillons centrifugés. La cuillère mobile a d'abord un mouvement de translation afin de rentrer dans la coquille en rotation (1), elle peut ensuite tourner afin de déverser la fonte (2).*

Des découpes préalables ont été faites sur les pièces coulées afin de pouvoir ensuite prélever des échantillons. Pour les pièces moulées en sable, il s'agissait simplement de séparer les deux sections utiles de la masselotte. Dans le cas des pièces centrifugées, les découpes ont été faites selon la longueur des tuyaux afin d'obtenir des bandes. Certaines ont été utilisées telles quelles pour prélever des échantillons représentatifs de la microstructure brute de coulée. Les autres ont subi un traitement thermique de graphitisation à 950 °C pendant 20 min. Ce traitement a été réalisé sous atmosphère ambiante dans des fours à résistance Carbolite : les échantillons ont été introduits dans le four chaud et le refroidissement s'est fait dans le four coupé après le palier de graphitisation.

II. Compositions chimiques des échantillons

Les compositions chimiques globales des échantillons ont été quantifiées à l'aide de différentes méthodes. Les concentrations en carbone et soufre ont été mesurées par spectrométrie infrarouge après combustion sur les fontes de base. Le silicium et tous les autres éléments ont été quantifiés sur les pièces après minéralisation aux acides par, respectivement, une mesure gravimétrique et par spectrométrie de masse ICP (Inductively Coupled Plasma).

Les analyses ont été faites sur les deux fontes de base utilisées ainsi que sur les échantillons afin de quantifier les additions en éléments réalisées. En dehors des ajouts opérés (magnésium, terres rares ou éléments poisons), les concentrations des autres éléments ne varient pas entre les fontes de base et les pièces coulées. Le Tableau 2.1 rapporte les compositions des deux fontes de base, les références et les compositions des échantillons coulés sont détaillées en Annexe 1.

	% C	% Si	% S	% P	% Mn	% Cr	%Cu	% Ni	% Mo	% V	% Ti
CI_1	3,85	1,2	**0,014**	0,065	0,197	0,038	0,052	0,038	0,006	0,008	0,013
CI_2	3,81	0,98	**0,003**	0,060	0,094	0,023	0,024	0,029	0,004	0,008	0,010

Tableau 2.1. *Composition chimique des deux fontes de base utilisées pour la préparation des échantillons (concentrations en pourcentages massiques).*

III. Analyses métallographiques

III.1. Préparation des échantillons – observations au microscope optique

Afin de réaliser des observations métallographiques sur les échantillons, ceux-ci ont subi une préparation classique en commençant par une découpe à l'aide d'une micro-tronçonneuse suivie d'un enrobage à chaud dans une résine en bakélite. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite polis à l'aide de papiers abrasifs de carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 8 µm. Un polissage de finition est ensuite réalisé en utilisant des disques tissés et des suspensions diamantées de grade 3 et 1 µm. Entre chaque étape, les échantillons sont rincés à l'éthanol et séchés.

Les observations au microscope optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope Nikon Eclipse MA200 équipé de cinq objectifs permettant des grandissements allant de x5 à x100. Un ordinateur équipé du logiciel d'acquisition Nikon NIS-Elements D est couplé au microscope afin de pouvoir enregistrer des images.

Afin de quantifier le pourcentage de graphite sphéroïdal de certains échantillons une analyse quantitative d'image a été réalisée à l'aide d'un microscope optique Leica DM RXA2 équipé d'une caméra et couplé au logiciel d'analyse Leica Qwin. L'analyse est faite selon la norme NF-EN-ISO 945 [4] sur une taille de champ de 650 x 490 μm^2. Pour étudier la dégénérescence du graphite et l'effet des éléments poisons, une échelle de forme du graphite a été établie à partir des échantillons concernés et sera présentée dans le chapitre en question (Chapitre 4).

III.2. Attaques chimiques

Pour révéler la nature de la matrice dans les échantillons, la solution d'attaque Nital est utilisée. Il s'agit d'une solution d'acide nitrique dilué dans de l'éthanol, la fraction volumique d'acide nitrique pouvant varier de 3 à 5 %. Les échantillons sont immergés pendant une dizaine de secondes puis rincés à l'éthanol et séchés. Cette solution dissout de manière préférentielle la ferrite ; la perlite est donc mise en avant grâce aux lattes de cémentite non attaquées. Les grains de ferrite sont également visibles car l'attaque se fait différemment selon leur orientation. Enfin, si la structure présente de la cémentite issue de la solidification, il est également possible de la distinguer car elle ne sera pas affectée par l'attaque.

Une solution d'acide nitrique à 22 % (25 mL d'HNO_3 à 65 % dans 50 mL d'eau distillée) a été utilisée afin de réaliser des attaques plus profondes pour observer la surface des particules de graphite. Les échantillons sont immergés quelques dizaines de secondes avant d'être trempés dans un grand volume d'eau pour neutraliser l'attaque. Ils sont enfin rincés à l'éthanol et séchés. Là encore cette solution attaque de manière préférentielle la ferrite mais du fait d'une concentration plus élevée le phénomène est exacerbé. En faisant varier le temps d'immersion des échantillons dans la solution il est possible de jouer sur la profondeur de matrice dissoute.

III.3. Observations en microscopie électronique à balayage

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un MEB LEO 435 VP muni d'un détecteur d'électrons secondaires permettant d'observer la morphologie des échantillons et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés permettant d'accéder notamment aux contrastes chimiques. Des analyses de composition chimique par EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) ont pu être faites grâce à un système d'analyse EDS PGT modèle IMIX. Le détecteur de photons X en germanium a une résolution de 115 eV. Les analyses EDS ont été réalisées à une tension d'accélération de 15 kV, certains pointés ont été doublés à 25 kV afin de confirmer la présence d'éléments tels que le zirconium ou le niobium.

IV. Analyses chimiques locales

IV.1. Analyses à la microsonde de Castaing

En comparaison des analyses MEB-EDS, l'analyse du signal en WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) permet d'atteindre des limites de détection plus faibles. L'équipement qui a été utilisé est une microsonde CAMECA SXFive FE localisée au centre de microcaractérisation Raymond Castaing de Toulouse. Les acquisitions ont été faites à une tension d'accélération de 10 kV et un courant de sonde de 50 nA. Dans ces conditions, des simulations Monte-Carlo ont permis d'estimer le diamètre de la poire d'interaction dans le graphite à environ 1,5 µm.

Pour tous les éléments traces quantifiés, un comptage est effectué à la longueur d'onde correspondant au pic de transition choisi, le bruit de fond est mesuré de chaque côté du pic. Les temps de comptage des pics et les transitions analysées figurent dans le Tableau 2.2. Pour le fer et le silicium, le bruit de fond n'est mesuré que d'un côté du pic, il est ensuite quantifié en traçant une droite de pente définie (cette valeur dépendra notamment de la position du pic sur le spectre). Pour tous les éléments analysés, le temps d'acquisition pour le bruit de fond a été fixé à la moitié du temps de comptage des pics.

Lors de cette étude, le fer a toujours été quantifié et la teneur en carbone calculée par différence. Ainsi les corrections appliquées sont réalisées de la même manière dans la matrice et dans le graphite. Le seul problème pouvant apparaître correspond aux pointés réalisés sur l'interface graphite/matrice car lors des calculs et des corrections faites par le logiciel un volume uniforme est considéré pour la poire d'interaction. Or, du fait de la grande différence de densité entre la matrice de fer et le graphite, les dimensions de cette poire varient fortement d'une phase à l'autre. Les pointés acquis sur l'interface seront donc à considérer avec précaution.

Enfin, pour chaque mesure et pour tous les éléments analysés, le logiciel de calcul indique la limite de détection ainsi que l'écart type associé à la mesure. Les limites de détection moyennes dans la matrice fer et dans le graphite sont reportées dans le Tableau 2.2. Les écarts types sur les mesures estimés par le logiciel sont similaires aux valeurs de limite de détection moyenne.

Elément analysé	Transition étudiée	Temps d'acquisition pic (s)	LD moyenne matrice fer	LD moyenne graphite
Mg	Kα	40	0,011	0,006
S	Kα	40	0,011	0,007
Ti	Kα	40	0,019	0,013
Al	Kα	40	0,011	0,006
Sn	Lα	80	0,040	0,023
Si	Kα	10	0,029	0,019
Fe	Kα	40	-	-

Tableau 2.2. *Transition étudiée, temps d'acquisition des pics et limites de détection (LD) en pourcentages massiques pour les différents éléments quantifiés lors des mesures microsonde.*

IV.2. Analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)

L'analyse SIMS est une analyse de surface dont le principe est de bombarder un échantillon avec un faisceau d'ions incident afin d'ioniser les atomes de la surface étudiée. Ces ions secondaires issus de l'échantillon sont collectés et analysés par spectrométrie de masse. Au cours de cette étude, deux équipements ont été utilisés : un SIMS CAMECA IMS 7-f localisé à l'Institut Jean Lamour de Nancy et un SIMS CAMECA IMS 4FE6 localisé au centre de microcaractérisation Raymond Castaing de Toulouse. Les différents paramétrages utilisés en fonction des appareils sont détaillés dans le Tableau 2.3. Les acquisitions se font sous forme de cartographies et des profils de concentrations peuvent ensuite être tracés à partir des données acquises.

Le fer et le carbone ont été analysés pour servir de repère afin de localiser les particules de graphite. Le silicium a aussi été mesuré du fait de sa forte teneur dans la fonte. Enfin, les autres éléments analysés sont ceux susceptibles de modifier la forme du graphite.

Les analyses SIMS peuvent être complémentaires des mesures microsonde car le volume étudié est beaucoup plus faible et le résultat obtenu est donc d'autant plus représentatif de la surface de l'échantillon. En revanche, les mesures faites en SIMS ne sont pas quantitatives et la résolution latérale s'est avérée beaucoup plus faible : un exemple visible sur les profils tracés au cours de cette étude est l'interface graphite/matrice qui apparaît sur plusieurs microns.

Equipement	SIMS CAMECA IMS 7-f		SIMS CAMECA IMS 4FE6	
Faisceau primaire	O^{2+}		O^{2+}	
Tension	15 kV		10 kV	
Courant	130 pA		5 pA pour Fe, Mg, Ti 20 pA pour C, Al, Sn	
Taille des surfaces analysées	De 15x15 µm^2 à 50x50 µm^2		50x50 µm^2	
Résolution d'image	256x256 pixels^2		256x256 pixels^2	
Isotopes mesurés et temps de comptage associés (s)	*Pour chaque élément une vingtaine de cycles d'acquisition a été réalisée*		*Un seul cycle d'acquisition est fait par élément*	
	12 C	1	12 C	70
	24 Mg	5	24 Mg	70
	27 Al	1	27 Al	70
	29 Si	1	48 Ti	70
	32 S	5	56 Fe	70
	48 Ti	5	120 Sn	70
	54 Fe	1		
	120 Sn	5		
	121 Sb	5		

Tableau 2.3. *Détail des paramètres définis pour les deux équipements utilisés pour réaliser les analyses SIMS.*

3. Traitement de sphéroïdisation de la fonte

A l'échelle industrielle, l'obtention du graphite sous forme sphéroïdale se fait par un ajout de magnésium dans le bain de fonte avant la coulée, mais d'autres éléments tels que le cérium sont susceptibles de le remplacer. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'action de ces deux éléments en vue d'obtenir du graphite sphéroïdal lors de la coulée selon le procédé De Lavaud.

En raison de la particularité de ce procédé, la première étape consiste à rappeler l'influence des conditions de coulée sur le traitement magnésium classique de la fonte. L'impact de la teneur en soufre et de l'inoculation sont également étudiés car il s'agit de deux paramètres critiques dans le processus de sphéroïdisation du graphite. Par la suite, des traitements de la fonte aux terres rares sont reportés et comparés aux ajouts de magnésium en tenant compte de l'influence de la teneur en soufre. Enfin, le dernier objectif de ce chapitre est d'apporter des éléments permettant de mieux comprendre les mécanismes d'action du magnésium et du cérium pour favoriser la croissance sphéroïdale du graphite. Parmi eux figurent des analyses chimiques locales de la distribution en magnésium et des estimations de la quantité d'élément nécessaire pour bloquer la croissance du graphite sphéroïdal par adsorption à sa surface.

I. Traitement de la fonte au magnésium

I.1. Influence du procédé de centrifugation

Afin de mettre en avant l'influence du procédé de centrifugation De Lavaud sur la sphéroïdisation du graphite, des échantillons ont été coulés dans des moules en sable de manière "classique" pour être comparés à des échantillons centrifugés de faible épaisseur. La Figure 3.1 illustre les microstructures observées pour les différentes conditions de coulée de l'alliage de référence. Comme attendu, le graphite est sphéroïdal dans tous les cas avec cependant des dimensions très différentes. Les échantillons moulés en sable présentent une structure type de fonte à graphite sphéroïdal avec une matrice ferrito-perlitique. Dans les échantillons centrifugés, la densité de nodules est décuplée par les conditions de coulée et la structure est truitée avant le traitement thermique.

La Figure 3.2 détaille l'évolution de la microstructure dans l'épaisseur des pièces centrifugées à l'état brut de coulée. Un gradient de vitesse de solidification apparaît dans l'épaisseur des pièces car le côté extérieur du tuyau, en contact direct avec la coquille, est refroidi de manière beaucoup plus importante. La quantité de cémentite diminue du bord extérieur au bord intérieur, la taille des nodules augmente légèrement et leur nombre diminue. Après traitement thermique, toute la cémentite est dissoute et, du fait d'un refroidissement contrôlé, la matrice est entièrement ferritique

(Figure 3.1.c). Du fait du gradient de vitesse de refroidissement dans l'épaisseur, le côté intérieur des tuyaux est la zone où le risque de dégénérescence du graphite est le plus élevé ; les analyses et mesures à venir ont donc été faites dans cette zone.

Ces premières observations ne font que rappeler des caractéristiques déjà connues du procédé de centrifugation [70], mais il est tout de même intéressant de relever que la majeure partie de la croissance du graphite s'effectue pendant le traitement thermique. Aussi, un des objectifs sera de s'attacher à comprendre les similitudes et les différences entre cette croissance en phase solide par décomposition de la cémentite et la croissance du graphite à la solidification.

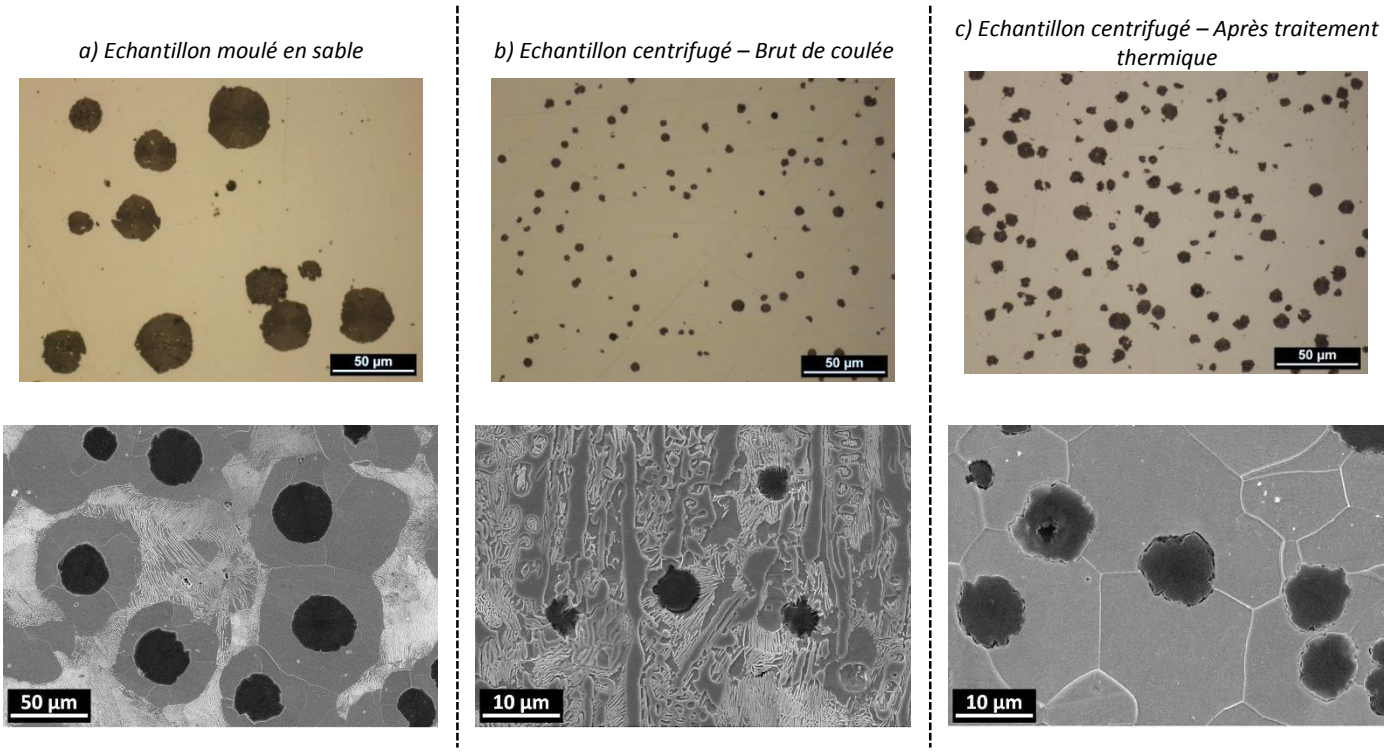


Figure 3.1. *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage après attaque Nital 5% des échantillons références coulés en sable (a) et centrifugés, avant (b) et après traitement thermique (c).*

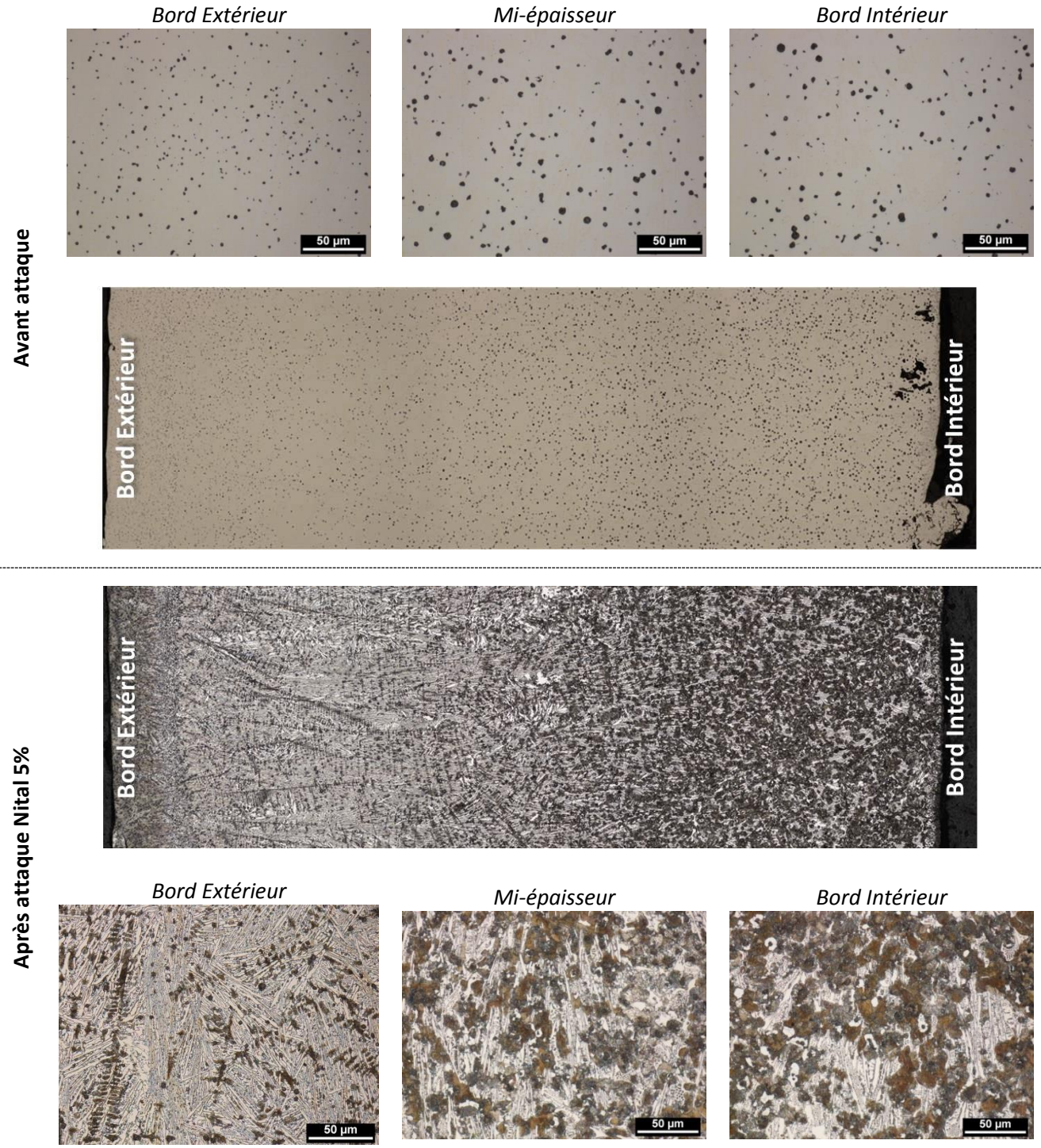


Figure 3.2. *Observations au microscope optique de l'échantillon centrifugé de référence à l'état brut de coulée (échantillon Centrif_Ref). Observations avant et après attaque chimique le long de l'épaisseur des pièces (3 mm).*

I.2. Influence de la teneur en soufre

Une des actions des éléments dits sphéroïdisants tels que le magnésium est de fixer le soufre car celui-ci sera toujours présent dans la fonte à plus ou moins forte teneur (selon les matières premières utilisées et la réalisation ou non d'une étape de désulfuration préalable au traitement magnésium). La quantité de magnésium nécessaire pour assurer la sphéroïdisation du graphite est donc fonction de la teneur en soufre du mélange. Le graphe de la Figure 3.3.a présente l'évolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la concentration résiduelle en magnésium. Ces valeurs sont issues d'une analyse d'image automatisée et normalisée des échantillons polis pour laquelle la désignation de forme VI correspond au graphite sphéroïdal [4]. Ces essais concernent les pièces centrifugées et ont été réalisés pour deux teneurs en soufre différentes (0,003 et 0,014 wt.%). Dans le cas de la fonte ayant la teneur en soufre la plus élevée, une transition nette de forme du graphite apparaît entre 0,010 et 0,013 % massiques de magnésium à partir de laquelle le graphite est sphéroïdal. En dessous de ces valeurs, le graphite apparaît sous la forme de lamelles très fines communément appelées graphite de surfusion (Figure 3.4). Pour la seconde fonte, la concentration en soufre est tellement basse (0,003 wt.%) que le graphite apparaît sphéroïdal pour toutes les teneurs en magnésium résiduelles atteintes.

Le graphe de la Figure 3.3.b montre les formes de graphite observées en fonction des teneurs résiduelles en magnésium et en soufre. La droite en pointillés représente l'équilibre stœchiométrique correspondant à la formation de sulfure de magnésium MgS. Ce composé semble être celui majoritairement formé entre les deux éléments car la transition de forme de graphite apparaît dès que la concentration en magnésium est assez élevée pour piéger tout le soufre sous forme de sulfure de magnésium MgS. Ces composés peuvent servir de site de germination pour le graphite comme en témoignent des analyses MEB-EDS faites au centre des nodules de l'échantillon centrifugé de référence (Centrif_Ref). Sur une quinzaine de germes analysés, tous contenaient du magnésium et du soufre, preuve de la réaction de ces éléments et du pouvoir de germination des sulfures MgS (Figure 3.5).

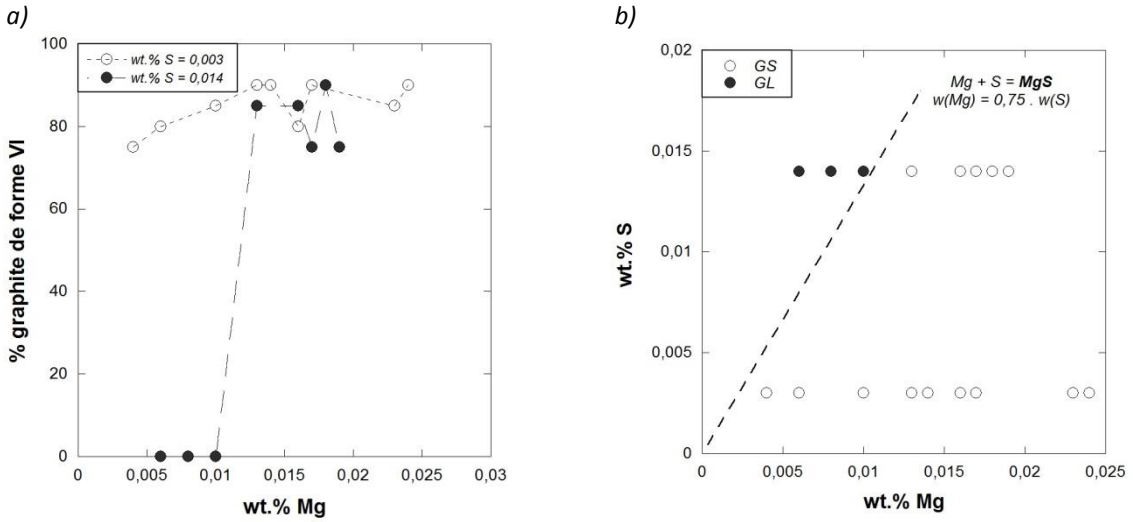


Figure 3.3. *Evolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur en magnésium (a) et formes du graphite observées en fonction des teneurs en soufre et magnésium (b). Toutes les concentrations sont exprimées en pourcentages massiques et ont été mesurées sur pièces.*

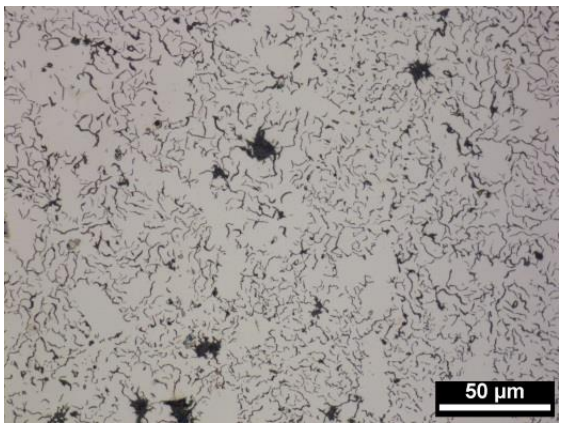


Figure 3.4. *Observation au Microscope Optique d'un échantillon centrifugé sous-traité en magnésium (%S = 0,014 - %Mg = 0,008) – échantillon S_Mg_1).*

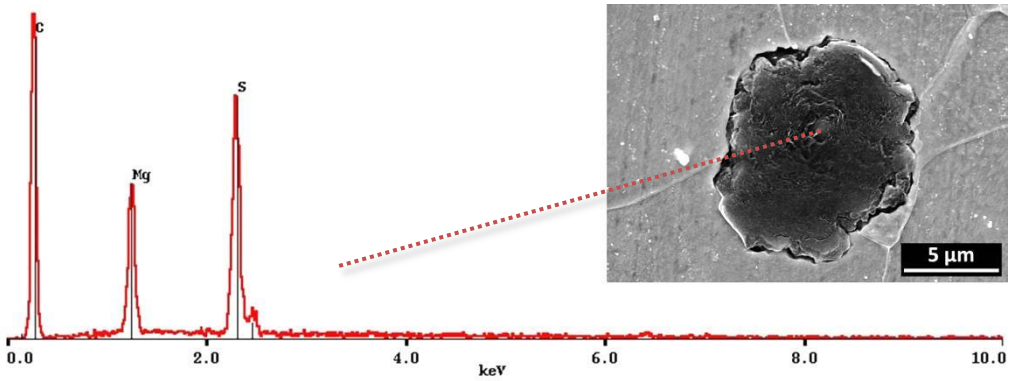


Figure 3.5. *Observation MEB d'un nodule de graphite et spectre EDS correspondant à une analyse faite au niveau du germe (échantillon Centrif_Ref).*

I.3. Influence de l'inoculation – Action du magnésium pendant la graphitisation

Des échantillons centrifugés ont également été coulés sans inoculation avec pour objectif d'obtenir une microstructure à l'état brut de coulée entièrement blanche. Il est ainsi possible de s'intéresser spécifiquement à la croissance du graphite en phase solide et à l'action du magnésium pendant la graphitisation.

I.3.1. Microstructure à l'état brut de coulée

La Figure 3.6 illustre la microstructure observée dans l'échantillon coulé sans inoculation et présentant la plus faible teneur en magnésium (wt% Mg = 0,009 – échantillon Non_ino_1). Comme attendu, la solidification s'est déroulée presque entièrement dans le système métastable, seules quelques fines formes lamellaires de graphite sont observées au bord intérieur où la vitesse de solidification est la plus faible. Dans le reste de l'épaisseur, tout le carbone est sous forme de cémentite. Il est d'ailleurs possible de distinguer ces carbures avant attaque chimique (après un simple polissage) du fait de leur dureté élevée. Deux autres échantillons ont été coulés sans inoculation avec des teneurs en magnésium plus élevées (wt% Mg = 0,013 et 0,024 – échantillons Non_ino_2 et 3) : à l'état brut de coulée ils présentent également une microstructure entièrement blanche.

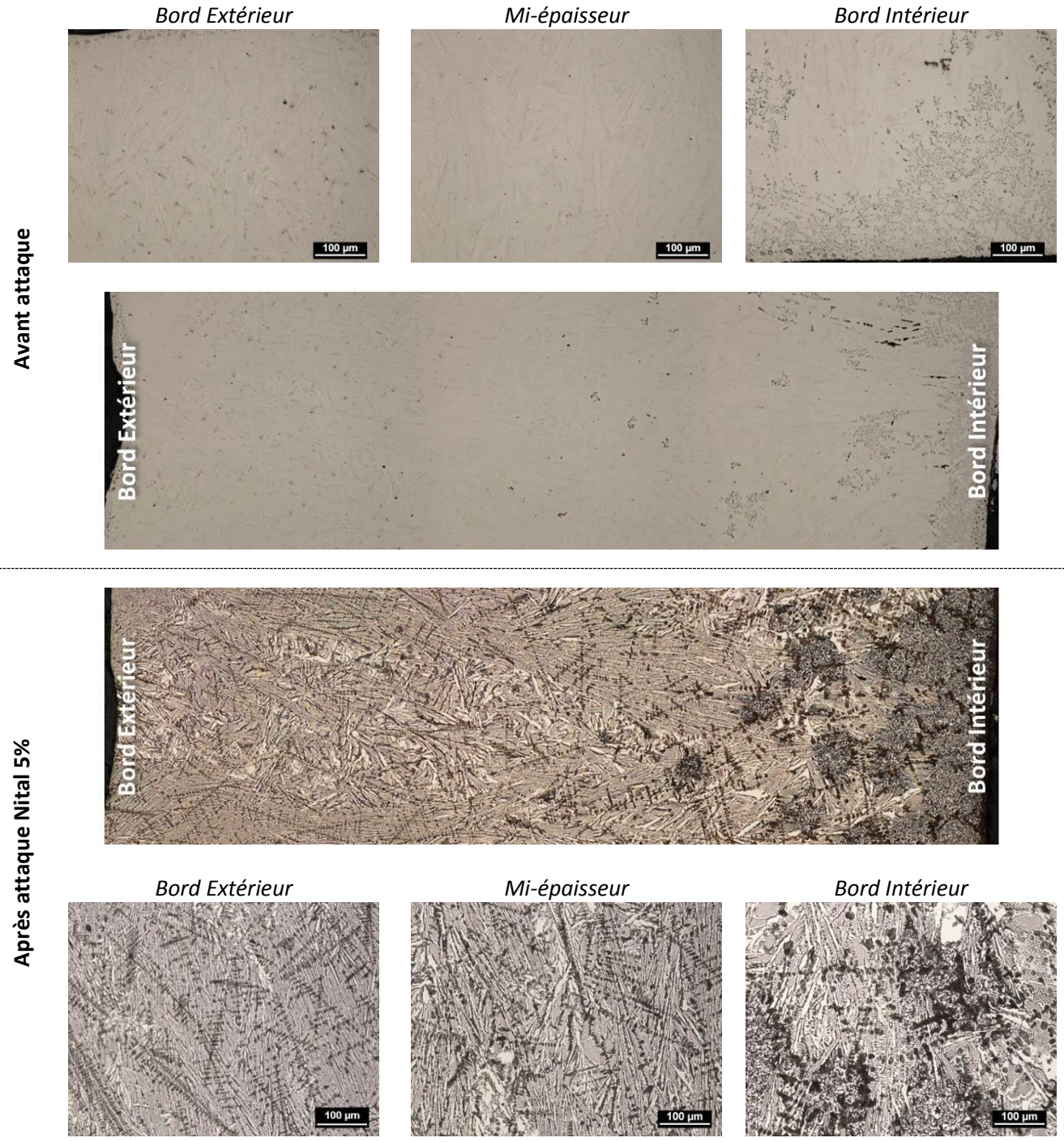


Figure 3.6. *Observations au microscope optique d'un échantillon coulé sans inoculation après traitement magnésium (%Mg = 0.009 - échantillon Non_ino_1). Observations avant et après attaque le long de l'épaisseur de la pièce (3 mm).*

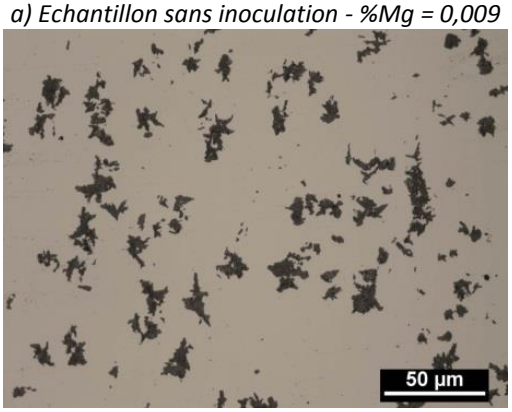
I.3.2. Microstructure après traitement thermique

Les échantillons coulés sans inoculation ont été traités thermiquement de manière classique à 950°C pendant 20 min. La Figure 3.7 illustre les microstructures observées en fonction de la teneur résiduelle en magnésium (pour comparaison, une micrographie de l'échantillon référence inoculé est ajoutée). Pour la plus faible teneur en magnésium (0,009 wt.%), les particules de graphite présentent une forme très dégénérée mais qui reste plus ou moins "compacte". Ces amas semblent très ramifiés et une attaque profonde de la matrice le confirme (Figure 3.9) : des particules qui paraissent disjointes au microscope optique en coupe sont en réalité interconnectées. Les amas sont composés de nombreux blocs de graphite au sein desquels des branchements sont visibles. Pour les teneurs en magnésium plus élevées, les particules de graphite sont de plus en plus compactes et des nodules présentant une structure interne composée de secteurs sont observés pour une concentration en magnésium de 0,024 wt.%. Ces échantillons sont assimilables au cas des fontes malléables et il est possible de vérifier ici que le magnésium favorise la sphéroïdisation pendant la croissance du graphite à l'état solide. On note également que, pour que le graphite soit sphéroïdal, la quantité de magnésium à introduire est bien plus élevée que dans le cas des tuyaux inoculés.

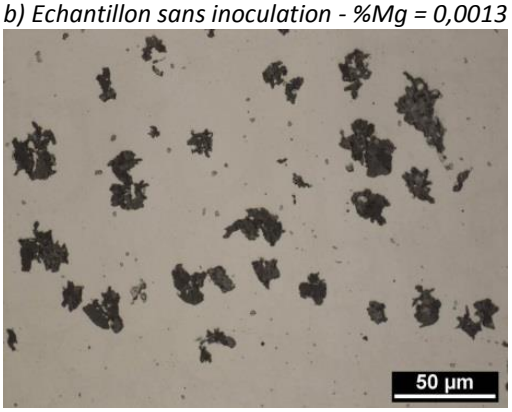
Le graphe de la Figure 3.8 présente l'évolution de la densité de particules de graphite pour les échantillons coulés sans inoculation ayant les teneurs en magnésium extrêmes (0,009 et 0,024 %). L'échantillon de référence inoculé est aussi reporté pour comparaison. Concernant l'échantillon sans inoculation à bas magnésium, la densité de particules a été mesurée après attaque profonde pour tenir compte de l'"interconnexion" entre les amas observés en coupe. Les mesures confirment les observations possibles à partir des micrographies : dans le cas des échantillons non inoculés, la densité de particule est beaucoup plus faible que pour l'échantillon référence mais elle augmente avec la teneur en magnésium. Ceci peut aisément s'expliquer par le fait que les composés de magnésium (sulfures et oxydes) servent de site de germination pour le graphite. A titre d'information, la densité de nodules anormalement élevée au bord extérieur de l'échantillon de référence découle du fait que les mesures ont dû être faites dans une zone de plaquage (une première couche fine de fonte solidifiée très rapidement).

Ces essais montrent que l'inoculation des alliages favorise la sphéroïdisation du graphite car la teneur en magnésium nécessaire diminue. L'augmentation du nombre de sites de germination suite à l'inoculation entraîne la formation de particules de graphite plus petites pour lesquelles il est possible de supposer que le risque de dégénérescence sera plus faible.

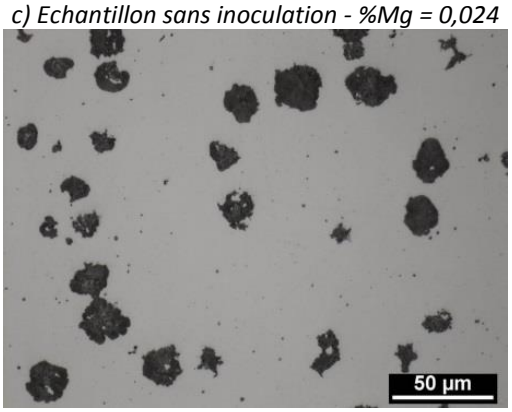
a) Echantillon sans inoculation - %Mg = 0,009



b) Echantillon sans inoculation - %Mg = 0,0013



c) Echantillon sans inoculation - %Mg = 0,024



d) Echantillon référence inoculé - %Mg = 0,010

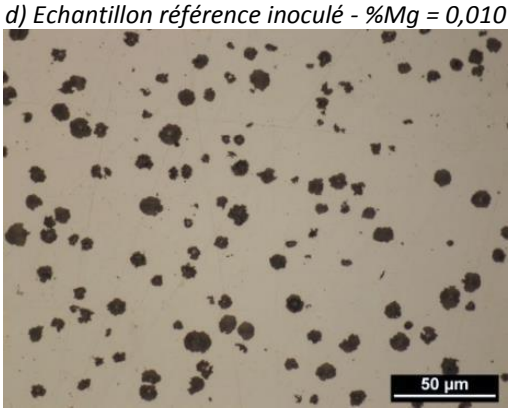


Figure 3.7. *Observations au microscope optique des différents échantillons centrifugés coulés sans inoculation (a, b, c) et de l'échantillon de référence inoculé (d). Observations après traitement thermique.*

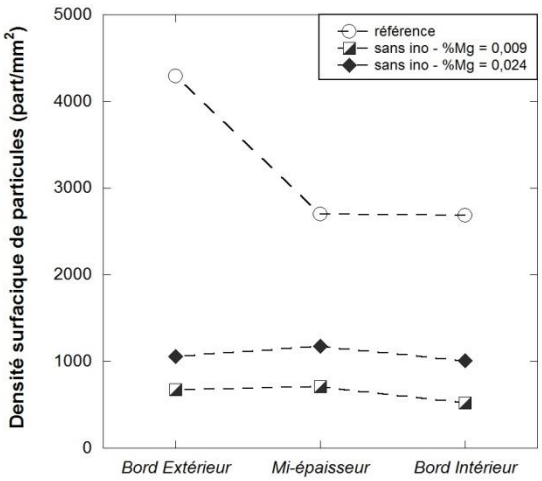


Figure 3.8. *Evolution de la densité de particules de graphite le long de l'épaisseur pour deux échantillons non-inoculés et l'échantillon de référence.*

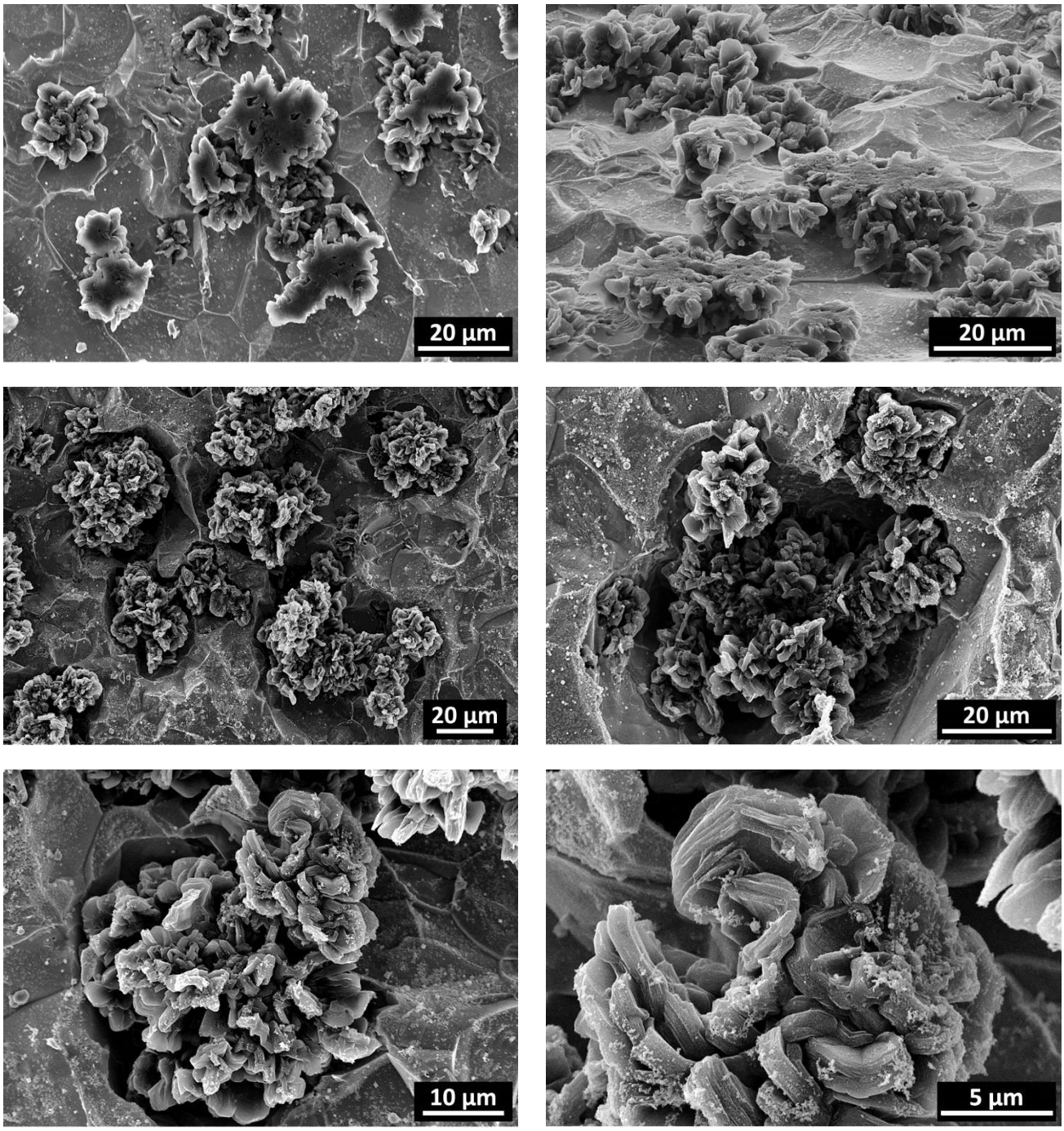


Figure 3.9. *Observations MEB de l'échantillon coulé sans inoculation avec un faible ajout de magnésium (%Mg = 0,009 – échantillon Non_ino_1). Observations après attaque profonde.*

II. Substitution du magnésium par des terres rares

II.1.Influence de la teneur en soufre

Comme dans le cas d'un traitement magnésium, une des actions des terres rares pour promouvoir la croissance sphéroïdale du graphite est de fixer le soufre et l'oxygène présents dans la fonte. Les premiers essais réalisés avaient pour objectif de déterminer la quantité de terres rares nécessaire pour obtenir une structure totalement GS en fonction de la teneur en soufre. Le graphe de la Figure 3.10.a présente l'évolution de la quantité de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur résiduelle en terres rares pour deux fontes ayant des taux de soufre différents. Comme attendu, plus la concentration en soufre est élevée et plus la quantité de terres rares à ajouter est importante. Dans le cas de la fonte à faible teneur en soufre (0,003 %), la transition de forme du graphite se situe entre 0,011 et 0,015 % de terres rares alors que pour une concentration en soufre de 0,014 % la transition apparaît aux alentours de 0,030 %.

Le graphe de la Figure 3.10.b représente les formes de graphite observées en fonction des teneurs finales en soufre et terres rares. Les lignes pointillées correspondant aux équilibres stœchiométriques de la formation de certains sulfures de terres rares ont été ajoutées. Comme dans le cas du magnésium, la transition de forme du graphite coïncide avec un ajout de terres rares assez important pour fixer tout le soufre sous forme de sulfures de cérium (ou lanthane). Dans le cas d'une faible teneur en soufre la formation de CeS (LaS) serait majoritaire tandis que pour une concentration plus élevée la formation de CeS_2 (LaS_2) semble plus probable.

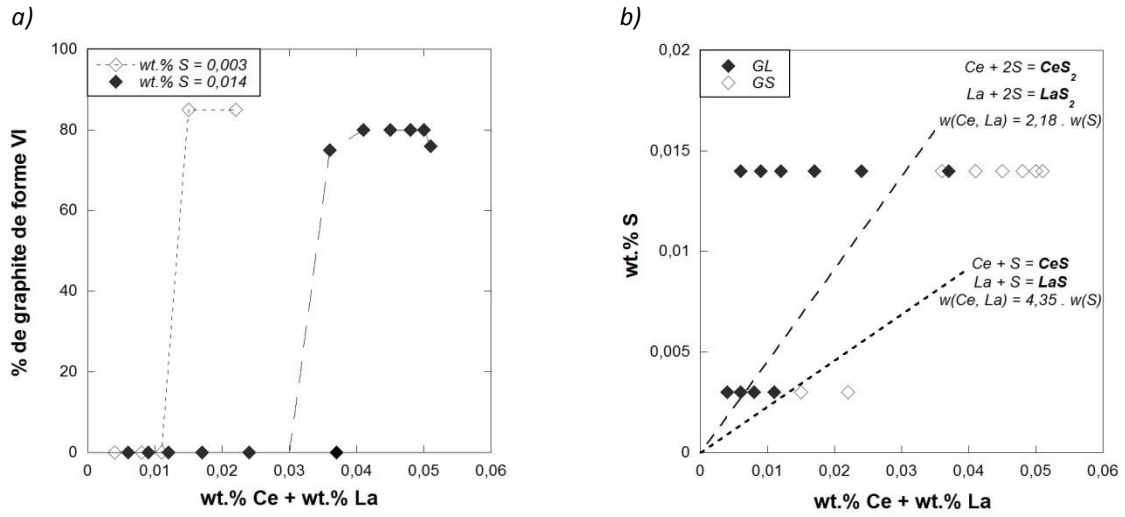


Figure 3.10. *Evolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur résiduelle en terres rares (a) et formes de graphite observées en fonction des teneurs résiduelles en soufre et terres rares (b).*

Le cérium et le lanthane permettent bien d'obtenir le graphite sous forme sphéroïdale mais un ajout de ces éléments en trop grande quantité peut nuire à la forme du graphite. La Figure 3.11 reprend l'évolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur en terres rares pour une gamme de concentration plus étendue. Une très nette baisse de la nodularité des échantillons est observée à partir d'une concentration en terres rares de 0,06 % qui traduit une dégénérescence de la forme du graphite telle qu'illustrée par la Figure 3.12. Ce risque en cas de surtraitement du métal en cérium a déjà été mentionné et existe peut-être également pour les ajouts de magnésium (de telles teneurs n'ont pas été atteintes lors des essais). Ces observations tendent à confirmer celles de Sun et Loper qui mentionnent une plus grande influence des terres rares que du magnésium sur l'apparition de graphite explosé [41].

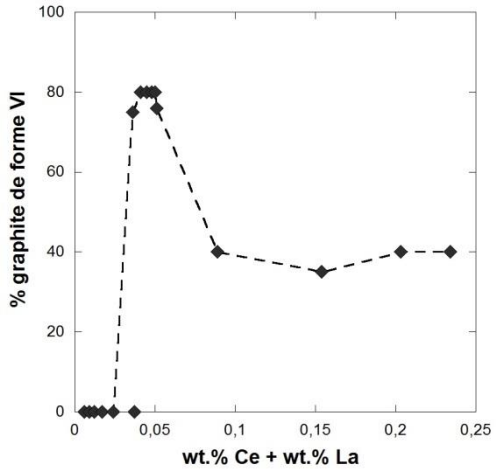


Figure 3.11. *Evolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur résiduelle en terres rares pour la fonte ayant une concentration en soufre de 0,014 % massiques.*

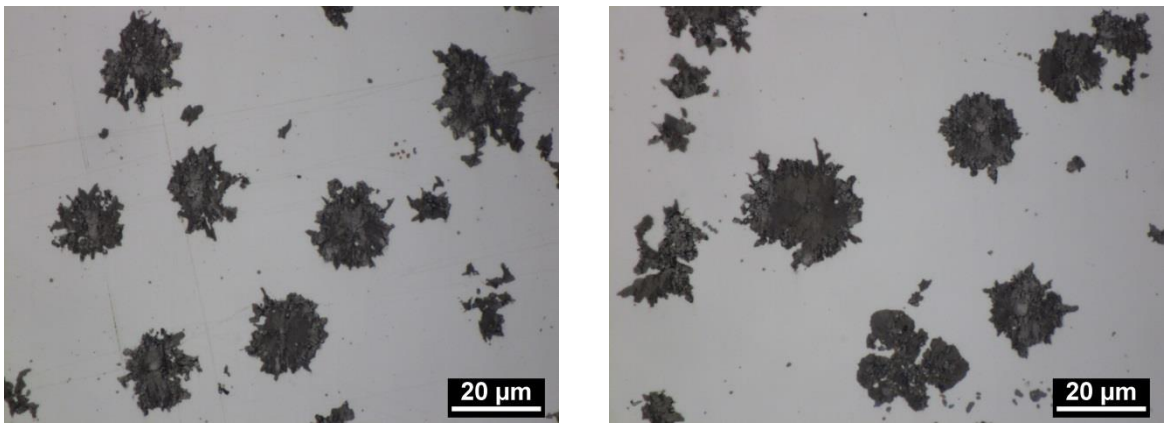


Figure 3.12. *Observations au microscope optique d'un échantillon sur-traité en terres rares (% S = 0,014 - %Ce + %La = 0,234 échantillon S_RE_16).*

II.2. Comparaison des traitements magnésium et terres rares

Suite aux différents essais de traitement de la fonte, il est possible de comparer l'efficacité du magnésium et des terres rares à promouvoir la croissance sphéroïdale du graphite. Les graphes de la Figure 3.13 reprennent l'évolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction des teneurs résiduelles en magnésium ou en terres rares.

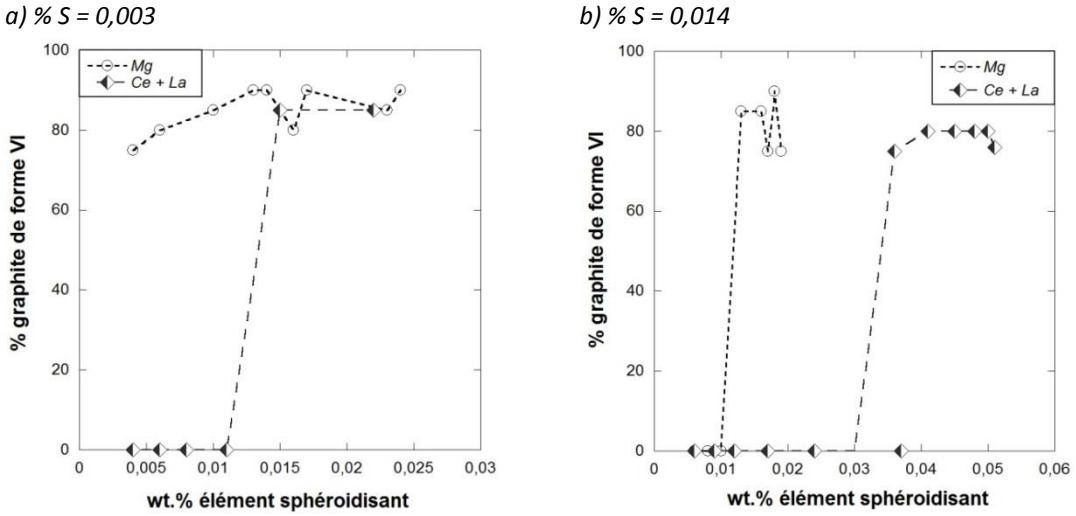


Figure 3.13. *Evolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur en élément sphéroïdisant (magnésium ou terres rares) pour deux concentrations en soufre différentes.*

Pour les deux concentrations en soufre utilisées, il est nécessaire d'atteindre une teneur massique plus élevée en terres rares qu'en magnésium afin d'obtenir la forme de graphite désirée. Cette première observation est intéressante mais avant d'en tirer des conclusions à plus grande échelle, il est important de garder à l'esprit la différence de concentrations des éléments actifs dans les produits utilisés pour le traitement (44 % pour le FeSiCeLa, 8 % pour le FeSiMg) et les différences de rendements (estimé à 60 % pour les terres rares et aux alentours de 20 % pour le magnésium). D'un point de vue pratique, les quantités d'élément à ajouter avant la coulée seront donc en général inférieures dans le cas d'un ajout de cérium.

Les expériences réalisées ont également permis de confirmer la diminution très importante de la quantité de crasses formées sur le bain liquide suite au traitement dans le cas d'une substitution du magnésium par les terres rares. En revanche, le risque de dégénérescence de la forme du graphite en cas de surtraitement apparaît beaucoup plus important lors de l'utilisation du cérium et peut donc être handicapant. De plus, ces essais n'ont été réalisés que pour des pièces centrifugées de 3 mm d'épaisseur, un cas où la grande vitesse de refroidissement est un avantage. Pour envisager une substitution complète du magnésium par du cérium il serait nécessaire de faire des essais dans les différentes conditions de coulées appropriées.

Des mesures de la teneur en soufre sur pièces ont été réalisées afin de quantifier la désulfuration induite par les deux traitements. Tous les échantillons analysés ont été préparés avec la même fonte de base (*CI_1* – w.% (S) = 0,014) mais ils présentent des teneurs en magnésium et terres rares différentes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.1 où la forme du graphite observé est également rappelée. Les teneurs en soufre mesurées sont identiques pour tous les échantillons et montrent que la quantité de soufre éliminé suite au traitement est relativement faible (environ 0,002 wt.%). Les sulfures formés par la réaction avec le magnésium ou les terres rares restent donc majoritairement en suspension dans la fonte. Dans le cas du magnésium, la stabilité de ces sulfures vis-à-vis des oxydes de magnésium peut être mise en question en raison de l'évanouissement observé de cet élément.

Référence	% Mg	% Ce + % La	% S	Forme du graphite
S_Mg 2	0,006	-	0,012	Lamellaire
S_Mg 4	0,013	-	0,012	Sphéroïdal
S_Mg 8	0,019	-	0,012	Sphéroïdal
S_RE 5	-	0,024	0,011	Lamellaire
S_RE 6	-	0,036	0,011	Sphéroïdal
S_RE 11	-	0,050	0,012	Sphéroïdal

Tableau 3.1. *Teneurs en magnésium, terres rares et soufre mesurées sur pièces et formes du graphite observées pour différents échantillons.*

II.3. Traitements couplés magnésium/terres rares

Sans aller jusqu'à une substitution totale du magnésium par des terres rares, il reste possible d'envisager une substitution partielle. Le cérium est déjà communément utilisé en complément au traitement magnésium afin de prévenir les effets d'une contamination de la fonte par des éléments poisons [54]. Des tuyaux ont ici été coulés afin d'étudier une possibilité de substitution partielle du magnésium. La démarche adoptée consistait à sous-traiter des échantillons en magnésium et combler le manque par un ajout de terres rares.

Le Tableau 3.2 présente les formes de graphite observées en fonction des différentes teneurs en soufre, magnésium, cérium et lanthane. Dans le cas de graphite sphéroïdal, le pourcentage de graphite de forme VI [4] mesuré au bord intérieur après traitement thermique est mentionné entre parenthèses.

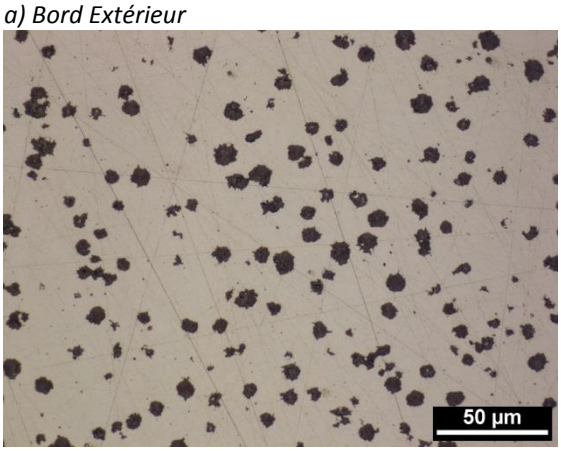
Réf.	%S	%Mg	%Ce + %La	Forme du graphite
Mg+RE_1	0,014	0,012	0,003	Sphéroïdal (90)
Mg+RE_2	0,014	0,012	0,003	Sphéroïdal (90)
Mg+RE_3	0,014	0,009	0,005	Transition à mi-épaisseur entre graphite sphéroïdal et compact
Mg+RE_4	0,014	0,008	0,005	Lamellaire
Mg+RE_5	0,014	0,003	0,006	Lamellaire
Mg+RE_6	0,014	0,003	0,006	Lamellaire
Mg+RE_7	0,003	0,004	0,004	Sphéroïdal (87)
Mg+RE_8	0,003	0,003	0,004	Sphéroïdal (85)

Tableau 3.2. *Formes du graphite observées en fonction des teneurs en soufre (mesuré sur la charge), magnésium et terres rares (pourcentages massiques).*

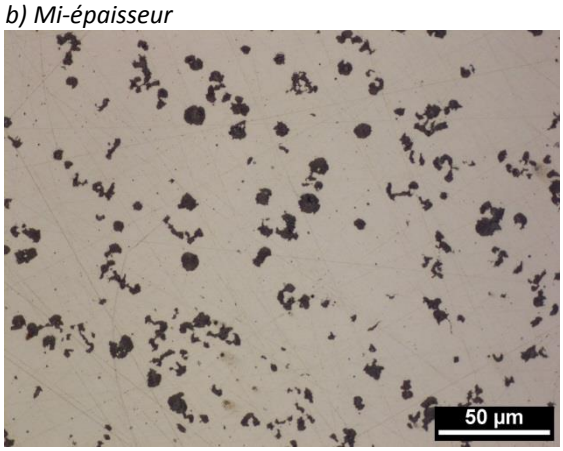
Pour la fonte ayant la plus haute teneur en soufre, les échantillons Mg+RE_1 et Mg+RE_2 présentent une concentration en magnésium du même ordre que celle quantifiée précédemment pour obtenir du graphite sphéroïdal. Ainsi, le peu de terres rares ajouté permet d'assurer la forme du graphite. Pour les essais Mg+RE_4, 5 et 6 en revanche, l'ajout de magnésium est tellement faible que l'addition de terres rares n'est pas suffisante. L'échantillon Mg+RE_3 où le taux de magnésium est de 0,009 % et celui de terres rares de 0,005 % correspond à la transition de forme car le graphite n'est pas lamellaire, mais la quantité d'éléments sphéroïdisants reste insuffisante pour qu'il soit bien sphéroïdal (Figure 3.14). Une évolution de la forme du graphite est visible dans l'épaisseur et témoigne du gradient de vitesse de solidification au sein des pièces. Quand les teneurs en éléments sphéroïdisants se rapprochent du minimum nécessaire comme pour cet échantillon, la vitesse de refroidissement devient le paramètre prépondérant pour la forme du graphite.

Dans le cas de la fonte à bas soufre, les deux traitements effectués sont concluants. Les teneurs en magnésium sont similaires à celles testées dans le cas de traitement magnésium seul car il est difficile techniquement de réaliser des ajouts plus faibles. Même si l'apport de terres rares ne semble pas fondamental pour la forme du graphite, une augmentation du pourcentage de graphite de forme VI est notable : il atteint ici 85 à 87 % tandis que celui mesuré dans le cas d'un traitement magnésium seul était de 75 %.

a) Bord Extérieur



b) Mi-épaisseur



c) Bord Intérieur

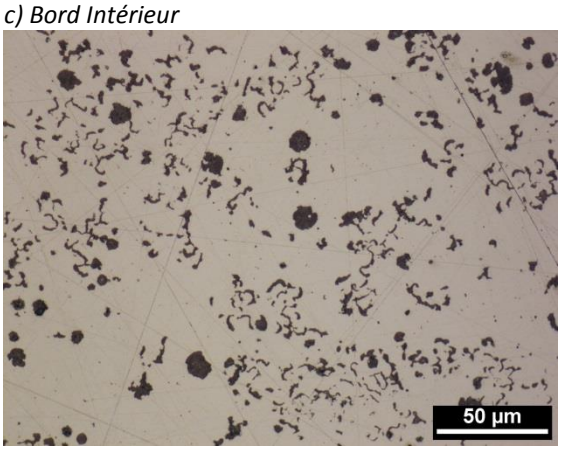


Figure 3.14. *Observations au microscope optique dans l'épaisseur d'un échantillon traité au magnésium et aux terres rares et présentant une transition de forme de graphite (%S = 0,014, %Mg = 0,009, %Ce + %La = 0,005 – échantillon Mg+RE_3).*

La Figure 3.15 compare les pourcentages de graphite sphéroïdal mesurés lors de ces traitements avec ceux mesurés lors des ajouts de magnésium et de terres rares seuls. Les valeurs sont représentées en fonction des concentrations atomiques en éléments afin de pouvoir additionner les taux de magnésium et terres rares dans le cas des traitements couplés.

On peut noter que, contrairement aux concentrations massiques, la teneur atomique en cérium nécessaire à l'obtention de graphite sphéroïdal est plus faible que celle en magnésium, ce qui s'explique simplement par la différence de leurs masses atomiques. En ce qui concerne les

traitements couplés, les concentrations atomiques en terres rares atteintes sont très faibles et ne modifient pas vraiment la position de la transition de forme du graphite.

Les résultats de ces essais suggèrent surtout qu'une teneur minimale en magnésium est nécessaire car dès que celle-ci chute de manière trop importante, l'ajout de terres rares doit être assez conséquent pour obtenir la forme de graphite désirée.

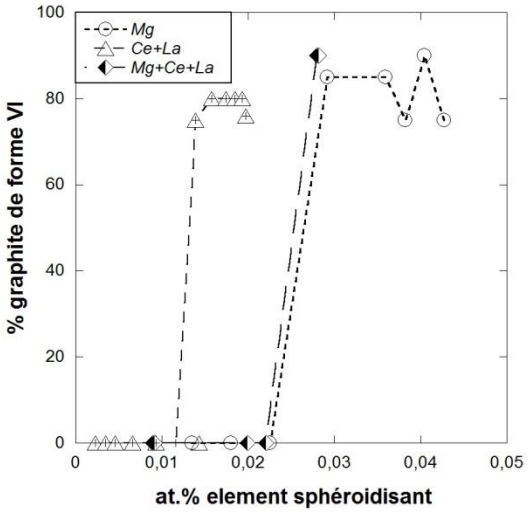


Figure 3.15. *Evolution du pourcentage de graphite sphéroïdal en fonction de la teneur résiduelle en éléments sphéroïdisants pour une teneur en soufre de 0,014 wt.%. Les données représentées par les symboles vides sont celles des figures 3.3 (Mg seul) et 3.10 (Ce+La seuls), les données en symboles pleins sont celles du tableau 3.2.*

III. Action des éléments sphéroïdisants sur la croissance du graphite

Au-delà de l'action désulfurante très importante des éléments sphéroïdisants, l'objectif de cette partie est d'étudier l'hypothèse d'une interaction directe des atomes avec le graphite pendant sa croissance. On peut rappeler que celle-ci est notamment suggérée par les dégénérescences observées en cas de surtraitement ainsi que des analyses SIMS antérieures qui montrent la présence de magnésium dans du graphite [71]. Afin d'étayer cette approche, de nouvelles analyses chimiques locales (microsonde et SIMS) seront présentées dans le cas des pièces centrifugées. A partir des résultats présentés précédemment, des calculs seront faits pour essayer d'estimer la quantité d'atomes nécessaire au blocage de la croissance du graphite sous forme de sphères.

III.1. Analyses microsonde et SIMS de la distribution en magnésium autour des particules de graphite

Des analyses chimiques locales ont été réalisées afin d'étudier la distribution du magnésium autour des particules de graphite. L'intérêt a été porté sur l'interface graphite/matrice pour y rechercher d'éventuels pics de concentration qui témoigneraient d'une adsorption des éléments à l'origine d'accumulations. Dans un premier temps, des profils de concentration à travers des particules de graphite ont été mesurés en microsonde électronique. Plusieurs échantillons ont été analysés et dans de nombreux cas il est possible de voir des pics de concentration au niveau de l'interface tels que ceux illustrés sur la Figure 3.16. Le Tableau 3.3 rapporte le nombre d'interfaces pour lesquelles un pic est observé au cours des différentes analyses. Pour les échantillons centrifugés analysés après traitement thermique, ce nombre est relativement important en regard du nombre total d'interfaces analysées. Il est nécessaire de prendre avec précaution les pointés WDS réalisés aux alentours de l'interface car, du fait de la grande différence de nature des deux phases, la poire d'interaction mise en jeu est asymétrique. Cependant, certains arguments permettent de dire que ces pics correspondent bel et bien à une accumulation de magnésium : i) ces pics sont observés de manière très régulière mais non systématique, ii) à l'exception des pointés correspondants aux germes, ces points sont les seuls au-dessus de la limite de détection, iii) ces pics de concentration ne sont pas observés pour les autres éléments traces.

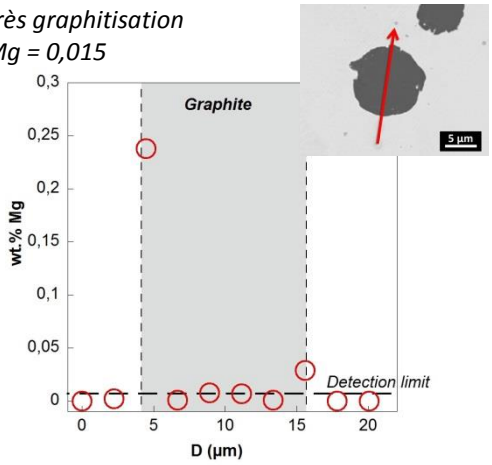
L'analyse sur l'échantillon centrifugé à l'état brut de coulée ne montre pas d'accumulation au niveau de l'interface. En revanche il s'agit du seul cas où une plus forte concentration en magnésium est mesurée dans le graphite que dans la matrice (Figure 3.16.c). Ces résultats suggèrent que le magnésium peut être absorbé dans le graphite lors de sa croissance à la solidification et qu'il sera ensuite rejeté pendant le traitement thermique. De telles observations ont déjà été faites par Dierickx et al. [72] suite au traitement thermique de fontes GS.

Enfin, les analyses sur les échantillons moulés en sable montrent également des accumulations pour toutes les formes de graphite, nodules et vermicules (Figure 3.17). Sachant que ces échantillons n'ont pas été traités thermiquement, la présence d'un tel pic de concentration pose la question d'une recristallisation dynamique du graphite pendant sa croissance qui rejetterait au fur et à mesure le magnésium absorbé.

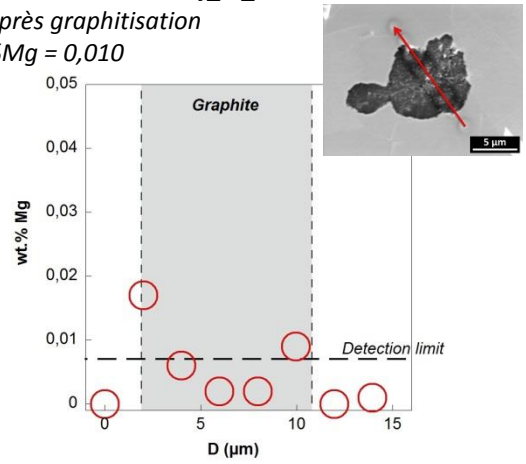
Réf. échantillon	Nodules	Vermicules	Note
Poisons_19	1 (10)	-	*Echantillons centrifugés à l'état brut de coulée*
Poisons_19	12 (16)	-	*Echantillons centrifugés après graphitisation*
Poisons_15	21 (30)	-	
Centrif_Ref	5 (16)	-	
Centrif_Al_2	7 (16)	-	
KB_Ref	3 (14)	-	*Echantillons moulés en sable*
KB_Al_2	6 (12)	5 (6)	

Tableau 3.3. *Nombre d'interfaces graphite/matrice analysées en microsonde et présentant un pic de concentration en magnésium. Le nombre total d'interfaces analysées est donné entre parenthèses.*

a) Echantillon Poisons_19
Après graphitisation
%Mg = 0,015



b) Echantillon Centrif_Al_2
Après graphitisation
%Mg = 0,010



c) Echantillon Poisons_19
Echantillon centrifugé à l'état brut de coulée
%Mg = 0,015

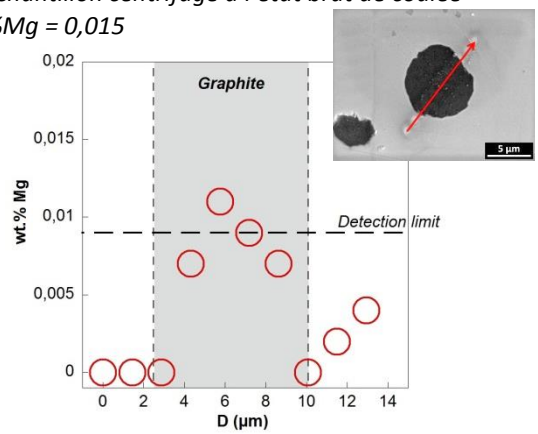


Figure 3.16. *Profils de concentration en magnésium mesurés en microsonde électronique à travers des nodules de graphite. La taille des cercles correspond au diamètre de la poire d'interaction générée pendant l'analyse.*

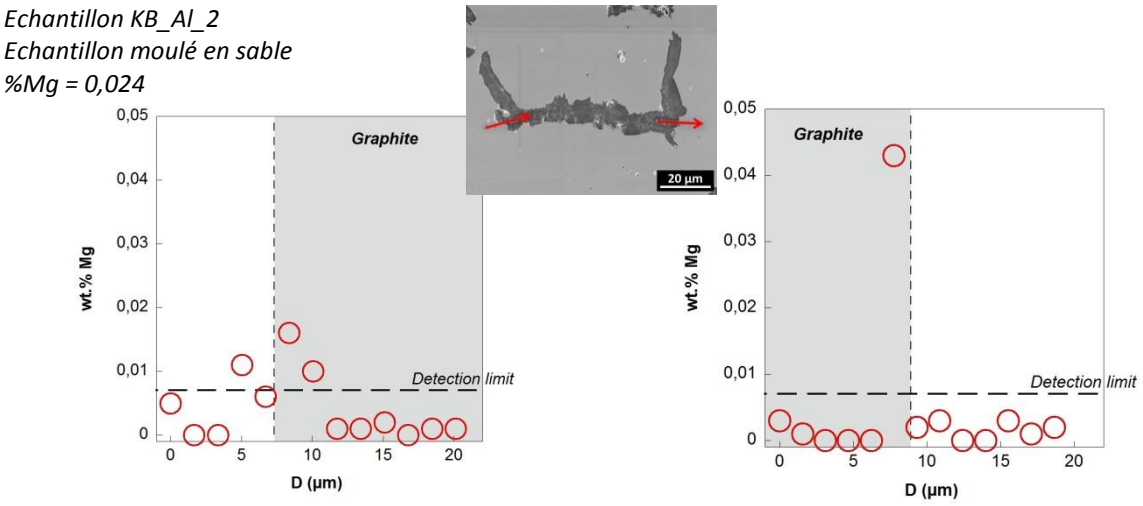
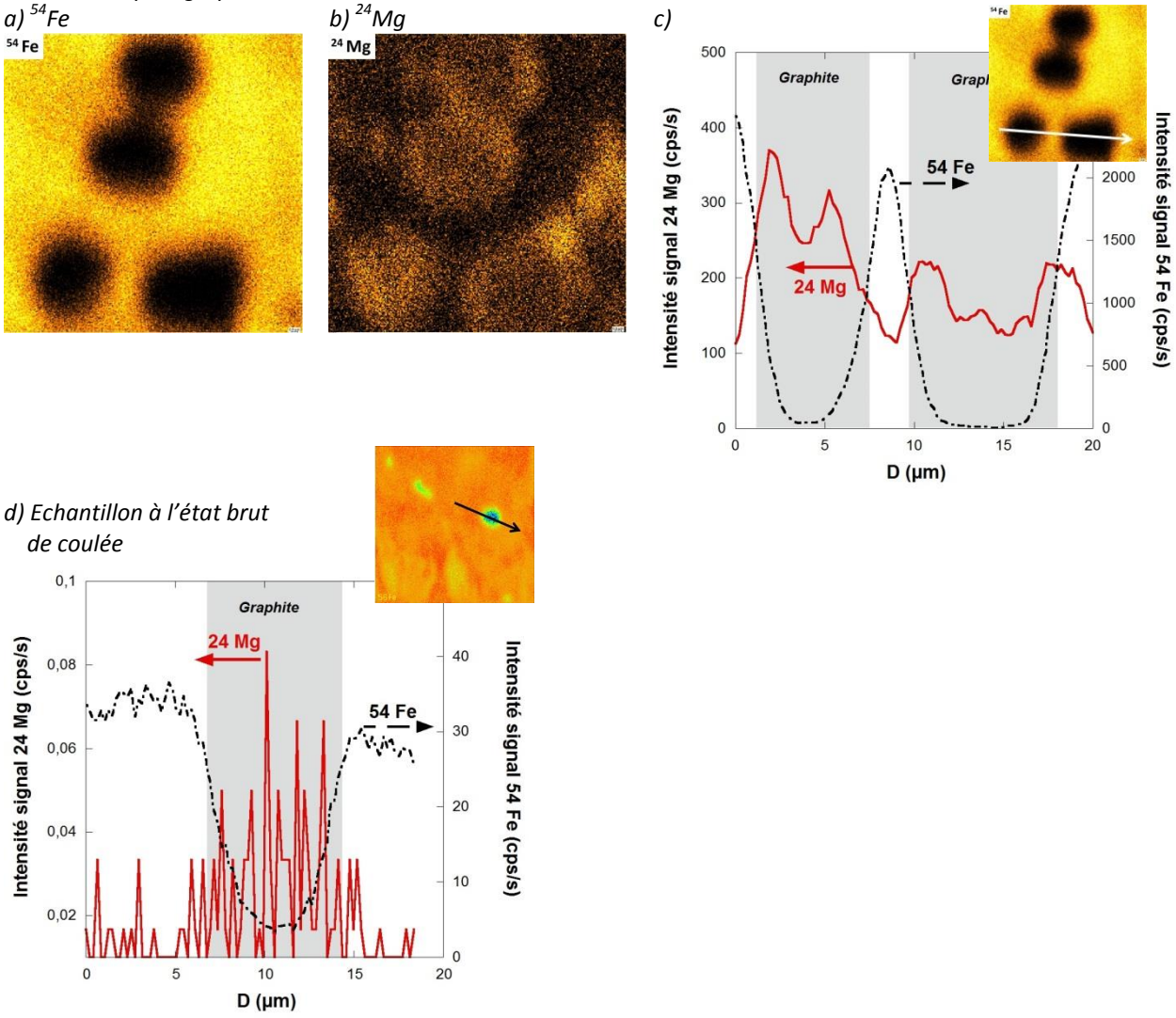


Figure 3.17. *Profils de concentration en magnésium mesurés en microsonde électronique à travers deux interfaces d'un vermicule de graphite. La taille des cercles correspond au diamètre de la poire d'interaction générée pendant l'analyse.*

Des cartographies SIMS ont également été réalisées sur l'échantillon centrifugé référencé Poisons_19 à partir desquelles des profils de concentration ont été tracés. Ces analyses confirment les observations faites en microsonde et des pics de teneur en magnésium sont observés au niveau de l'interface graphite/matrice pour l'échantillon traité thermiquement. Les analyses sur le matériau à l'état brut de coulée montrent encore une fois une concentration plus élevée dans le graphite que dans la matrice, sans accumulation visible. La Figure 3.18 illustre les résultats obtenus et met en avant la faible résolution latérale inhérente à cette méthode de caractérisation (l'interface graphite/matrice apparaît sur une distance de quelques microns sur les profils tracés). La différence de lissage du signal entre les deux analyses SIMS présentées sur la Figure 3.18 s'explique par le fait que les analyses n'ont pas été réalisées sur le même appareillage et donc avec des paramètres différents (détaillés dans le chapitre 2).

Echantillon après graphitisation

a) ^{54}Fe *b) ^{24}Mg* *c)*



d) Echantillon à l'état brut de coulée

Figure 3.18. *Cartographies et profils d'intensité mesurés en SIMS pour le ^{54}Fe et le ^{24}Mg dans un échantillon centrifugé après traitement thermique (a-c) et à l'état brut de coulée (d). (échantillon Poisons_19) - %Mg = 0,015.*

III.2. Estimation de la quantité d'atomes libres dans les échantillons coulés

Pour les conditions de coulée utilisées dans cette étude (centrifugation De Lavaud et épaisseur de 3 mm), les essais présentés précédemment montrent que la transition de forme du graphite se produit à partir du moment où la quantité d'éléments sphéroïdisants ajoutée est suffisante pour piéger tout le soufre sous forme de sulfures (Figures 3.3.b et 3.10.b).

L'objectif ici est d'estimer la quantité d'atomes de magnésium (ou cérium) libres restants au niveau de la transition GL/GS. Cette quantité pourra ensuite être considérée comme la quantité d'atomes libres permettant d'obtenir le graphite sous forme sphéroïdale. Les calculs seront faits en considérant que lorsque le graphite est sphéroïdal tout le soufre est piégé sous forme de sulfures par les éléments sphéroïdisants. De plus, pour ces premiers essais sans ajouts d'éléments poisons, le magnésium et le cérium fixés sont considérés comme l'étant uniquement par les atomes de soufre (pas de formation de composés avec d'autres éléments). Les calculs seront d'abord réalisés dans le cas de la fonte à fort taux de soufre puis validés à l'aide des essais à plus faible teneur.

III.2.1. Traitement au magnésium de la fonte

A partir des hypothèses formulées dans le paragraphe précédent, il est possible d'écrire le bilan massique en magnésium sous la forme :

$$\mathbf{w_{Mg}^{0} = w_{S}^{0} \cdot \frac{M_{Mg}}{M_{S}} + w_{Mg}^{libre}} \quad (3.1)$$

où w_i^0 représente la teneur globale en élément i, w_i^{libre} la teneur résiduelle en élément i non piégé sous forme de composés et disponible pour assurer la croissance sphéroïdale, et M_i la masse molaire de l'élément i.

Le détail de la démarche permettant d'écrire le bilan sous cette forme est donné en Annexe 2. Pour la teneur globale en soufre w_S^0 de 0,014 wt.%, la transition de forme du graphite s'opère à une teneur en magnésium w_{Mg}^0 aux alentours de 0,011 wt.% (Figure 3.3.a). En utilisant les valeurs de masses molaires $M_{Mg} = 24{,}3\ \mathrm{g/mol}$ et $M_S = 32\ \mathrm{g/mol}$, on obtient alors :

$\mathbf{w_{Mg}^{libre} = 3{,}7 \cdot 10^{-4}\ wt.\%}$

En considérant que cette quantité de magnésium libre est celle nécessaire pour obtenir le graphite sous forme sphéroïdale dans les conditions de coulée étudiées, il est possible d'estimer la quantité de magnésium globale w_{Mg}^0 nécessaire pour obtenir le graphite sous forme sphéroïdale pour une teneur en soufre w_S^0 de 0,003 wt.%. On obtient ainsi :

$w_{Mg}^0 = 0{,}003 \cdot \frac{24{,}3}{32} + 3{,}7 \cdot 10^{-4} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ wt.%

Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux reportés sur la Figure 3.3.a car, pour cette teneur en soufre faible, le graphite est observé sphéroïdal pour toutes les teneurs en magnésium testées, la plus faible étant de 0,004 wt%.

III.2.2. Traitement aux terres rares de la fonte

De la même façon, en supposant que lors des traitements terres rares le soufre est piégé sous forme de sulfures CeS_2 (Figure 3.10.b), il est possible d'écrire le bilan massique en cérium sous la forme :

$$\mathbf{w_{Ce}^0 = w_S^0 \cdot \frac{M_{Ce}}{2.M_S} + w_{Ce}^{libre}} \qquad (3.2)$$

Là encore le détail de la démarche utilisée est donné en Annexe 2. Dans le cas de la fonte à teneur en soufre w_S^0 de 0,014 wt.%, la transition de forme de graphite se fait à des teneurs en terres rares avoisinants 0,035 wt.% (Figure 3.10.a). En utilisant les valeurs de masses molaires $M_{Ce} = 140$ g/mol et $M_S = 32$ g/mol, on obtient :

$$\mathbf{w_{Ce}^{libre} = 4,4 \cdot 10^{-3}\ wt.\%}$$

En considérant que cette quantité de cérium libre est celle nécessaire à l'obtention du graphite sphéroïdal et en reprenant l'équation 3.2, on peut estimer la quantité de terres rares w_{Ce}^0 à ajouter dans le cas d'une teneur en soufre de 0,003 wt.% :

$$w_{Ce}^0 = 0{,}003 \cdot \frac{140}{64} + 4{,}4 \cdot 10^{-3} = 0{,}011\ \text{wt.\%}$$

Cette valeur est encore une fois en parfait accord avec la teneur mesurée expérimentalement (Figure 3.10.a) et semble donc valider la démarche utilisée. Il est tout de même intéressant de voir que cette dernière valeur est calculée en se basant sur la formation majoritaire de sulfure CeS_2 alors que pour les faibles taux de soufre le composé CeS semblait privilégié (Figure 3.10.b). En répétant ce dernier calcul en considérant la formation des sulfures CeS on obtient une valeur qui s'éloigne des résultats expérimentaux :

$$w_{Ce}^0 = w_S^0 \cdot \frac{M_{Ce}}{M_S} + w_{Ce}^{libre} = 0{,}003 \cdot \frac{140}{32} + 4{,}4 \cdot 10^{-3} = 0{,}017\ \text{wt\%}$$

Pour une si faible teneur en soufre (0,003 %), la détermination exacte du sulfure de cérium formé majoritairement peut-être biaisée. Pour la suite de l'étude, il a été décider de conserver la valeur obtenue en considérant la formation de sulfure CeS_2.

Pour comparaison, il est possible de convertir ces teneurs massiques en atomes libres en concentrations atomiques. En considérant une fonte à 3 wt.% de carbone et 2 wt.% de silicium, on obtient une masse molaire moyenne $\overline{\mathrm{M}} = 53{,}9\ \mathrm{g/mol}$. Les teneurs atomiques en magnésium et cérium libres nécessaires à la sphéroïdisation sont alors estimées à :

$\mathrm{x}_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{libre}} = 8{,}2 \cdot 10^{-4}$ at. %

$\mathrm{x}_{\mathrm{Ce}}^{\mathrm{libre}} = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ at. %

La quantité d'atomes de cérium libres nécessaire pour obtenir le graphite sous forme sphéroïdale apparaît alors bien supérieure à celle en magnésium (écart d'un facteur 2).

III.3. Estimation de la quantité d'atomes libres permettant de bloquer la croissance du graphite

Dans cette section, l'hypothèse est faite que, pendant la croissance du graphite, les atomes libres de magnésium (ou cérium) présents initialement dans le volume maintenant occupé par le graphite sont adsorbés à sa surface. Aussi, à partir des estimations faites au point précédent, il est possible de calculer à partir de quel rayon de nodule le nombre d'atomes libres adsorbés sera assez important pour couvrir la surface en croissance.

Dans un premier temps, nous considèrerons que les éléments actifs s'adsorbent sur les plans de base du graphite à la surface des nodules. Le calcul sera ensuite repris en se basant sur une adsorption des éléments sur les plans prismatiques du graphite à la surface des secteurs à l'intérieur des nodules.

III.3.1. Hypothèse d'une adsorption des atomes sur les plans de base du graphite

On suppose pour ces calculs que le graphite précipite sous la forme de nodules de rayon moyen $\mathrm{r_G}$autour de germes de rayon $\mathrm{r_0}$ avec une densité volumique de particules $\mathrm{N_v}$. La fraction volumique de graphite s'écrit :

$$\mathrm{f_v^{Gr}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\mathrm{r_G^3} - \mathrm{r_0^3}) \cdot \mathrm{N_v} \qquad (3.3)$$

Le nombre d'atomes libres n_i présents initialement dans le volume maintenant occupé par le graphite s'exprime par :

$$\mathrm{n_i} = \mathrm{c_i} \cdot \mathrm{f_v^{Gr}} \cdot \mathrm{V^{tot}} \cdot \mathcal{N}_{\mathcal{A}} \qquad (3.4)$$

où $\mathrm{c_i}$ représente la concentration molaire en élément i en mol/m^3, $\mathrm{V^{tot}}$ le volume total considéré et $\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$ le nombre d'Avogadro.

Sachant que la concentration molaire c_i peut être calculée comme suit :

$$c_i = \frac{\rho^{matrix}}{M_i} \cdot w_i \tag{3.5}$$

w_i étant la fraction massique de l'élément i, M_i sa masse molaire et ρ^{matrix} la densité du milieu. En insérant l'expression 3.5, l'équation 3.4 devient :

$$n_i = \frac{\rho^{matrix}}{M_i} \cdot w_i \cdot f_v^{Gr} \cdot V^{tot} \cdot \mathcal{N}_{\mathcal{A}} \tag{3.6}$$

Si on suppose que les atomes libres repoussés pendant la croissance du graphite s'adsorbent sur la surface extérieure des nodules. Le taux de recouvrement de cette surface par les atomes i s'exprime donc :

$$\Gamma_i = \frac{n_i \, r_i^2}{4\pi \cdot r_G^2 \cdot N_{nodules}} \tag{3.7}$$

où r_i est le rayon des atomes i et $N_{nodules}$ le nombre de nodules dans le volume considéré, soit $N_{nodules} = N_v \cdot V^{tot}$. En insérant l'équation 3.6, on obtient :

$$\Gamma_i = \frac{\rho^{melt}}{M_i} \cdot w_i \cdot \mathcal{N}_{\mathcal{A}} \cdot \frac{f_v^{Gr} \cdot r_i^2}{4\pi \cdot r_G^2 \cdot N_v} \tag{3.8}$$

Enfin, en remplaçant la fraction volumique de graphite f_v^{Gr} à l'aide de l'équation 3.3, le taux de recouvrement Γ_i s'écrit :

$$\boldsymbol{\Gamma_i = \frac{\rho^{melt}}{M_i} \cdot w_i \cdot \mathcal{N}_{\mathcal{A}} \cdot \frac{\left(r_g^3 - r_0^3\right) \cdot r_i^2}{3 \cdot r_G^2}} \tag{3.9}$$

En utilisant les données suivantes pour le magnésium et le cérium, il est possible de tracer l'évolution du taux de recouvrement avec le rayon des nodules : $\rho^{melt} = 7200\ kg/m^3$, $r_0 = 0{,}5\ \mu m$, $M_{Mg} = 24{,}3\ g/mol$, $M_{Ce} = 140\ g/mol$, $r_{Mg} = 1{,}5\ Å$ et $r_{Ce} = 1{,}85\ Å$ [73]. Les fractions massiques en éléments libres ω_i estimées précédemment sont réutilisées pour le calcul (à savoir $w_{Mg}^{libre} = 3{,}7 \cdot 10^{-4}\ wt\%$ et $w_{Ce}^{libre} = 4{,}4 \cdot 10^{-3}\ wt\%$).

Les résultats obtenus pour les deux éléments sont représentés sur les graphes de la Figure 3.19. En considérant que tous les atomes libres présents s'adsorbent à la surface du graphite, un taux de recouvrement de 1 est très rapidement atteint dans les deux cas (pour un rayon de nodules avoisinant 1 µm). Aussi, les résultats ont-ils été retracés en pondérant l'adsorption des éléments par un coefficient de partage ε représentant la fraction d'atomes adsorbés, les atomes non-adsorbés peuvent diffuser dans le liquide/l'austénite (dans le cas d'une croissance eutectique ou en phase solide) ou être absorbés dans le graphite.

En visant un rayon moyen des nodules de 5 µm qui semble représentatif des échantillons étudiés après traitement thermique, on note que dans le cas du magnésium un coefficient de partage ε_{Mg} compris entre 0,5 et 0,3 suffit pour obtenir un recouvrement total. Pour le cérium un coefficient ε_{Ce} compris entre 0,1 et 0,2 convient. Ces valeurs de coefficient correspondent à des fractions d'atomes adsorbés relativement faibles et témoignent donc du fait que les quantités d'éléments (Mg ou Ce) libres estimées précédemment sont largement suffisantes pour bloquer la croissance des nodules par une adsorption sur les plans de base (i.e. sur la surface extérieure des nodules).

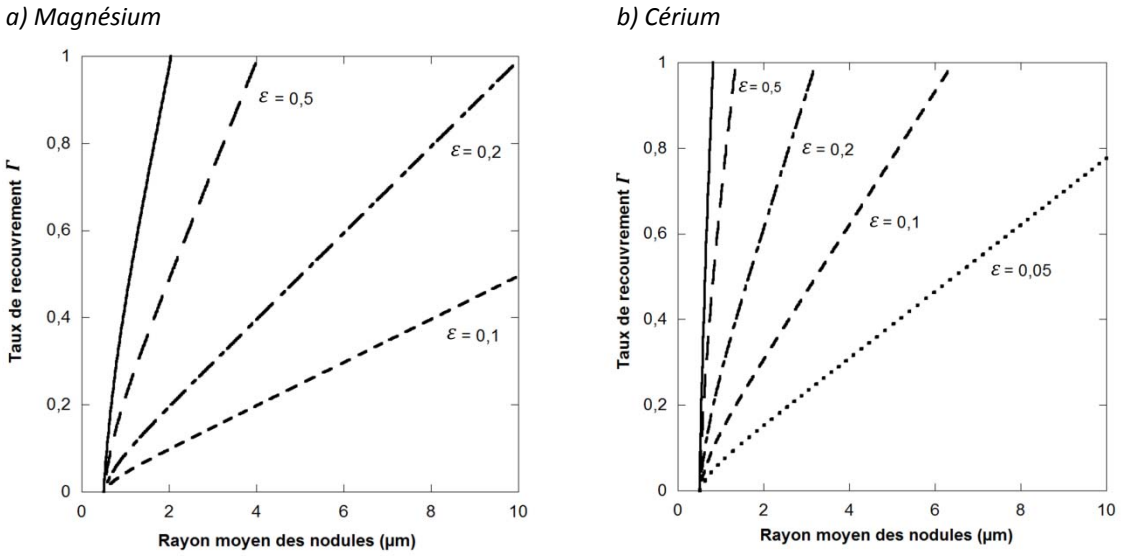


Figure 3.19. *Evolution du taux de recouvrement en fonction du rayon moyen des nodules en considérant des atomes libres de magnésium (a) ou des atomes de cérium (b). Les lignes en trait plein représentent un coefficient de partage ε de 1.*

III.3.2. Hypothèse d'une adsorption des atomes sur les plans prismatiques du graphite

Le calcul effectué dans le point précédent va être répété en considérant cette fois-ci un blocage de la croissance du graphite par une adsorption des éléments actifs sur les plans prismatiques. La surface à recouvrir sera estimée comme étant la surface des secteurs à l'intérieur des nodules.

Pour estimer cette surface à recouvrir, on considère une taille de secteur moyenne et ceux-ci sont assimilés à des pyramides à base hexagonale à l'image des travaux de Takita et Ueda [74]. Le schéma de la Figure 3.20 extrait de leurs travaux décrit une telle représentation où la distance l correspond à un côté de l'hexagone formant la base des secteurs.

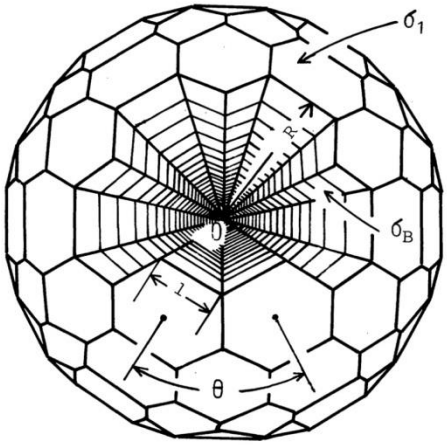


Figure 3.20. *Représentation schématique d'un nodule de graphite en assimilant les secteurs à des pyramides à base hexagonale [74].*

La surface latérale d'un secteur vaut $S_{lat} = 3.l.r_G$ et la surface de sa base $S_{base} = \frac{3\sqrt{3}}{2}l^2$. En considérant un nombre N_{sect} de secteurs dans un nodule et en estimant la surface extérieure de la sphère par la somme des bases des secteurs on obtient : $l^2 = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}\cdot N_{sect}} r_G^2$. L'aire totale à l'intérieur d'un nodule peut donc être estimée comme étant :

$$A_{int} = \frac{1}{2} N_{sect} (3.l.r_G) = \mathbf{r_G^2 \cdot \frac{3}{2}\sqrt{\frac{8\pi N_{sect}}{3\sqrt{3}}}} \quad (3.10)$$

En reprenant la même démarche que dans la section précédente, le taux de recouvrement de cette surface par des atomes libres de l'élément i s'écrit :

$$\Gamma'_i = \frac{n_i r_i^2}{A_{int}\cdot N_{nodules}} \quad (3.11)$$

En remplaçant à l'aide des équations 3.3, 3.6 et 3.10, on obtient finalement :

$$\mathbf{\Gamma'_i = \frac{\rho^{melt}}{M_i} \cdot w_i \cdot \mathcal{N}_{\mathcal{A}} \cdot 0,7\sqrt{\frac{\pi}{N_{sect}}} \cdot \frac{\left(r_g^3 - r_0^3\right)\cdot r_i^2}{r_G^2}} \quad (3.12)$$

L'évolution du taux de recouvrement en fonction du rayon moyen des nodules est calculée en utilisant les mêmes données que précédemment (Figure 3.21). Là encore, les données sont reportées en utilisant plusieurs valeurs de coefficients de partage et les calculs sont faits pour des nombres de secteurs fixés à 100, 250 et 400 par nodule.

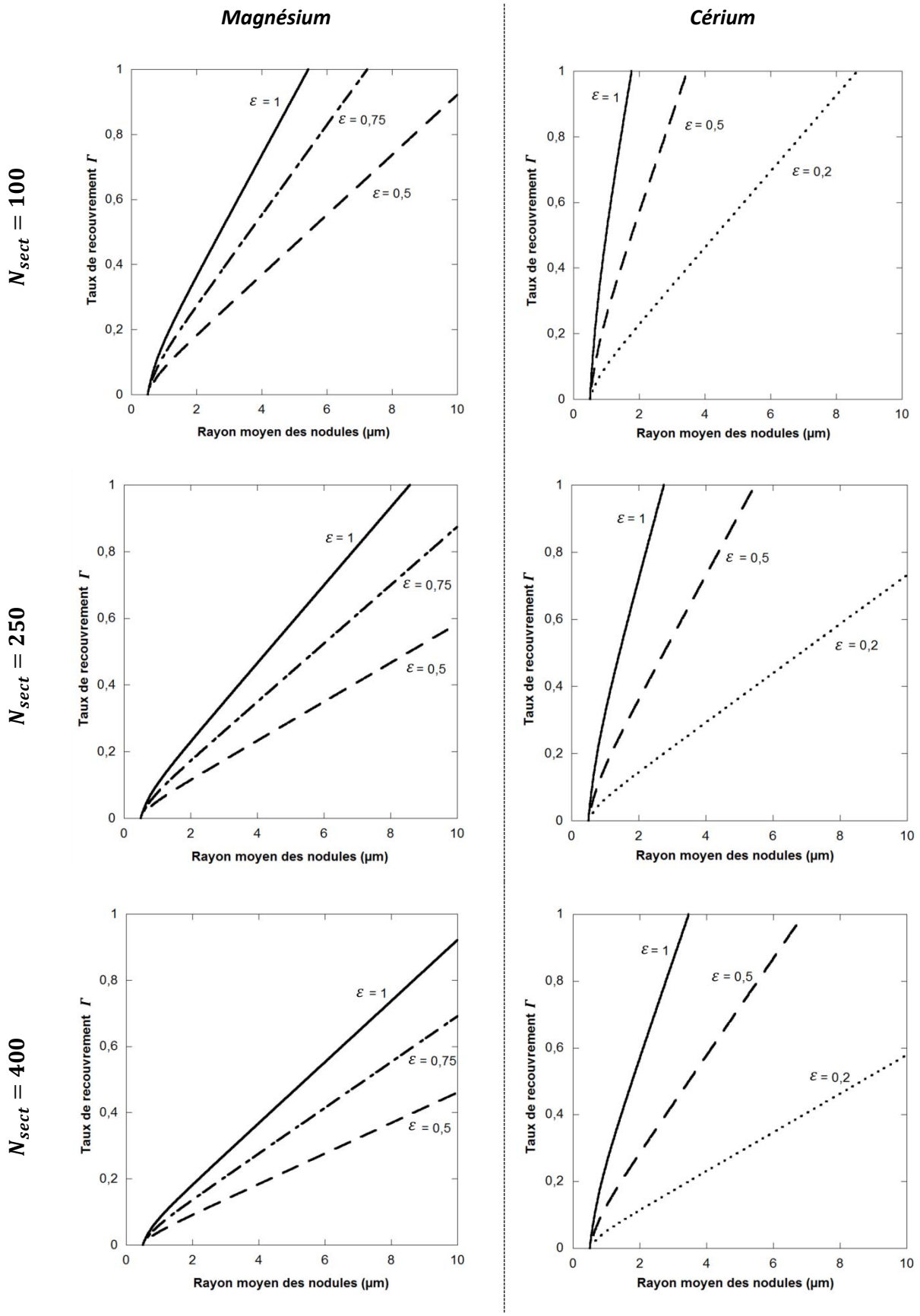


Figure 3.21. *Evolution du taux de recouvrement en fonction du rayon moyen des nodules en considérant des atomes de magnésium ou de cérium libres. Les calculs ont été faits pour trois valeurs du nombre de secteurs (100, 250 et 400).*

En supposant une adsorption des éléments sur les plans prismatiques du graphite, la surface à couvrir pour bloquer la croissance est plus grande que dans le cas d'une adsorption sur la surface extérieure des nodules. Les quantités d'atomes libres nécessaires sont donc plus importantes. Dans le cas du magnésium, pour un nombre de secteurs $\mathrm{N_{sect}} = 100$, un coefficient de partage de 1 permet d'atteindre un recouvrement quasi-total de la surface pour un rayon moyen de 5 µm. Pour des nombres plus élevés de secteurs, le recouvrement n'est pas total mais il atteint tout de même des valeurs de 60 et 45 % pour un coefficient de partage de 1. Dans le cas du cérium, il est possible d'atteindre un recouvrement total de la surface intérieure des nodules pour un rayon moyen de 5 µm pour toutes les valeurs de nombre de secteurs utilisées avec des coefficients de partage de 0,3, 0,5 et 0,7.

Toutes ces estimations dépendent fortement des valeurs fixées pour les rayons atomiques des éléments et elles ont été faites en considérant qu'un recouvrement total est nécessaire au blocage de la croissance du graphite. Il suffirait en fait aux atomes d'être espacés d'une distance inférieure à deux fois le rayon de germination pour bloquer l'avancée d'un front de croissance (Figure 3.22). Tous les calculs précédents tendent donc à montrer que la quantité d'atomes nécessaire au blocage de la croissance du graphite est faible vis-à-vis des teneurs en éléments actifs libres envisageables.

Une action sphéroïdisante du magnésium (ou du cérium) par adsorption à la surface du graphite afin de bloquer sa croissance selon certaines directions apparaît donc comme une hypothèse cohérente.

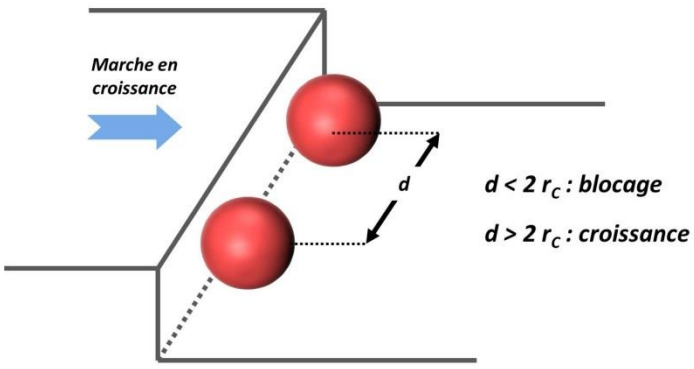


Figure 3.22. *Représentation schématique du blocage de la croissance d'une marche par deux atomes. r_C représente le rayon critique de germination pour la phase en cours de croissance.*

Conclusion

A travers les essais réalisés, la teneur en soufre de la fonte apparaît comme un paramètre de premier ordre en ce qui concerne le traitement de sphéroïdisation de la fonte. Que ce soit pour des ajouts de magnésium ou de cérium, la quantité d'éléments à ajouter dépend directement de la concentration en soufre. Ainsi, dans le cas des pièces centrifugées de faible épaisseur étudiées ici, le graphite est obtenu sous forme sphéroïdale dès que la quantité d'élément actif est assez importante pour piéger tout le soufre sous forme de sulfures. Ceci confirme que la capture de l'oxygène et du soufre dissous dans la fonte est l'une des actions principales de ces éléments pour promouvoir la croissance sphéroïdale.

La comparaison entre les traitements de la fonte au magnésium et aux terres rares confirme que le risque de dégénérescence du graphite en cas de surtraitement est présent de manière plus importante lors des ajouts de cérium. Une maîtrise optimale de toutes les étapes d'élaboration sera donc nécessaire pour substituer le magnésium par ce composé.

Les essais réalisés sans inoculation témoignent quant à eux de l'action du magnésium lors de la croissance en phase solide et mettent en lumière le fait que cet élément interagit de manière directe avec le graphite. Des analyses microsonde et SIMS montrent sa possible absorption pendant la croissance des nodules et un rejet lors du traitement thermique.

Enfin, des estimations des concentrations en atomes de magnésium ou de cérium libres suggèrent que les quantités présentes dans les échantillons sont assez importantes pour bloquer la croissance du graphite dans certaines directions par une adsorption à sa surface.

4. Action des éléments poisons de sphéroïdisation

L'influence des éléments traces sur la croissance du graphite est évidente et l'action du magnésium et du cérium pour promouvoir la formation de graphite sphéroïdal illustre ce phénomène. L'objectif est alors de savoir quels éléments sont nocifs et à partir de quels seuils. Comprendre les mécanismes d'action de ces éléments serait également essentiel pour espérer les neutraliser efficacement.

Au cours de ces travaux les éléments étudiés sont ceux indiqués dans le chapitre bibliographique, à savoir : l'aluminium, le bismuth, le plomb, l'antimoine, l'étain et le titane. L'arsenic n'a pas été considéré pour des raisons de sécurité. Dans un premier temps, des ajouts d'éléments seuls ont été réalisés afin d'étudier l'influence du procédé de centrifugation sur l'action des éléments poisons. Leur effet sur la croissance du graphite en phase solide a également été étudié. Par la suite, des ajouts multiples ont été opérés afin d'étudier les possibles interactions. L'analyse est conduite sur la base d'une classification des différentes formes de graphite observées.

Pour tenter de comprendre le mécanisme d'action de ces éléments, des analyses chimiques locales (EPMA, SIMS) ont été de nouveau réalisées et les inclusions observables dans la matrice ont été étudiées.

I. Classification de la dégénérescence de la forme du graphite

Au cours des essais réalisés, plusieurs formes de graphite ont été observées, témoignant d'un degré plus ou moins élevé de dégénérescence. Il existe de nombreux moyens d'analyse d'image permettant d'évaluer la quantité de graphite sphéroïdal basés sur l'emploi de divers facteurs de forme [75] mais il est difficile de les appliquer pour différencier les formes dégénérées. De plus, dans le cas des échantillons centrifugés, la taille moyenne des particules (beaucoup plus faible que celle dans des échantillons classiques de fonderie) rend peu pertinente les analyses normalisées [4] car les grandissements exigés ne sont pas adaptés.

Pour toutes ces raisons, une échelle de forme de graphite a été établie à partir des échantillons de cette étude afin de quantifier au mieux l'impact des éléments poisons sur la dégénérescence du graphite. Elle s'appuie sur un indice compris entre 0 et 1, où 0 correspond à la présence unique de graphite lamellaire de type A (longues et épaisses lamelles) et 1 correspond à une fonte totalement GS. La Figure 4.1 représente les formes de graphite associées aux différentes valeurs de l'indice entre 0 et 1 et le Tableau 4.1 rassemble une description de ces micrographies.

Il est utile de noter que l'évolution de la forme du graphite n'est pas continue et présente des transitions marquées. De plus, la différenciation pour les valeurs les plus élevées d'indice (de 0,8 à 1)

est particulièrement subjective et se fait principalement selon la taille et le nombre des particules considérées comme dégénérées. Le Tableau 4.2 présente les domaines de variation pour les teneurs en magnésium et en éléments poisons des trente-neuf échantillons utilisés dans la suite de ce chapitre.

Indice	***Forme du graphite***
0,1	GL, Lamelles de graphites épaisses et longues
0,2	GL, Lamelles de graphite plus courtes
0,3	GL + vermiculaire, graphite sous forme de lamelles courtes et très arrondies
0,4	Graphite vermiculaire
0,6	Quelques traces de vermicules mais graphite principalement sous la forme de gros amas très dégénérés
0,65	Graphite sous forme d'amas dégénérés (amas plus petits)
0,7	Apparition de graphite sphéroïdal, présence également de formes dégénérées et vermiculaires
0,75	Apparition de graphite sphéroïdal, présence importante d'amas dégénérés.
0,8	Taille et densité des amas dégénérés plus faibles et présence de graphite sphéroïdal.
0,85	Présence plus importante de graphite sphéroïdal que d'amas dégénérés.
0,9	La présence des formes dégénérées restantes disparait avec l'augmentation de l'indice et la sphéricité des particules augmente.
0,95	
1	

Tableau 4.1. *Description de la forme du graphite pour les différentes valeurs de l'indice de forme. Les traits discontinus horizontaux indiquent les transitions de structure bien marquées.*

Réf.	**wt.% Mg**	**wt.% Ti**	**wt.% Al**	**wt.% Bi**	**wt.%Sb**	**wt.% Sn**	***wt.% Pb ****
Teneur maximale	0,011	0,013	0,006	0	0	0	*0*
Teneur minimale	0,027	0,188	0,320	0,0037	0,014	0,080	*0,025*

Tableau 4.2. *Teneurs minimale et maximale des différents éléments dans les échantillons utilisés pour l'étude de l'effet des éléments poisons. *Dans le cas du plomb, les teneurs indiquées sont celles visées mais il n'a pas été possible de le détecter en ICP.*

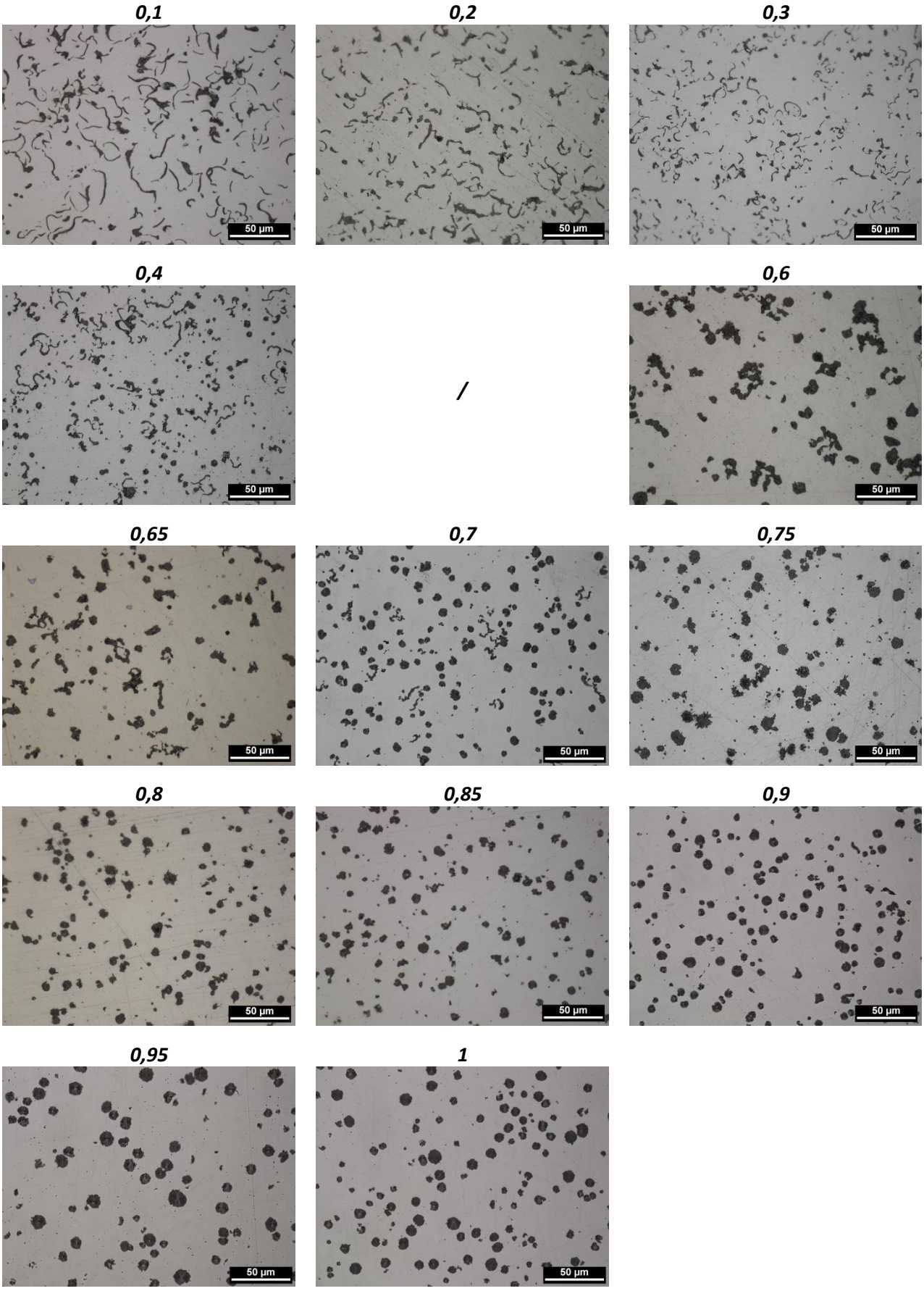


Figure 4.1. *Illustration de la forme du graphite pour les différentes valeurs de l'indice de forme.*

II. Influence du procédé sur l'action des éléments poisons

Comme dans le cas du magnésium et du cérium, le procédé de coulée par centrifugation est susceptible de jouer sur l'action des éléments poisons en raison de la vitesse de solidification très élevée et de la croissance majoritaire du graphite en phase solide pendant le traitement thermique. Une étude comparative a donc été effectuée entre des échantillons coulés en sable et des pièces centrifugées en réalisant des ajouts d'aluminium similaires dans les deux cas. L'utilisation de cet élément se justifie par le fait que son seuil de nocivité est relativement élevé, potentiellement au-dessus du seuil de détection des techniques d'analyses chimiques locales (microsonde, SIMS). Par la suite des ajouts massifs d'éléments poisons ont été opérés et l'influence des conditions de traitement thermique sur l'action de ces éléments et la croissance du graphite a été étudiée.

II.1. Influence de la vitesse de refroidissement sur l'action des éléments – additions d'aluminium.

La Figure 4.2 illustre les formes de graphite observées dans les différents échantillons en fonction du procédé et des ajouts d'aluminium réalisés. Dans le cas des échantillons moulés en sable (Figures 4.2 a-c), une dégénérescence de la forme du graphite apparaît avec l'addition d'aluminium et se traduit par la présence de particules vermiculaires dont la quantité augmente avec la teneur en aluminium. En revanche, l'observation des pièces centrifugées à l'état brut de coulée (Figures 4.2 d-f) ne montre pas d'effet néfaste de l'aluminium dans ces conditions et le graphite obtenu est sphéroïdal. Ceci est en accord avec les travaux de Fargues et Margerie [51] et confirme que l'augmentation de la vitesse de refroidissement favorise la croissance sphéroïdale du graphite et limite l'effet néfaste de certains éléments tels que l'aluminium. Dans le cas du procédé de centrifugation, il est donc possible de supposer que les seuils critiques en éléments poisons seront supérieurs à ceux reportés pour les pièces moulées en sable. Après traitement thermique (Figures 4.2 g-i), les échantillons centrifugés ne présentent toujours pas de dégénérescence du graphite, ce qui suggère que cet élément ne modifie pas non plus la croissance du graphite pendant la graphitisation pour les teneurs en aluminium atteintes.

Comme pour le magnésium, un des mécanismes d'action évoqué pour les éléments poisons serait une adsorption à la surface du graphite qui modifierait sa croissance. Des analyses chimiques locales de la distribution de l'aluminium autour des particules de graphite ont été entreprises afin de mettre là-aussi en évidence une possible accumulation de cet élément au niveau de l'interface graphite/matrice. Les graphes de la Figure 4.3 présentent des profils de concentration mesurés en microsonde électronique sur différents types d'échantillons observés précédemment, centrifugés ou moulés en sable et avec ou sans addition d'aluminium. Quelles que soient les conditions de coulées,

les mêmes observations sont faites : une plus grande concentration en aluminium est mesurée dans la matrice que dans le graphite sans aucun pic au niveau de l'interface. Aucune accumulation n'est mise en évidence et il est intéressant de noter que les concentrations mesurées dans la matrice près des nodules sont soit du même ordre soit supérieures à la concentration globale de l'échantillon. D'autres analyses ont été réalisées sur un échantillon centrifugé pour lequel de nombreux éléments poisons ont été ajoutés (échantillon Poisons_19). Les profils de concentration en aluminium mesurés en microsonde montrent exactement les mêmes résultats, que ce soit avant ou après le traitement thermique, tout comme les cartographies et profils obtenus par SIMS (Figure 4.4).

En comparant ces analyses à celles faites pour le magnésium, il est possible de les interpréter comme la preuve d'une interaction différente de l'aluminium avec le graphite. Cet élément présenterait une interaction moins forte que le magnésium, il pourrait s'adsorber à la surface du graphite – car il modifie sa croissance – mais il ne serait pas absorbé comme peut l'être le magnésium.

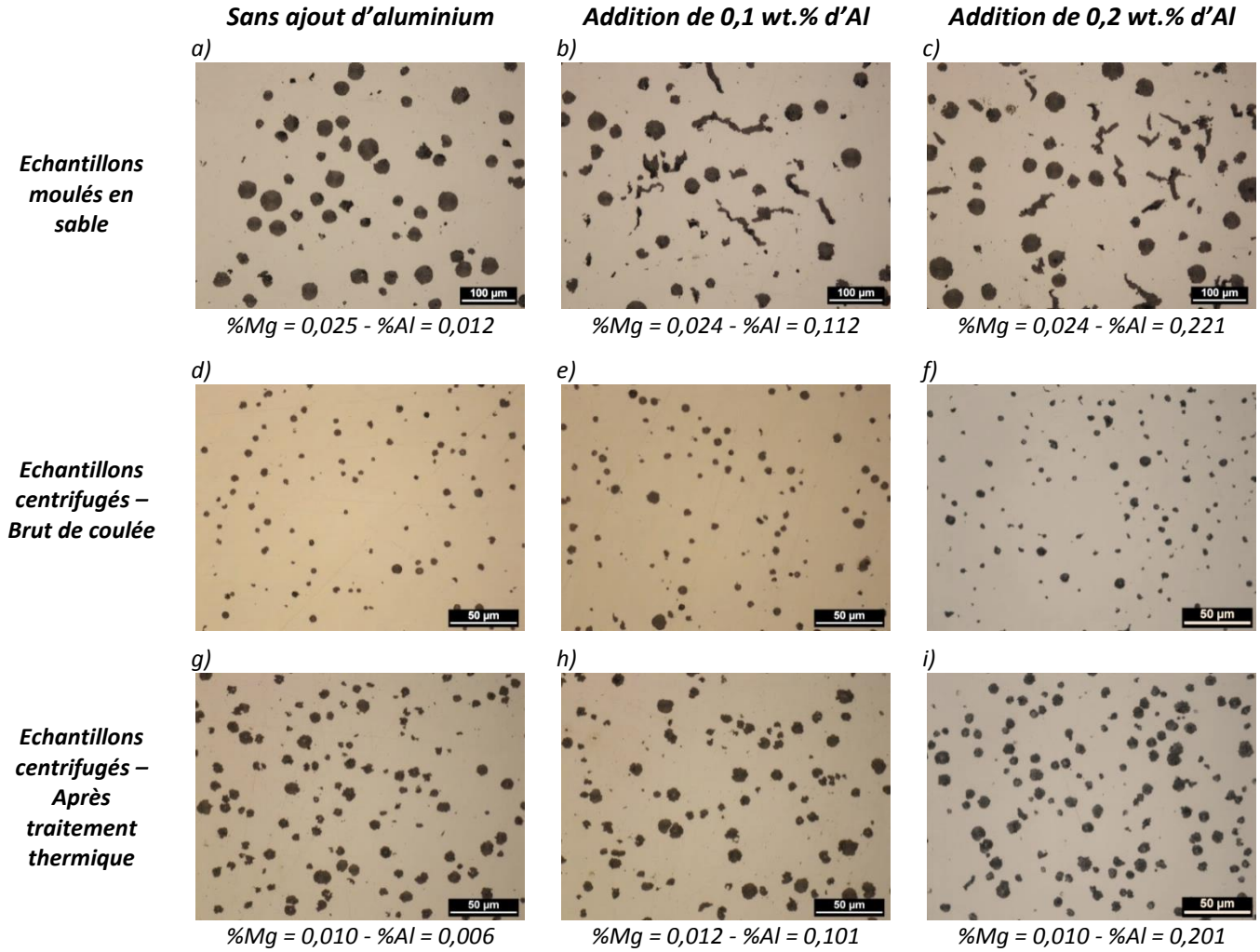


Figure 4.2. *Observations au microscope optique des échantillons pour les deux conditions de coulée et les différents ajouts d'aluminium (échantillons KB_Ref, KB_Al_1 et 2, Centrif_Ref et Centrif_Al_1 et 2).*

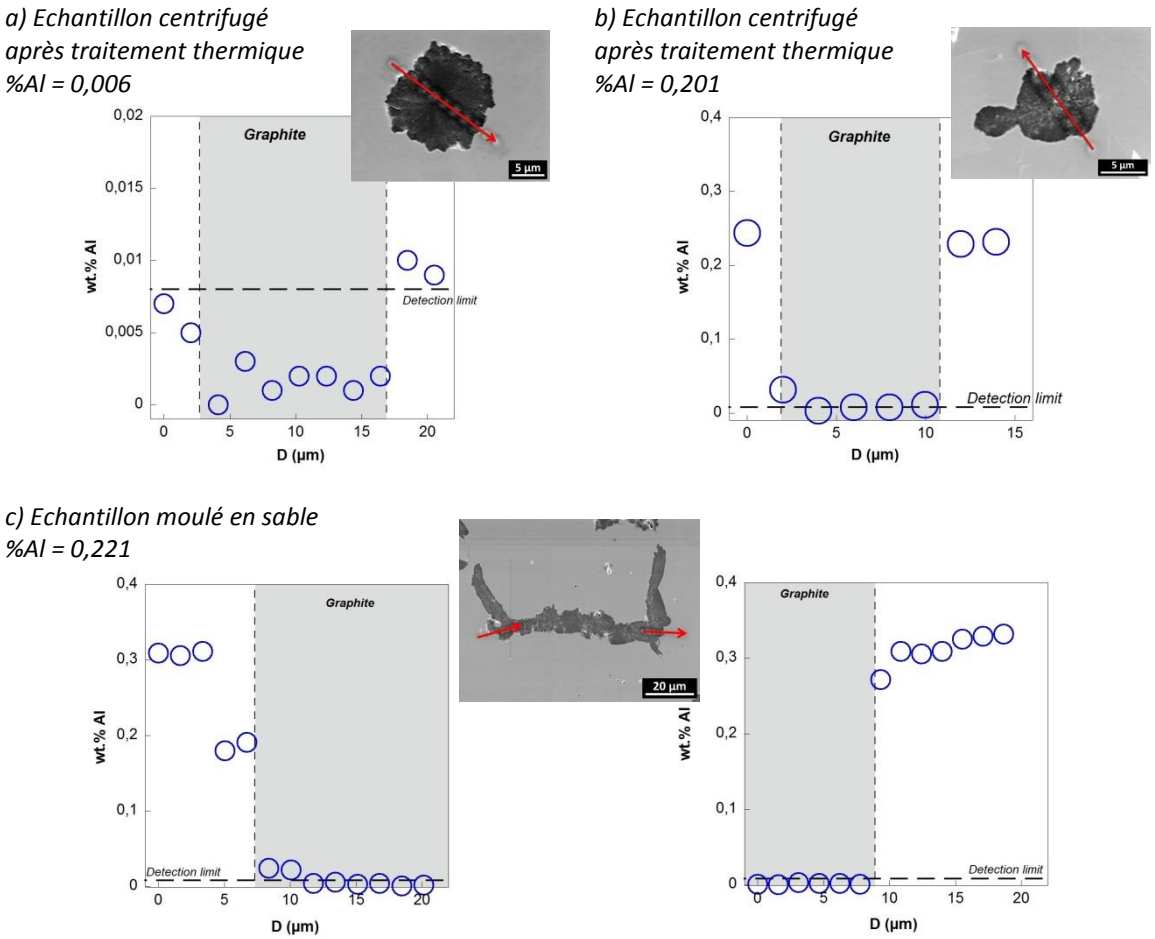


Figure 4.3. *Profils de concentration en aluminium mesurés en microsonde électronique sur divers échantillons. Les positionnements des profils sont repérés sur les images MEB jointes aux graphes.*

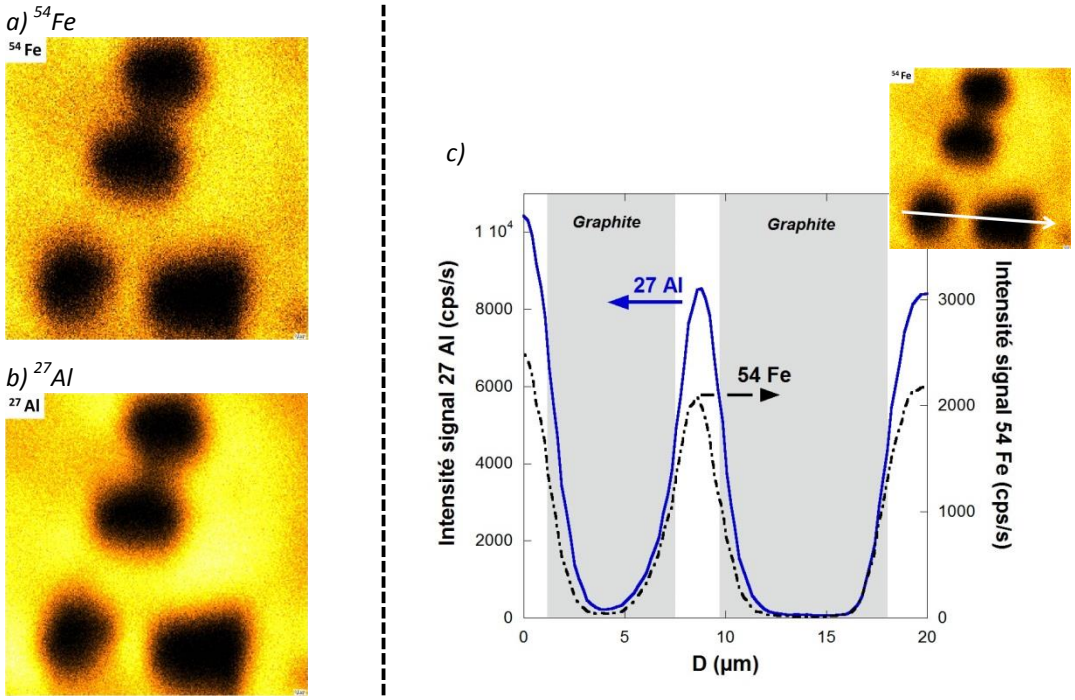


Figure 4.4. *Cartographies et profils d'intensité mesurés en SIMS pour le ^{54}Fe et le ^{27}Al dans un échantillon centrifugé après traitement thermique (échantillon Poisons_19) - %Al = 0,318. La Figure 3.18 présente les résultats correspondants pour le magnésium*

II.2. Action des éléments poisons pendant la graphitisation

Pour les essais présentés dans la section précédente, aucune dégénérescence du graphite n'a été observée dans les échantillons centrifugés suite à l'addition seule de l'aluminium. De plus, à partir d'une microstructure brute de coulée GS, aucun effet pendant la graphitisation n'est noté. Des additions plus importantes d'éléments poisons ont cependant abouti à la dégénérescence du graphite dans les pièces centrifugées et permettent également d'étudier l'effet de ces éléments pendant la graphitisation.

Un échantillon particulier a retenu notre attention car il présente une évolution de la forme du graphite dans l'épaisseur avec une dégénérescence progressive du bord extérieur vers le bord intérieur (Figure 4.5 – *Poisons 15*). Cette variation pourrait être associée soit au gradient de vitesse de refroidissement dans l'épaisseur soit à une ségrégation des éléments poisons avec l'avancée du front de solidification (ou encore une conjonction de ces deux phénomènes). Cette deuxième hypothèse semble peu probable car des mesures chimiques à travers l'épaisseur ont déjà été entreprises au cours de précédentes études au Centre de Recherche de Saint-Gobain PAM : aucune ségrégation en élément n'a pu être mise en évidence pour ces conditions de coulée (procédé De Lavaud et épaisseur de 3 mm).

a) Bord extérieur b) Mi-épaisseur c) Bord intérieur

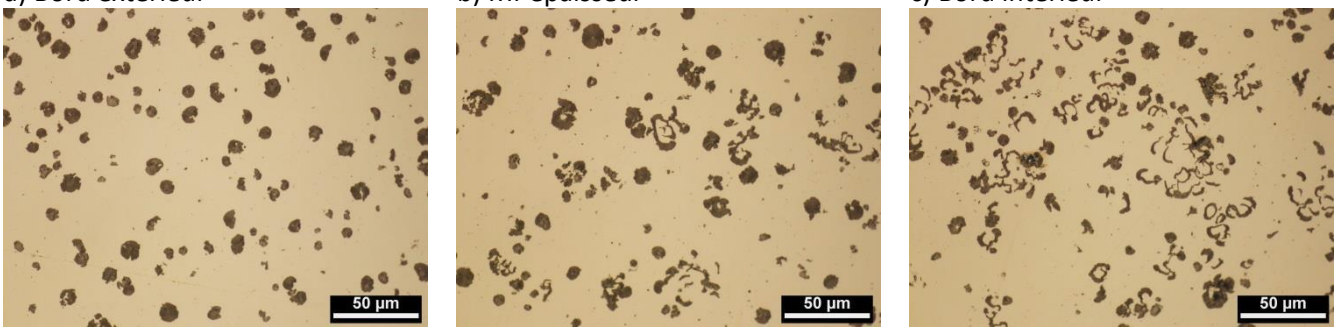


Figure 4.5. *Observations au microscope optique selon l'épaisseur d'un échantillon centrifugé présentant une évolution morphologique du graphite (Poisons_15). Observations après graphitisation à 950°C.*

Une des expériences réalisées pour cet échantillon consistait à faire le traitement thermique de graphitisation à différentes températures afin de modifier la vitesse de croissance du graphite (vitesse augmentant avec la température de traitement). Les temps de traitement ont été estimés à partir du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite en se basant sur un temps de graphitisation totale de 20 min à 950 °C. Les autres traitements ont été effectués à 850 et 1050 °C pendant respectivement 1h et 10 min. Le graphite observé dans ces différents échantillons est illustré par la Figure 4.6 où il est possible de voir que, malgré la variation des conditions de graphitisation, les formes finales observées sont similaires. Ces observations mettent en lumière une

dégénérescence du graphite pendant la croissance en phase solide qui exclut un effet stabilisateur de la coquille d'austénite évoqué parfois pour la croissance du graphite à la solidification [76].

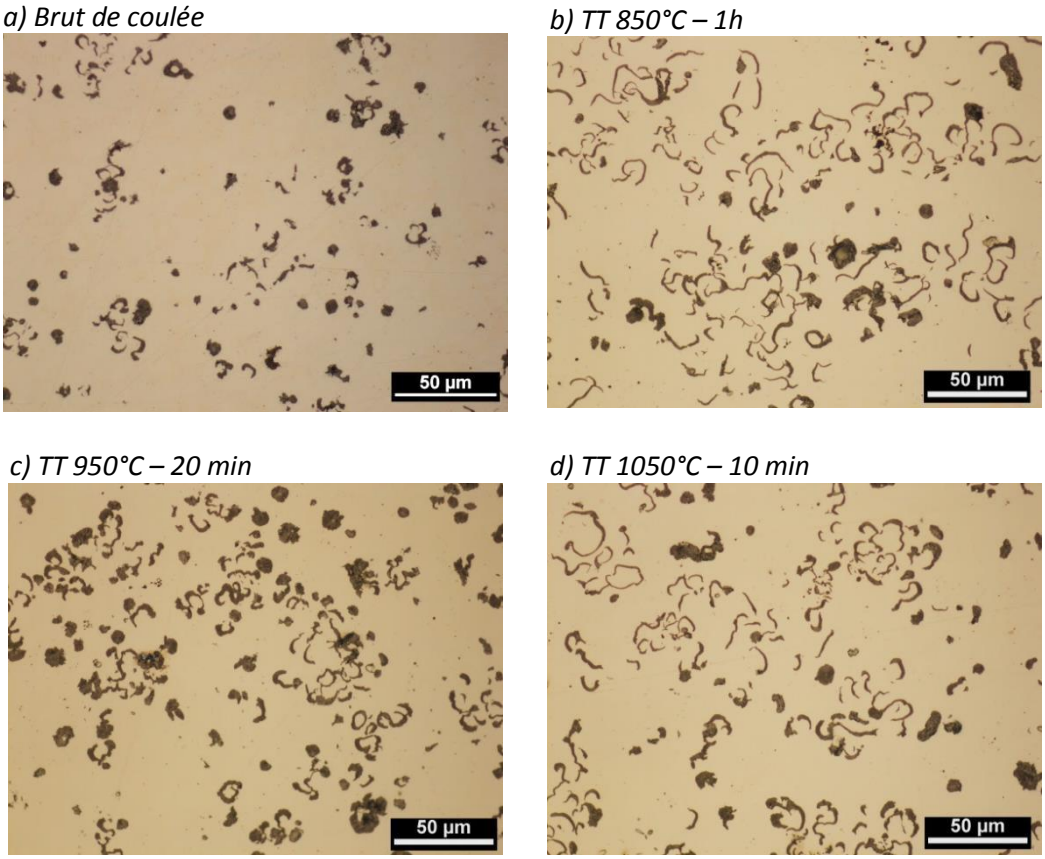
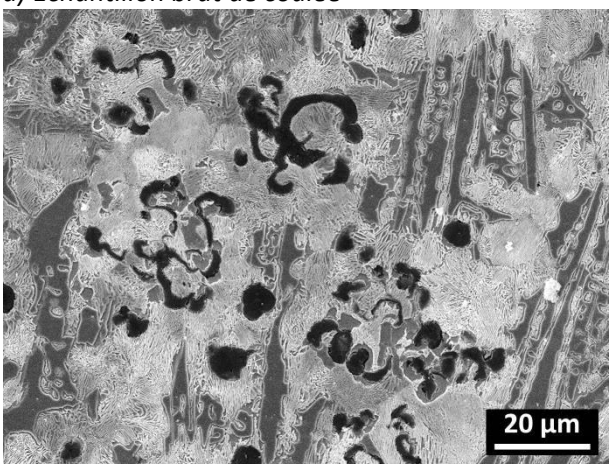


Figure 4.6. *Observations au microscope optique du bord intérieur d'un échantillon centrifugé coulé avec des ajouts d'éléments poisons (Poisons_15). Observations à l'état brut de coulée et après graphitisation à différentes températures.*

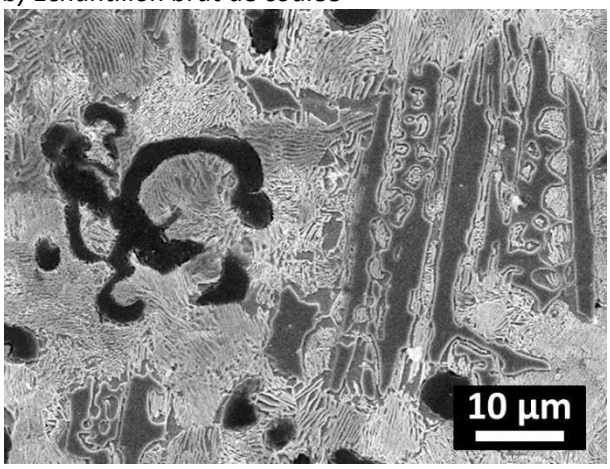
Ces expériences révèlent aussi le lien évident entre la forme du graphite obtenu à la solidification et celle observée après traitement thermique, et suggèrent que les éléments poisons peuvent avoir le même effet pendant les deux phases de croissance. Des analyses chimiques locales ont de nouveau été menées sur les formes dégénérées de graphite de cet échantillon et apportent les mêmes résultats que précédemment. A savoir, pour le magnésium des pics de concentration très fréquents au niveau de l'interface graphite/matrice, y compris pour des particules de forme très complexe, mais rien de tel dans le cas des éléments poisons quantifiables en microsonde (titane, aluminium et étain). Seules quelques interfaces présentent un pic en titane mais dans une proportion bien moindre que dans le cas du magnésium : sur 30 interfaces analysées, 21 présentent un pic en magnésium et uniquement 6 en titane. A l'image du cas de l'aluminium présenté précédemment, le titane et l'étain semblent avoir une interaction avec le graphite moins forte que celle du magnésium, et ils ne seraient donc pas absorbés pendant la croissance. Une adsorption de ces éléments à la surface reste cependant toujours envisageable pour expliquer leur rôle de poison de sphéroïdisation.

Il pourrait être supposé que la croissance dégénérée du graphite soit liée à la forme de la cémentite et de la lédéburite apparues à la solidification dans le sens où des similitudes morphologiques peuvent être faites. Cependant, les observations MEB après attaque au Nital illustrées par la Figure 4.7 montrent que les deux structures présentent un écart important d'échelle, ce qui permet d'écarter cette hypothèse. Par ailleurs, une telle hypothèse ne permettrait pas de comprendre l'obtention de structures totalement sphéroïdales à l'issue de la graphitisation. La présence des éléments traces à la solidification et pendant le traitement thermique reste donc le paramètre d'ordre un en ce qui concerne cette dégénérescence du graphite.

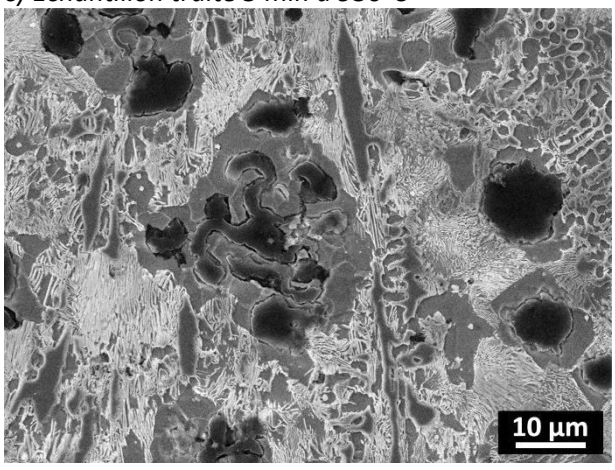
a) Echantillon brut de coulée



b) Echantillon brut de coulée



c) Echantillon traité 5 min à 950°C



d) Echantillon traité 5 min à 950°C

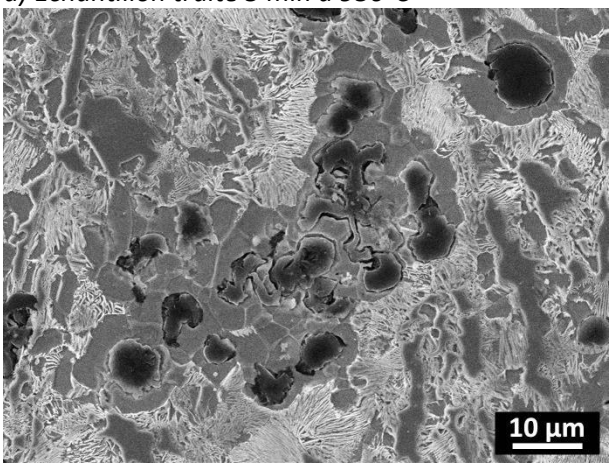


Figure 4.7. *Observations MEB après attaque Nital de formes dégénérées de graphite. Observations de l'échantillon à l'état brut de coulée (a, b) et après un traitement de graphitisation interrompu (c, d) (échantillon Poisons_15).*

Seul un cas très particulier non détaillé dans ce manuscrit a permis d'établir un lien direct entre la forme de la cémentite et celle du graphite formé pendant la graphitisation. Il s'agissait d'échantillons coulés sans inoculation avec de très fortes teneurs en soufre (0,102 à 0,43 wt.%). Dans ce cas il a été possible de reconnaitre la morphologie des anciennes lamelles de cémentite dans les formes de certaines particules de graphite précipitées en phase solide.

III. Additions conjuguées d'éléments poisons

Après avoir observé l'influence du procédé sur l'action des éléments poisons, le second objectif est de décrire le plus précisément possible l'effet de chacun d'entre eux et d'étudier de possibles interactions. Pour cela, de nombreux échantillons ont été coulés en procédant à des ajouts variés d'éléments poisons. Les formes de graphite observées ont été classées à l'aide de l'indice défini dans la première partie de ce chapitre pour représenter ensuite l'évolution de la forme du graphite en fonction des différentes teneurs en éléments.

III.1. Effets des différents éléments poisons sur la forme du graphite – interactions entre éléments

L'interprétation de l'effet des différents éléments à partir du grand nombre d'échantillons coulés est compliquée par la variation des différentes teneurs en élément. Aussi, afin d'en faciliter l'analyse, il a été décidé de s'affranchir de la variation de la teneur en magnésium car celle-ci est toujours supérieure à la quantité minimale requise dans des conditions normales ; de plus sa variation reste faible si l'on exclut simplement l'échantillon Poisons_21 qui présente une concentration élevée (0,027 wt.%).

En ce qui concerne le plomb, son effet n'a pas été étudié car il n'a pas été possible expérimentalement d'introduire cet élément dans la fonte. En effet, les analyses chimiques ne montrent sa présence dans aucun échantillon, y compris lors des ajouts très importants. De plus, pour ces échantillons où la teneur en plomb visée était élevée, le graphite est sphéroïdal. Ceci tend à confirmer l'absence de plomb.

Dans un premier temps, la simple représentation graphique des valeurs de l'indice de forme du graphite en fonction des teneurs en éléments permet d'apprécier une tendance nette pour le bismuth et l'aluminium : l'effet néfaste de ces éléments est clair même en considérant tous les échantillons (Figure 4.8). En revanche, en ce qui concerne le titane, l'antimoine et l'étain, aucune tendance n'apparaît.

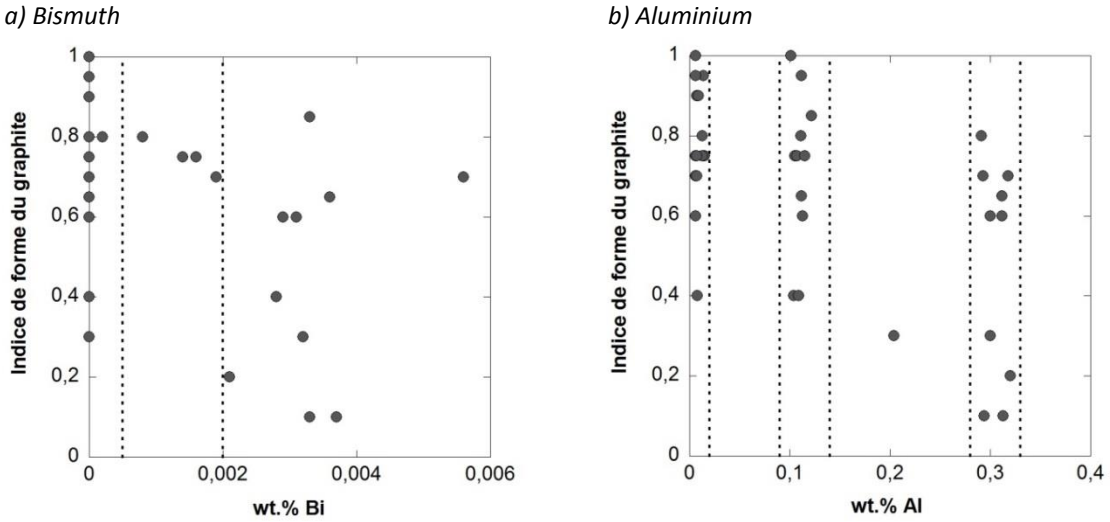


Figure 4.8. *Evolution de l'indice de forme du graphite en fonction des teneurs en bismuth (a) et en aluminium (b). Les traits en pointillés délimitent différentes gammes de concentration utilisées pour répartir les échantillons.*

Comme attendu, le bismuth se présente comme le plus critique des deux éléments car actif à des teneurs bien plus faibles que celles requises pour l'aluminium. Aussi, pour la suite de l'analyse les échantillons ont été répartis en trois classes en fonction de leur teneur en bismuth. Celles-ci sont définies comme suit :

- Classe 1 : wt.% Bi = 0 – 0,0005 (23 échantillons)
- Classe 2 : wt.% Bi = 0,0006 – 0,0020 (5 échantillons)
- Classe 3 : wt.% Bi = 0,0021 – 0,006 (10 échantillons)

En ce qui concerne les échantillons à teneur intermédiaire en bismuth (classe 2), il est possible de voir une légère décroissance de l'indice avec la teneur en bismuth. Cependant, sachant que pour les cinq pièces concernées l'indice est compris entre 0,8 et 0,7, il est impossible d'établir une quelconque tendance traduisant l'effet des autres éléments.

Il est néanmoins possible d'obtenir de nombreuses informations à partir des essais à faibles et fortes teneurs en bismuth. Ceci est illustré par les graphes de la Figure 4.9 où est représentée l'évolution de l'indice de forme du graphite en fonction des teneurs en Al, Ti, Sn et Sb en différenciant les résultats selon la teneur en bismuth. Pour l'aluminium les deux graphes confirment son effet néfaste sur la sphéroïdisation du graphite, la diminution de l'indice apparaît d'ailleurs plus prononcée dans le cas des fortes teneurs en bismuth ce qui suggère un effet additif pour ces deux éléments. En ce qui concerne le titane et l'étain, aucun lien entre la variation de la forme du graphite et la teneur en élément n'est visible pour les essais à faible teneur en bismuth, alors que pour les fortes teneurs en Bi il est possible de noter une baisse de l'indice de forme du graphite avec la concentration en éléments. Ceci sous-entend que le titane et l'étain auraient bien des effets néfastes sur la croissance sphéroïdale mais de manière relativement limitée et uniquement en cas de fortes teneurs des autres éléments poisons.

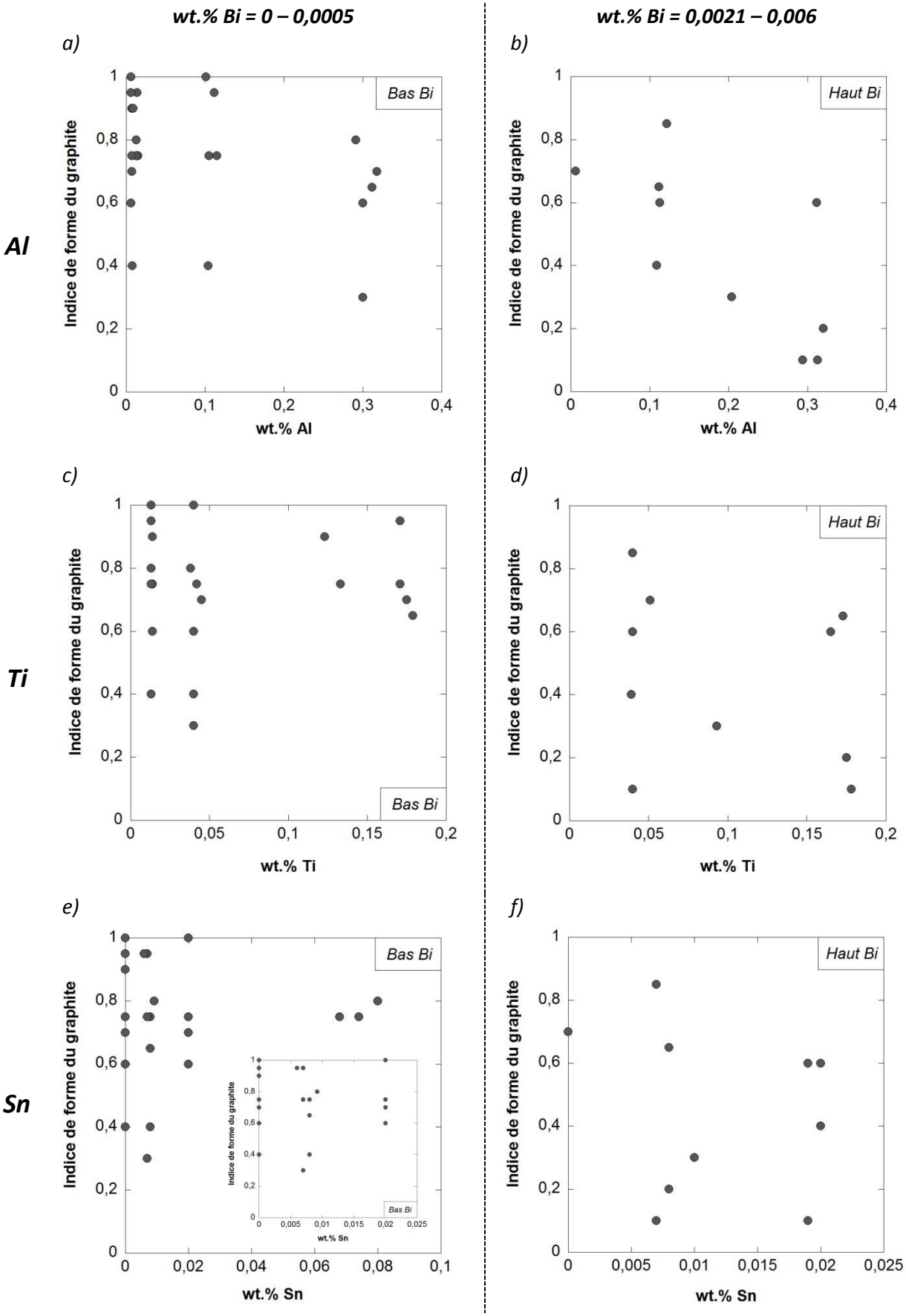


Figure 4.9. *Evolution de l'indice de forme du graphite en fonction des teneurs en aluminium (a, b), titane (c, d), étain (e, f) et antimoine (g, h) pour deux domaines de concentration en bismuth. (fin page suivante)*

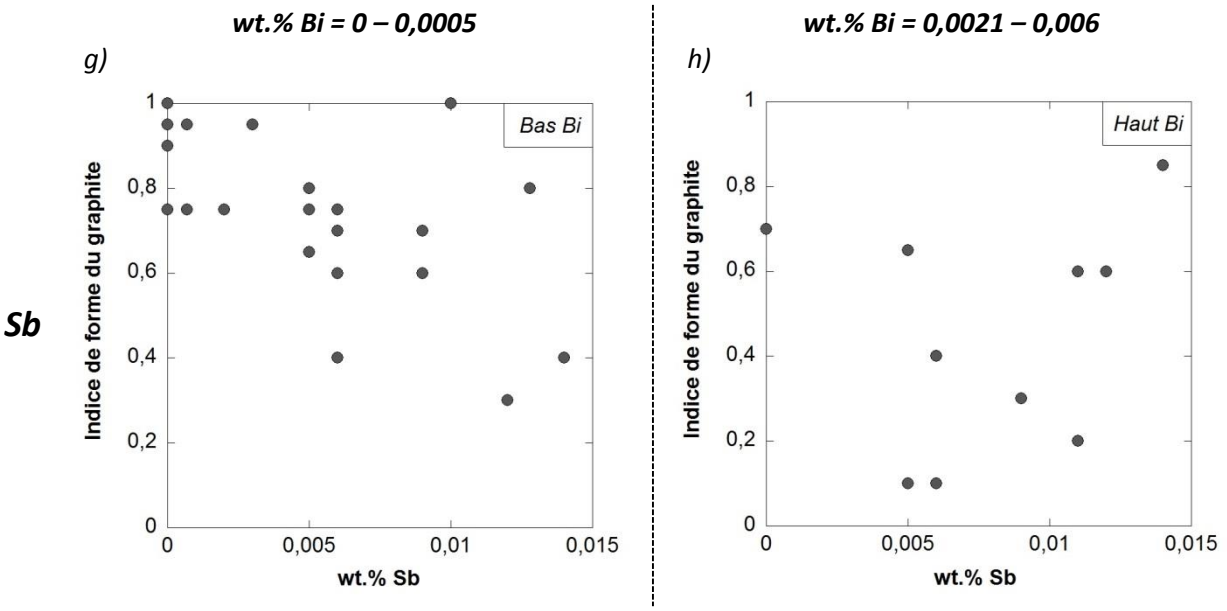


Figure 4.9 (suite). *Evolution de l'indice de forme du graphite en fonction des teneurs en aluminium (a, b), titane (c, d), étain (e, f) et antimoine (g, h) pour deux domaines de concentration en bismuth.*

Enfin, dans le cas de l'antimoine les graphes révèlent deux effets potentiels en fonction de la teneur en bismuth (Figure 4.9 g-h) : les essais sans ajout de Bi montrent une baisse globale de l'indice de forme du graphite avec la concentration en antimoine tandis que les échantillons à fortes teneurs en bismuth présentent une tendance plus complexe avec ce qui semble être un minimum de l'indice de forme pour les teneurs intermédiaires en Sb.

Afin d'appuyer ces observations, les essais à faibles teneurs en bismuth peuvent également être répartis en fonction de la teneur en aluminium qui apparaît très clairement comme un élément poison. Trois nouvelles gammes de compositions sont alors définies comme suit (Figure 4.8.b) :

- Classe 1bis wt.% Bi = 0 – 0,0005 et wt.% Al = 0 – 0,020 (13 échantillons)
- Classe 1ter wt.% Bi = 0 – 0,0005 et wt.% Al = 0,090 – 0,140 (5 échantillons)
- Classe 1quater wt.% Bi = 0 – 0,0005 et wt.% Al = 0,280 – 0,330 (5 échantillons)

La classe 1bis rassemble les essais sans ajout de bismuth et à faible teneur en aluminium. Le graphe de la Figure 4.10.a montre que dans ce cas l'indice de forme du graphite diminue de manière linéaire avec la concentration en antimoine, ce qui confirme l'effet néfaste de cet élément quand il est ajouté seul. Pour les deux autres sous-catégories, le faible nombre d'échantillons ne permet pas de mettre en évidence une tendance claire (Figure 4.10.b). Les essais à fortes teneurs en bismuth peuvent également être répartis en fonction de la teneur en aluminium comme suit :

- Classe 3ter wt. % Bi = 0,0021 – 0,006 et wt. % Al = 0,090 – 0,140 (4 échantillons)
- Classe 3quater wt. % Bi = 0,0021 – 0,006 et wt. % Al = 0,280 – 0,330 (4 échantillons)

Il n'est pas possible de définir une classe 3bis car un seul échantillon répondrait à ses critères.

Le graphe de la Figure 4.10.c montre l'évolution de l'indice de forme du graphite pour ces deux dernières sous-catégories (l'échantillon ayant une teneur en aluminium de 0,204 wt.% a été ajouté pour comparaison) et il confirme l'effet positif d'un ajout d'antimoine sur la forme du graphite dans le cas de concentrations élevées des autres éléments poisons. Cependant, le nombre très limité d'échantillons sur ces graphes incite à rester prudent avec les sous-divisions définies ci-dessus.

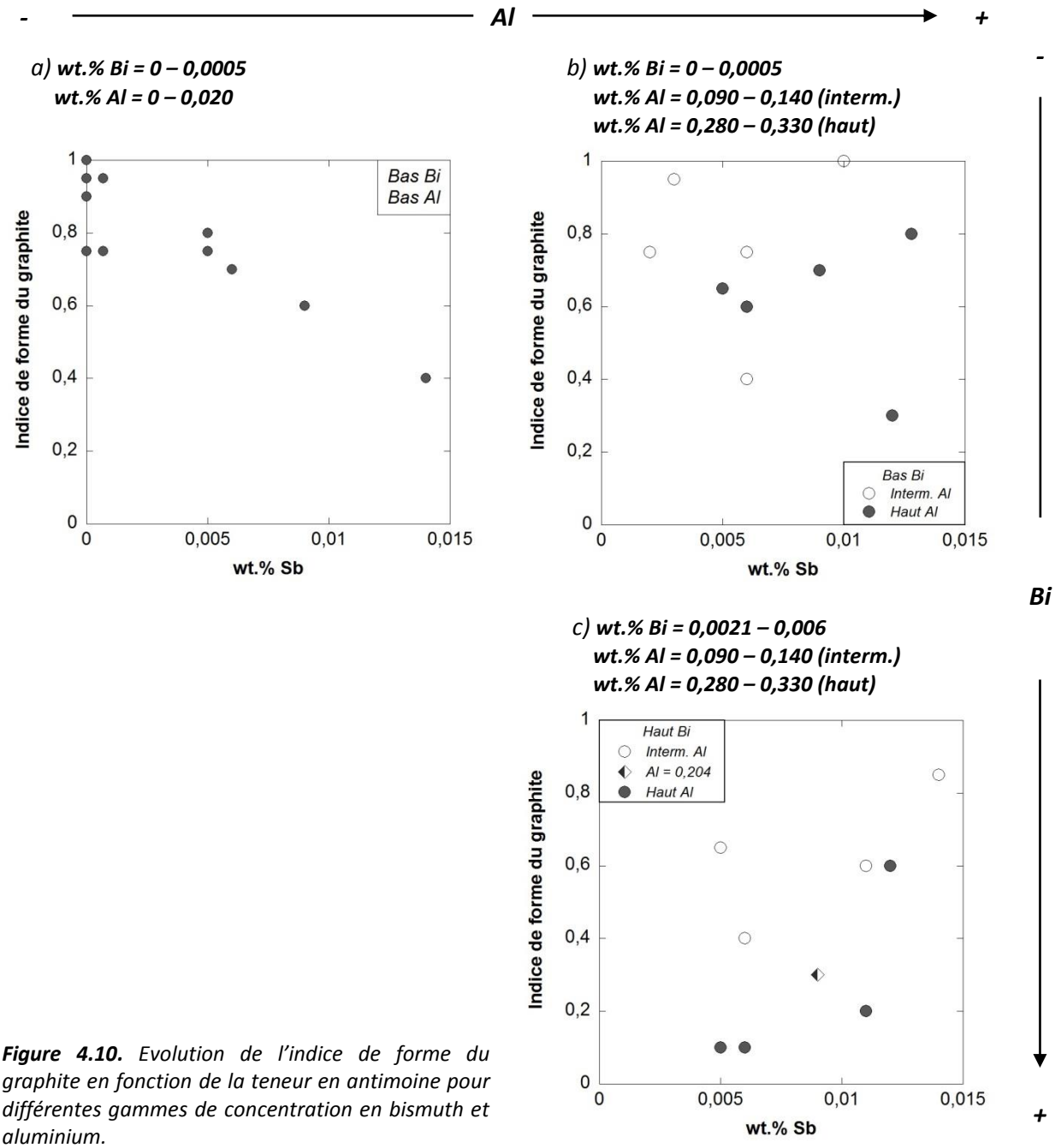


Figure 4.10. *Evolution de l'indice de forme du graphite en fonction de la teneur en antimoine pour différentes gammes de concentration en bismuth et aluminium.*

Pour s'assurer qu'il n'existe pas de biais dans cette analyse dû à la démarche utilisée, celle-ci a été reprise en commençant cette fois-ci à différencier les résultats selon les autres teneurs en éléments (Ti, Sn, Sb) et les résultats observés sont identiques, à savoir :

- Un effet néfaste très clair pour le bismuth et l'aluminium, effet beaucoup plus prononcé dans le cas du bismuth car cet élément est actif à des teneurs bien plus faibles.
- Le titane et l'étain affectent très peu la forme du graphite et ont un effet néfaste uniquement visible pour les échantillons à fortes teneurs en bismuth et aluminium.
- L'antimoine ajouté seul agit clairement comme un poison de sphéroïdisation ; à l'inverse, pour des fortes teneurs en bismuth et aluminium, l'ajout de cet élément favorise la forme sphéroïdale du graphite. Ces observations suggèrent une interaction entre l'antimoine et le bismuth ou l'aluminium à l'origine de ce changement d'action.

III.2. Description de l'évolution de la forme du graphite par une équation

Suite aux tendances observées dans la section précédente, l'objectif ici est de construire une corrélation permettant de prédire l'évolution de la forme du graphite avec les ajouts d'éléments poisons. Le problème principal réside dans la représentation de l'effet de l'antimoine qui semble varier avec les autres concentrations en éléments. La première étape a consisté à attribuer des coefficients au bismuth et à l'aluminium qui sont les deux éléments pour lesquels l'effet néfaste est le plus marqué. En reprenant les graphes de la Figure 4.8 et en représentant l'évolution de l'indice I sous forme linéaire il est possible de quantifier l'impact des deux éléments (Figure 4.11). Les droites sont placées manuellement pour représenter au mieux les tendances observées et les coefficients obtenus pour le bismuth et l'aluminium sont respectivement **-108** et **-1**. La première approximation de l'indice de forme s'écrirait donc :

$$\mathrm{I_{calc}} = \text{constante} - 108\ \text{wt.}\,\%(\mathrm{Bi}) - \text{wt.}\,\%(\mathrm{Al}) \qquad (4.1)$$

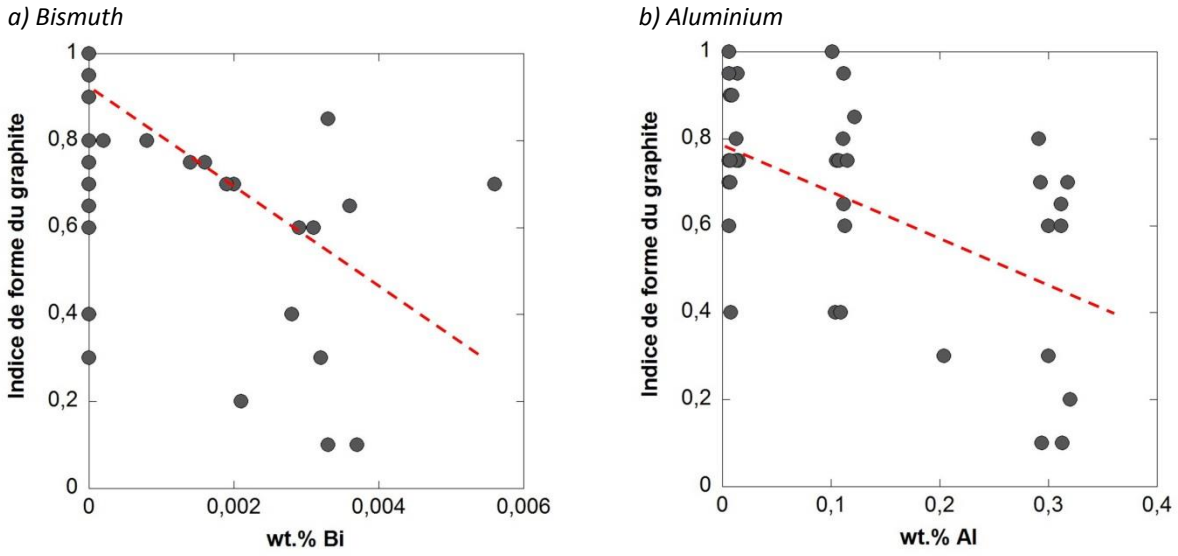


Figure 4.11. *Evolution de l'indice de forme du graphite en fonction des teneurs en bismuth (a) et en aluminium (b).*

Pour s'intéresser à l'influence de l'antimoine, on reporte alors les valeurs de $\mathrm{I_{exp}} + 108 \cdot \text{wt.}\,\%(\mathrm{Bi}) + \text{wt.}\,\%(\mathrm{Al})$ en fonction des teneurs en antimoine (Figure 4.12). La distribution des points peut être représentée par une parabole centrée sur une teneur en antimoine de 0,0075 wt.%. Comme précédemment, en faisant manuellement cette régression, l'équation de cette parabole peut être déterminée et on obtient une contribution de l'antimoine sous la forme :

$$\mathrm{I_{calc}} = \text{constante} - 108\ \text{wt.}\,\%(\mathrm{Bi}) - \text{wt.}\,\%(\mathrm{Al}) + 17780 \cdot [\text{wt.}\,\%(\mathrm{Sb}) - 0{,}0075]^2 \qquad (4.2)$$

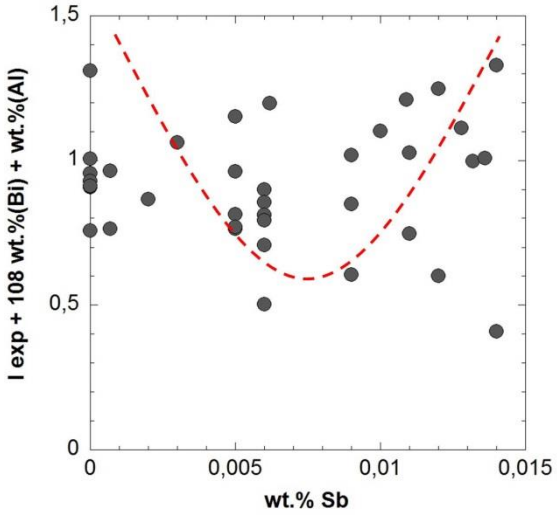


Figure 4.12. *Evolution de la valeur I_{exp} + 108 wt.%(Bi) + wt.% (Al) en fonction de la teneur en antimoine.*

Sachant que les effets négatifs du titane et de l'étain sont relativement limités, il semble possible de tester dès maintenant les résultats obtenus avec l'équation 4.2. Pour déterminer le terme constant de cette équation, celui-ci est calculé pour tous les échantillons en considérant la valeur expérimentale de l'indice de forme. La moyenne obtenue sur tous les essais est de 0,5. En reportant cette valeur dans l'équation 4.2 il est possible de recalculer pour toutes les compositions la valeur de l'indice de forme. La Figure 4.13 représente les valeurs d'indice calculées en fonction des valeurs déterminées expérimentalement. Le résultat obtenu montre une distribution des points relativement importante mais la tendance globale de l'évolution de l'indice de forme est bien reproduite par le calcul.

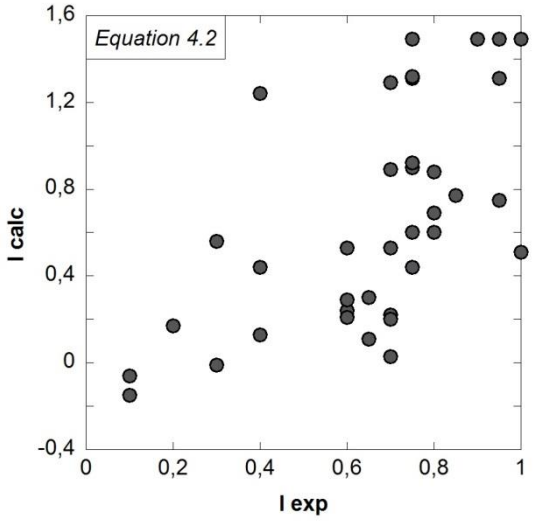


Figure 4.13. *Représentation graphique des indices de forme du graphite calculés à partir de l'équation 4.2 en fonction des valeurs expérimentales pour tous les échantillons avec ajout d'éléments poisons.*

III.3. Formation d'inclusions suite à l'ajout d'éléments poisons

L'une des actions des éléments traces présents dans la fonte serait de former des inclusions pouvant parfois piéger des éléments sphéroïdisants (magnésium et cérium). Ceci est clairement visible dans le cas du titane qui a une très forte tendance à former des inclusions du type carbures et carbonitrures TiC et Ti(C, N) [46-48]. Ces inclusions sont aisément reconnaissables en raison de leurs formes très "géométriques" mais elles peuvent également faire partie de composés multiphasés comprenant un sulfure ou un oxyde (Figure 4.14). Une partie d'entre elles est visible dans la matrice mais elles peuvent également servir de germes pour le graphite car du titane est régulièrement observé lors des mesures réalisées au centre des nodules (mesures EDS ou WDS). Une étude de ces inclusions sur une fonte centrifugée à forte teneur en titane (wt.% Ti = 0,175 – *Poisons_19*) a été réalisée et est détaillée en Annexe 3. Celle-ci révèle que 80 % des inclusions de titane analysées dans la matrice sont des carbures/carbonitrures de titane, les autres étant des particules constituées de magnésium allié à du titane, de l'aluminium et des éléments tels que le chrome, le manganèse et ponctuellement l'antimoine. Des mesures microsonde réalisées sur la matrice permettent d'estimer la quantité de titane dissous à environ 0,030 % massiques. En considérant uniquement les inclusions monophasées assimilées à des carbures TiC, la teneur massique de titane présent dans ces inclusions atteint 0,14 %, la quantité restante de titane (0,005 wt.%) étant en partie comprise dans les inclusions de composition plus complexe et dans les germes de graphite. Ces estimations sont en accord avec les observations expérimentales réalisées précédemment qui indiquent une action directe très limitée du titane sur la forme du graphite.

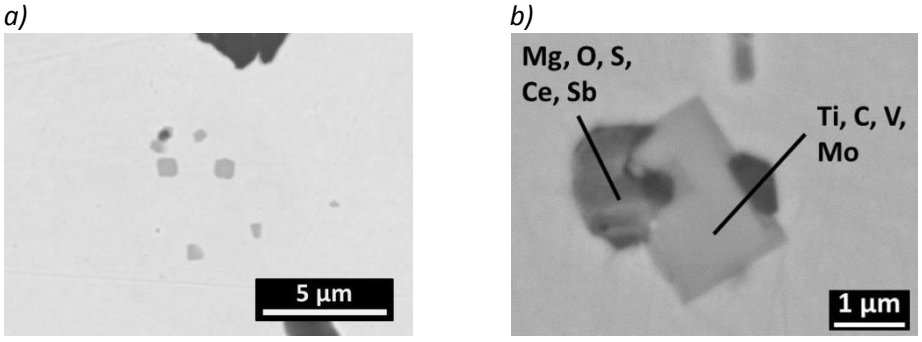


Figure 4.14. *Observation MEB d'inclusions de titane présentes dans la matrice ferritique (a). Illustration d'une inclusion multiphasée dont la composition chimique a été analysée par EDS (b). (échantillon Poisons_19)*

Une telle analyse quantitative n'a pas pu être réalisée expérimentalement pour les autres éléments poisons car même s'ils peuvent être également observés dans des inclusions, celle-ci sont le plus souvent multiphasées, ce qui rend toute estimation quantitative impossible.

Le Tableau 4.3 répertorie les différents composés définis apparaissant sur les diagrammes de phases binaires des éléments poisons étudiés avec le magnésium, le cérium et le lanthane ainsi que leur température de fusion [1, 77]. Dans le cas du magnésium, il existe peu de composés définis et, hormis le Mg_3Sb_2, ils présentent tous des températures de fusion inférieures à la température de solidification de la fonte. Leur formation dans le bain de fonte liquide n'est donc pas favorisée et le piégeage du magnésium par ces éléments pour expliquer leur effet néfaste n'apparaît pas évident. Si celui-ci a lieu, il se fera par la formation d'inclusions multiphasées comprenant des oxydes et des sulfures. L'interaction directe des éléments poisons avec le graphite lors de sa croissance apparaît alors comme un mécanisme d'action d'autant plus important pour expliquer l'action de ces éléments.

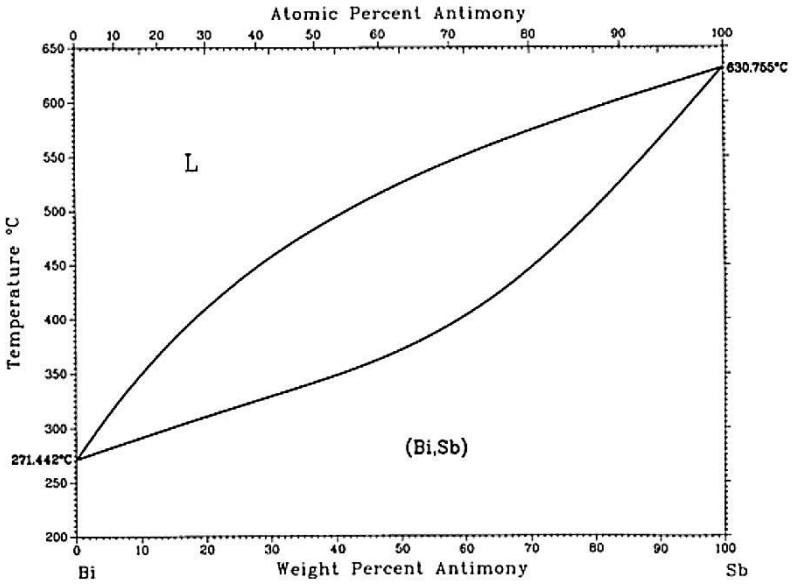
Dans le cas du cérium et du lanthane en revanche, de nombreux composés définis formés avec les éléments poisons étudiés sont répertoriés et, pour la plupart d'entre eux, leur température de fusion est supérieure à la température de solidification de la fonte. La réaction entre ces différents éléments dans le bain de fonte liquide explique l'effet "antidote" généré par un ajout de terres rares.

	Température de fusion		**Température de fusion**		**Température de fusion**
Al_3Mg_2	450°C	Al_2Ce	1480°C	Al_2La	1405°C
$Al_{12}Mg_{17}$	~ 460°C	$Al_{11}Ce_3$	1235°C	Al_3La	1170°C
		Al_3Ce	1135°C	$Al_{11}La_3$	1240°C
		AlCe	845°C	AlLa	873°C
				$AlLa_3$	550°C
Mg_3Bi_2	821°C			La_4Bi_3	1670°C
				LaBi	1615°C
				La_5Bi_3	1350°C
				La_2Bi	1252°C
				$LaBi_2$	932°C
Mg_3Sb_2	1245°C	CeSb	1820°C	La_3Sb_2	~ 1690°C
		$CeSb_2$	1130°C	LaSb	~ 1540°C
		Ce_4Sb_3	1510°C	La_2Sb	~ 1460°C
		Ce_2Sb	1330°C	$LaSb_2$	1110°C
Mg_2Sn	770,5°C	Ce_5Sn_4	1510°C	La_5Sn_4	1575°C
		Ce_5Sn_3	1505°C	La_5Sn_3	1500°C
		$CeSn_3$	1162°C	LaSn	1295°C
		Ce_3Sn	940°C	La_3Sn_5	1240°C
				$LaSn_3$	1147°C
Mg_2Pb	549,5°C			La_5Pb_3	1450°C
				La_4Pb_3	1420°C
				La_5Pb_4	1350°C
				La_3Pb_4	1190°C
				$LaPb_2$	1105°C
				$LaPb_3$	1160°C

Tableau 4.3. *Composés définis formés par le magnésium, le cérium et le lanthane avec les différents éléments poisons étudiés [1, 77].*

L'effet bénéfique de l'antimoine observé lors des ajouts importants de bismuth et d'aluminium est en revanche difficile à expliquer. En effet, cet élément présente une miscibilité totale avec le bismuth (Figure 4.15.a) et il ne forme qu'un seul composé défini avec l'aluminium, composé dont la température de fusion est de 1058°C (Figure 4.15.b). L'hypothèse d'un piégeage du bismuth et de l'aluminium par l'antimoine apparaît donc peu probable et l'amélioration de la forme du graphite observée ne peut pas être expliquée ainsi.

a) Bi-Sb



b) Al-Sb

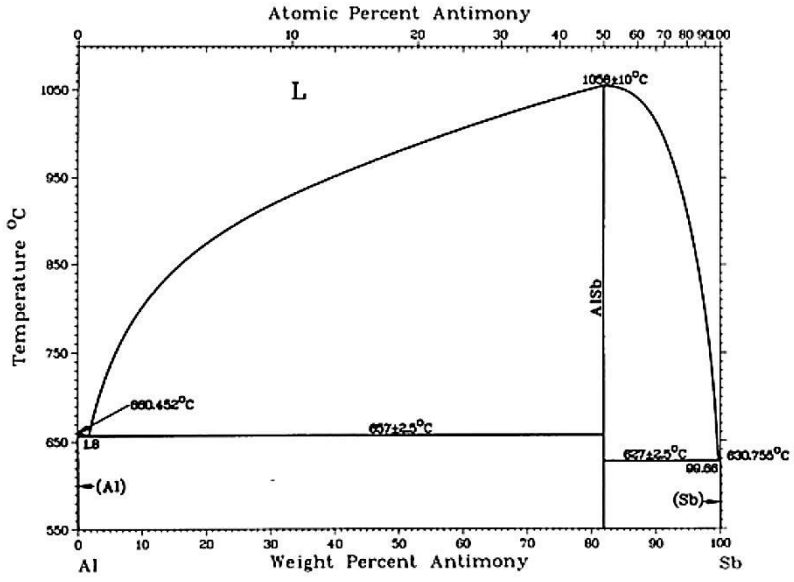


Figure 4.15. *Diagrammes de phases Bi-Sb et Al-Sb [1].*

Conclusion

L'utilisation du procédé de centrifugation pour la coulée de pièces de faible épaisseur influence de manière importante l'action des éléments traces. Ainsi, les essais réalisés avec des ajouts d'aluminium montrent que le seuil de nocivité est augmenté pour les pièces centrifugées en comparaison aux pièces moulées en sable. Ces observations sont à relier avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement qui, elle, favorise la forme sphéroïdale du graphite.

Des ajouts plus importants d'éléments poisons ont tout de même conduit à l'observation de structures dégénérées. Un lien évident entre la forme du graphite avant et après traitement thermique est visible et, comme pour le magnésium, l'effet des éléments traces étudiés dans cette partie est le même lors de la solidification et lors de la graphitisation.

Une étude statistique réalisée sur une quarantaine d'échantillons coulés avec différents ajouts d'éléments poisons a permis de montrer les effets plus ou moins néfastes de chacun. Les résultats obtenus suggèrent également une possible interaction entre certains éléments. Ceci est illustré par l'antimoine qui promeut une dégénérescence du graphite quand il est introduit seul, mais qui semble améliorer la forme de celui-ci quand il est ajouté en présence de bismuth et d'aluminium.

Pour expliquer l'action des éléments poisons, la formation de nombreuses inclusions est visible. En dehors du cas du titane, les inclusions observées sont généralement multiphasées et composées d'oxydes et de sulfures. Le piégeage du magnésium ne se fait donc pas directement sous la forme de composés définis.

5. Mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal – Modélisation et application à la croissance en phase solide

Le graphite présente une structure fortement anisotrope et sa croissance sous forme de sphère est encore source de débats. Plusieurs mécanismes déjà proposés ont été présentés dans le chapitre bibliographique mais ils sont le plus souvent élaborés en vue d'une croissance du graphite à la solidification. Le premier objectif ici est d'observer les nodules formés pendant la graphitisation afin de savoir s'ils présentent une structure similaire à celle des nodules formés en solidification ; une telle observation suggérerait que le mécanisme de croissance est identique pour les deux modes de croissance.

Par la suite, sur la base de nouvelles observations et des propositions déjà faites dans la littérature, un mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal est exposé. Un modèle mathématique associé est présenté et confronté aux résultats expérimentaux afin d'apprécier la pertinence du mécanisme développé.

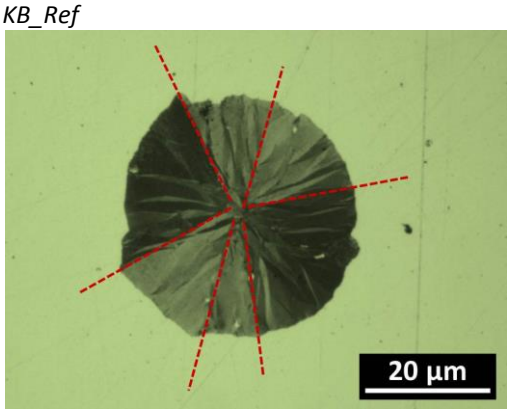
I. Observation de la structure des nodules dans les pièces centrifugées.

Des observations au microscope optique en lumière polarisée permettent de mettre en évidence la structure en secteurs des nodules de graphite car les différences d'orientation entre chaque zone induisent une réflexion de la lumière variable. La Figure 5.1 illustre les observations réalisées sur l'échantillon de référence moulé en sable et celui centrifugé ; l'échantillon coulé sans inoculation avec une forte teneur en magnésium est également présenté. Quelles que soient les conditions de croissance du graphite, la structure en secteurs observée au sein des nodules suggère une construction identique des particules.

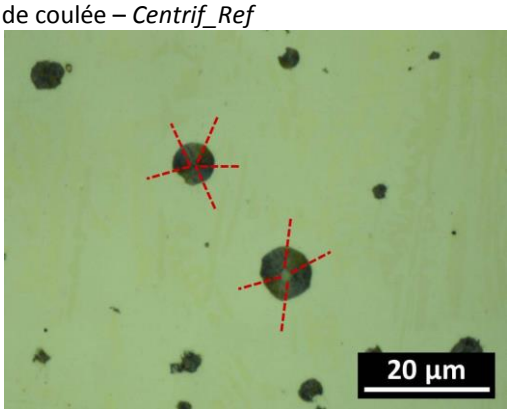
Des observations MEB après dissolution de la matrice ont également été réalisées sur ces échantillons afin d'étudier l'aspect de surface des particules de graphite (Figure 5.2). Les structures observées sur l'échantillon moulé en sable et ceux centrifugés après traitement thermique sont encore une fois similaires. Une morphologie déjà largement reportée dite en feuilles de chou (*cabbage leaf*) est visible : les blocs de graphite en surface sont allongés selon les directions prismatiques et légèrement courbés afin d'accommoder l'arrondi des sphères. Quelques nodules piégés dans le réseau de cémentite sont également visibles dans l'échantillon de référence centrifugé à l'état brut de coulée (Figure 5.2.b). Les particules observées dans ce cas présentent une surface beaucoup plus lisse mais il est possible de distinguer quelques marches de croissance pouvant être interprétées comme une initiation du développement aboutissant à la morphologie en feuilles de chou. Par ailleurs, les observations sur les particules polies montrent que l'intérieur des nodules est dense et suggèrent que la morphologie en feuilles de chou ne concerne que la surface des particules.

Les porosités observées à la surface peuvent être en partie dues à l'attaque chimique qui aurait altéré le graphite.

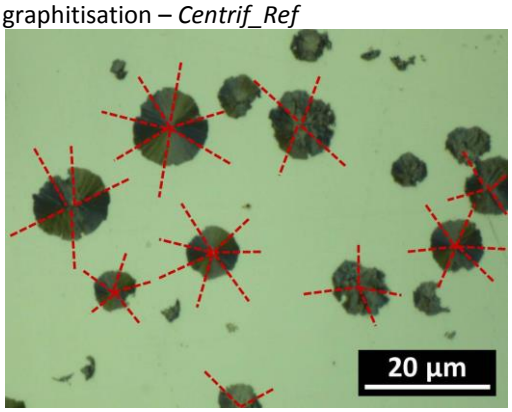
a) Echantillon de référence moulé en sable *KB_Ref*



b) Echantillon de référence centrifugé à l'état brut de coulée – *Centrif_Ref*



c) Echantillon de référence centrifugé après graphitisation – *Centrif_Ref*



d) Echantillon centrifugé non-inoculé après graphitisation – *Non_ino_3*

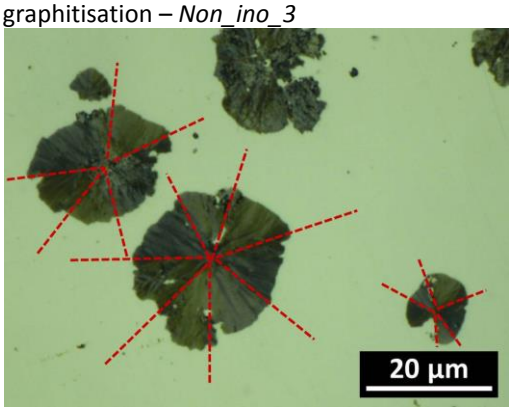


Figure 5.1. *Observations des nodules de graphite au microscope optique en lumière polarisée dans les différents échantillons étudiés.*

a) Echantillon de référence moulé en sable - KB_Ref

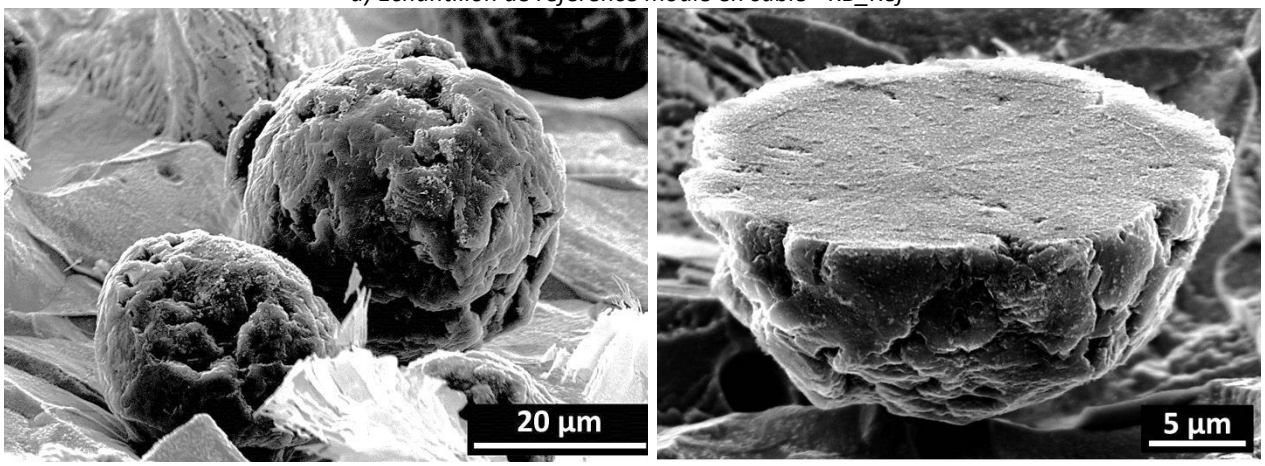
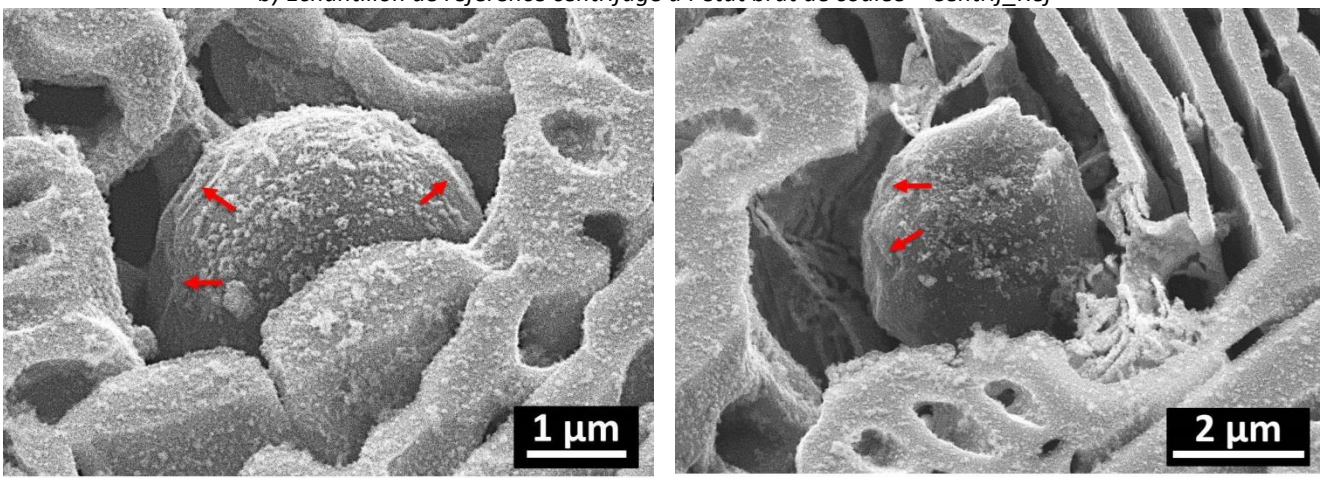
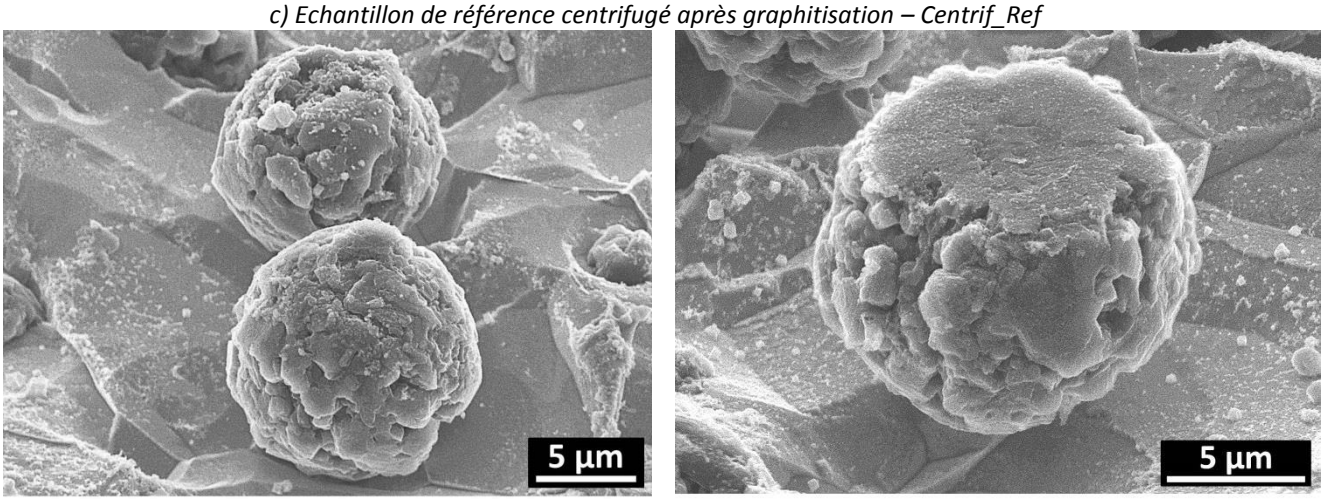


Figure 5.2. *Observations des nodules de graphite au microscope électronique à balayage après dissolution de la matrice dans les différents échantillons étudiés (fin page suivante).*

b) Echantillon de référence centrifugé à l'état brut de coulée – Centrif_Ref



c) Echantillon de référence centrifugé après graphitisation – Centrif_Ref



d) Echantillon centrifugé non-inoculé après graphitisation – Non_ino_3

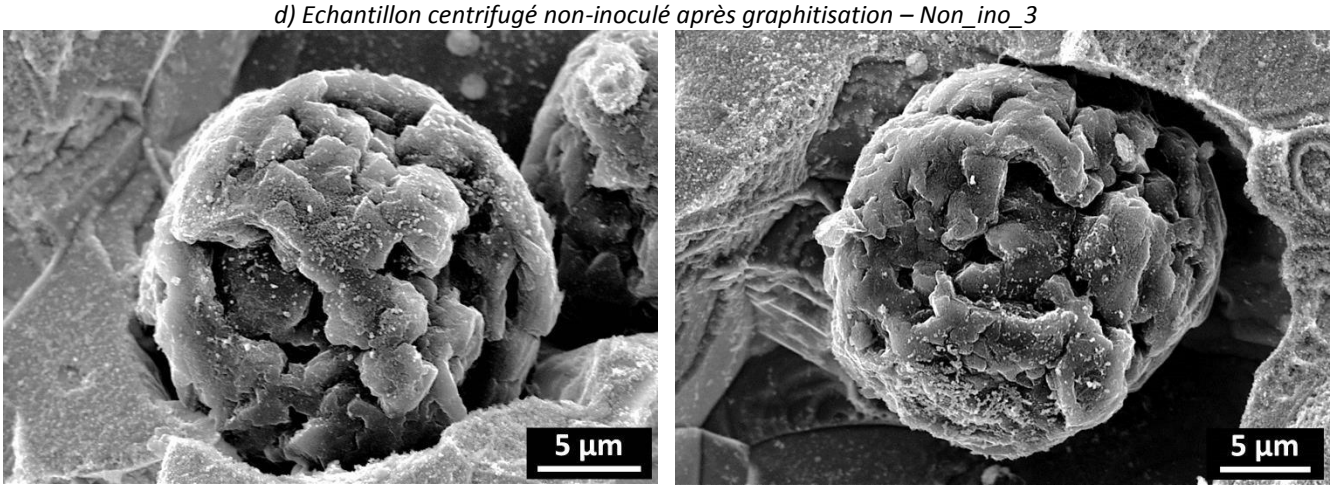


Figure 5.2 (suite). *Observations des nodules de graphite au microscope électronique à balayage après dissolution de la matrice dans les différents échantillons étudiés. Les flèches rouges ajoutées dans le cas de l'échantillon à l'état brut de coulée indiquent les marches de croissance observables (b).*

Au cours de leurs travaux, Jday et al. [78] ont réalisé des observations MET sur des échantillons centrifugés avant et après graphitisation. Suite au traitement thermique les nodules présentent une structure entièrement cristallisée et organisée en secteurs à travers toute la section. Ces observations sont identiques à celles réalisées précédemment par Theuwissen et al. [42] sur des nodules de graphite formés en solidification. Ces résultats montrent encore une fois que la croissance du graphite à partir du liquide ou à partir de la décomposition de la cémentite en phase solide aboutit aux mêmes structures. Les observations menées sur l'échantillon centrifugé à l'état brut de coulée révèlent une structure double : au cœur du nodule le graphite est cristallisé mais fortement désorienté et déformé mécaniquement, au-delà il est de nouveau cristallisé et organisé en secteurs de la même manière que pour les autres échantillons [78]. Les auteurs expliquent la déformation présente au cœur du nodule par la contrainte de compression imposée par la contraction du milieu lors de la solidification métastable. Ces résultats suggèrent surtout qu'une réorganisation voire une recristallisation du graphite est possible pendant le traitement thermique.

Toutes les observations présentées ici s'accordent à montrer que les nodules observés dans les différents échantillons ont la même structure. Elles suggèrent donc que la croissance du graphite sphéroïdal se fait selon le même mécanisme à la solidification - que ce soit à partir du liquide ou pendant la réaction eutectique – et pendant la graphitisation. De plus, le fait que les éléments traces (et notamment le magnésium) puissent avoir le même effet sur la croissance du graphite lors de la solidification et lors du traitement thermique conforte cette idée de mécanisme de croissance identique.

II. Mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal – Effet des éléments traces.

II.1. Représentation schématique de la structure des nodules

Beaucoup de mécanismes de croissance développés reposent sur une représentation du graphite sous la forme d'une sphère composée de secteurs allant du centre à la périphérie (Figure 5.3.a). Il est cependant possible d'observer très fréquemment des motifs à la surface des nodules polis (Figure 5.4.a). Une étude particulière réalisée sur ces motifs et détaillée en Annexe 4 explique ces observations par la présence de relief à la surface du graphite, relief causé par l'existence de zones adjacentes présentant des orientations différentes. Ces motifs sont donc la preuve d'une sous-division à l'intérieur des secteurs, les nodules apparaissent alors composés d'une multitude de blocs générés pendant la croissance.

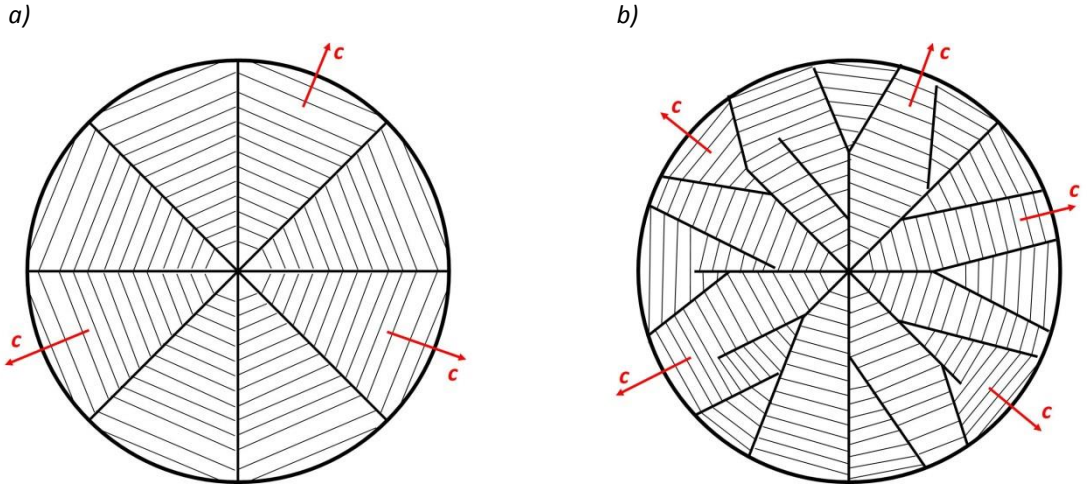


Figure 5.3. *Représentation schématique des nodules de graphite sous la forme d'une sphère composée de secteurs allant du centre à la périphérie (a) et révision de ce modèle avec une mise en avant des sous-divisions observées au sein des secteurs (b).*

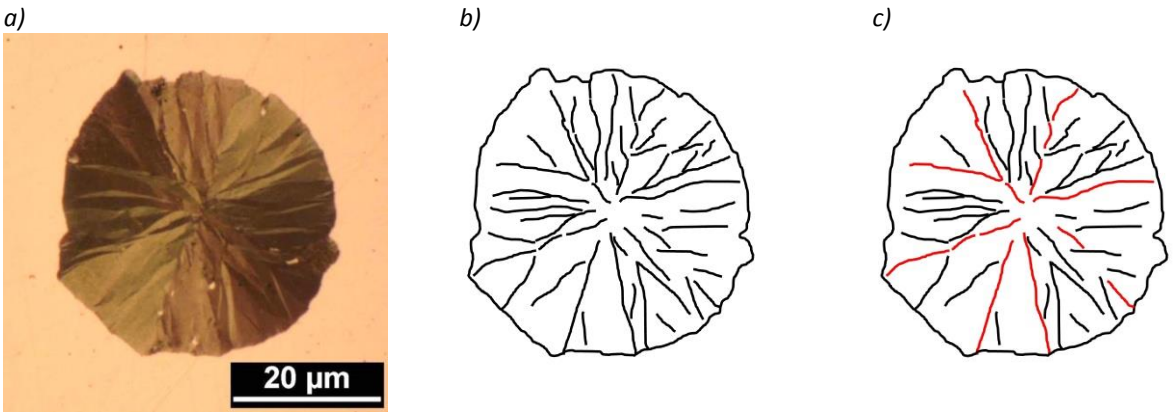


Figure 5.4. *Observation au microscope optique en lumière polarisée d'un nodule de graphite (a) et calques des motifs observés à sa surface sans (b) et avec (c) une distinction faite sur les secteurs (lignes rouges).*

La Figure 5.4 présente le calque des motifs observés sur un nodule sans (b) et avec (c) la distinction des secteurs observés en microscopie optique. La sous-division des secteurs est nette est celle-ci semble progressive avec la croissance du nodule. La Figure 5.3.b propose ainsi une révision de la représentation schématique des nodules de graphite. Il est important de noter que malgré les sous-divisions mise en avant l'orientation globale du graphite dans les nodules est telle que l'axe ***c*** est parallèle au rayon. Ceci a d'ailleurs pu être encore une fois mis en lumière à l'aide d'analyses EBSD détaillées en Annexe 5.

II.2. Mécanisme de croissance – Effet des éléments traces

Le modèle de croissance du graphite sphéroïdal développé ici s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés par Ghergu et al. [9]. Plusieurs observations MET s'accordent à dire que les nodules de graphite sont composés de "blocs élémentaires" allongés selon les directions prismatiques et d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm [43, 60, 65-67]. La croissance au sein des sphères semble donc se faire majoritairement selon ces directions prismatiques. De plus, les mêmes observations MET réfutent l'hypothèse d'une croissance autour de dislocations vis en raison de défauts d'orientations observés au sein des secteurs [65, 66]. Le développement des nodules ne peut alors se faire que par une germination constante de nouveaux blocs sur la surface extérieure du graphite, blocs qui à leur tour croissent selon les directions prismatiques. Un tel mécanisme de croissance est représenté schématiquement par la Figure 5.5. A partir d'une certaine taille de nodule il est possible d'imaginer que la germination continue sur la surface peut engendrer la formation de plusieurs blocs au sein d'un même secteur, ceci expliquant à terme l'observation de toutes les sous-divisions au sein des sphéroïdes. Sachant que les défauts de croissance favorisent la germination, les nouveaux blocs de graphite auront tendance à se former sur les bords des marches précédentes en préservant ainsi la structure en secteurs.

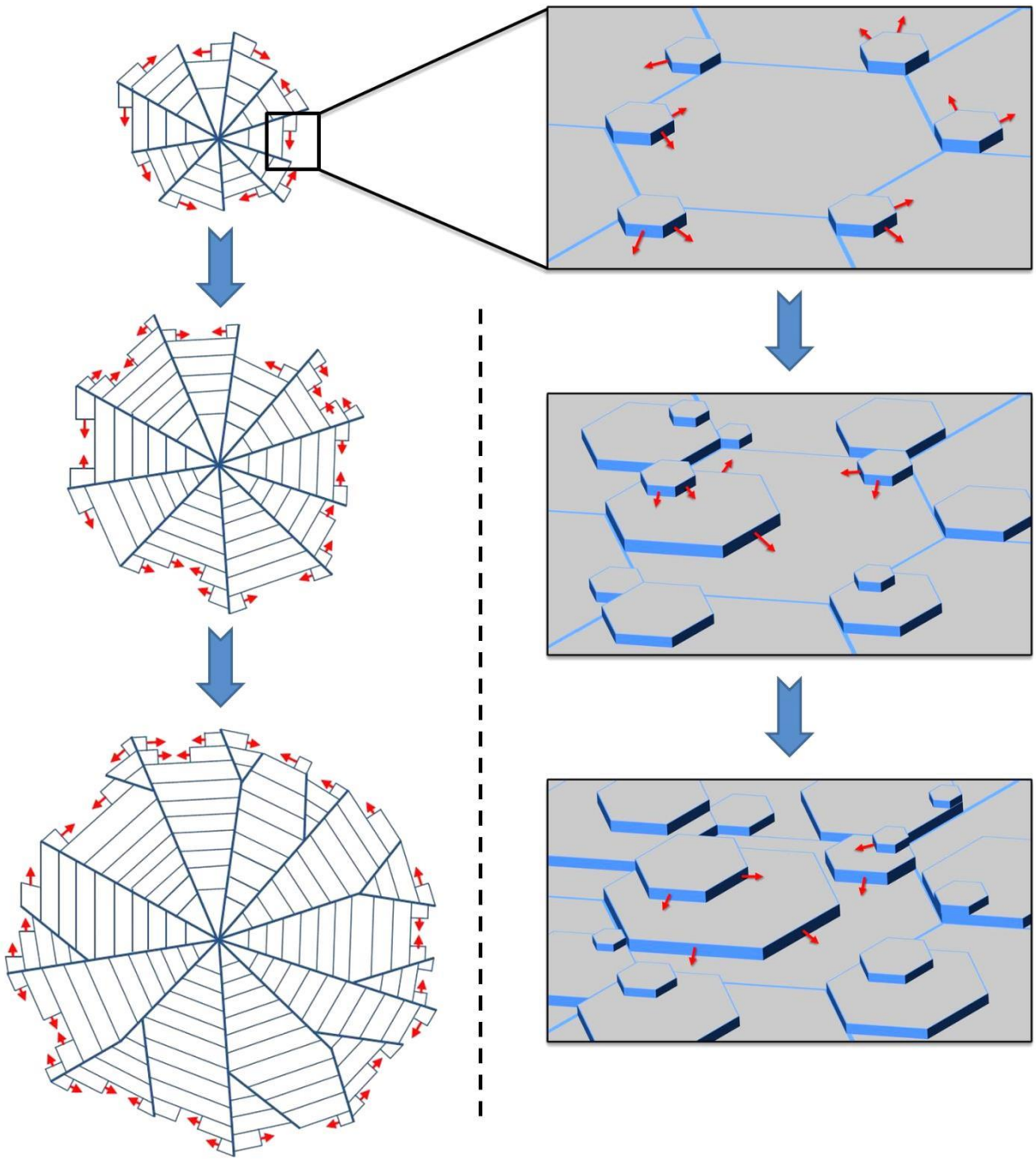


Figure 5.5. *Représentation schématique de la croissance des nodules de graphite par germination continue et croissance selon les directions prismatiques. Représentation en coupe à une échelle "globale" (gauche) et à une échelle plus locale (droite).*

La Figure 5.6 reprend ce mécanisme en ajoutant l'effet des éléments sphéroïdisants. Comme cela a été évoqué précédemment par Theuwissen pour expliquer la formation du graphite explosé [43], la contribution majoritaire du cérium (ou du magnésium) se ferait par adsorption sur les plans prismatiques qui, pour des concentrations suffisantes en éléments, entrainerait un blocage de la croissance. Une adsorption des éléments sur les plans de base qui favoriserait la germination de nouveaux blocs pourrait également être envisagée mais celle-ci n'est pas représentée ici.

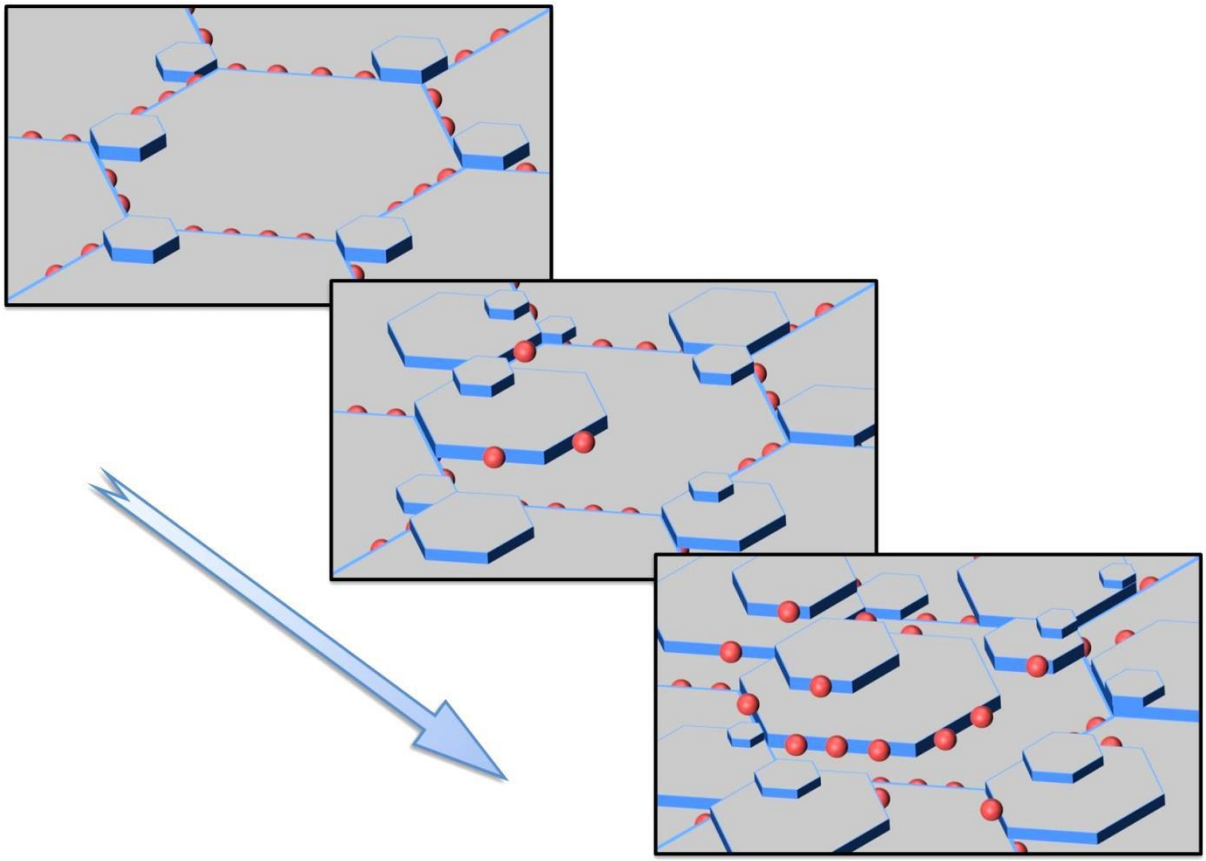


Figure 5.6. *Représentation schématique à une échelle locale de la croissance des nodules de graphite par germination continue et croissance selon les directions prismatiques en considérant l'effet des éléments sphéroïdisants (atomes rouges).*

Précisions sur les premiers instants de la cristallisation

Ce mécanisme de croissance est applicable à toutes les étapes de croissance des nodules de graphite mais il apparaît nécessaire de s'attarder sur les premiers instants de la cristallisation (Figure 5.7). En effet, pour que la croissance sphéroïdale puisse s'initier, le graphite doit avoir une importante capacité à germer sur les plans de base et l'effet des éléments traces devient alors primordial. En présence d'atomes de soufre et d'oxygène libres, le développement sous forme de lamelle est favorisé car le premier de ces éléments est susceptible de s'adsorber sur les plans de base où il bloquerait la croissance, tandis que le second s'adsorberait préférentiellement sur les plans prismatiques où il favoriserait la fixation du carbone [21, 28-30]. A l'inverse, un ajout de magnésium (ou de cérium) promeut la croissance sphéroïdale car cet élément peut d'une part fixer l'oxygène et le soufre et d'autre part s'adsorber et bloquer la croissance selon les directions prismatiques et/ou favoriser la germination sur les plans de base.

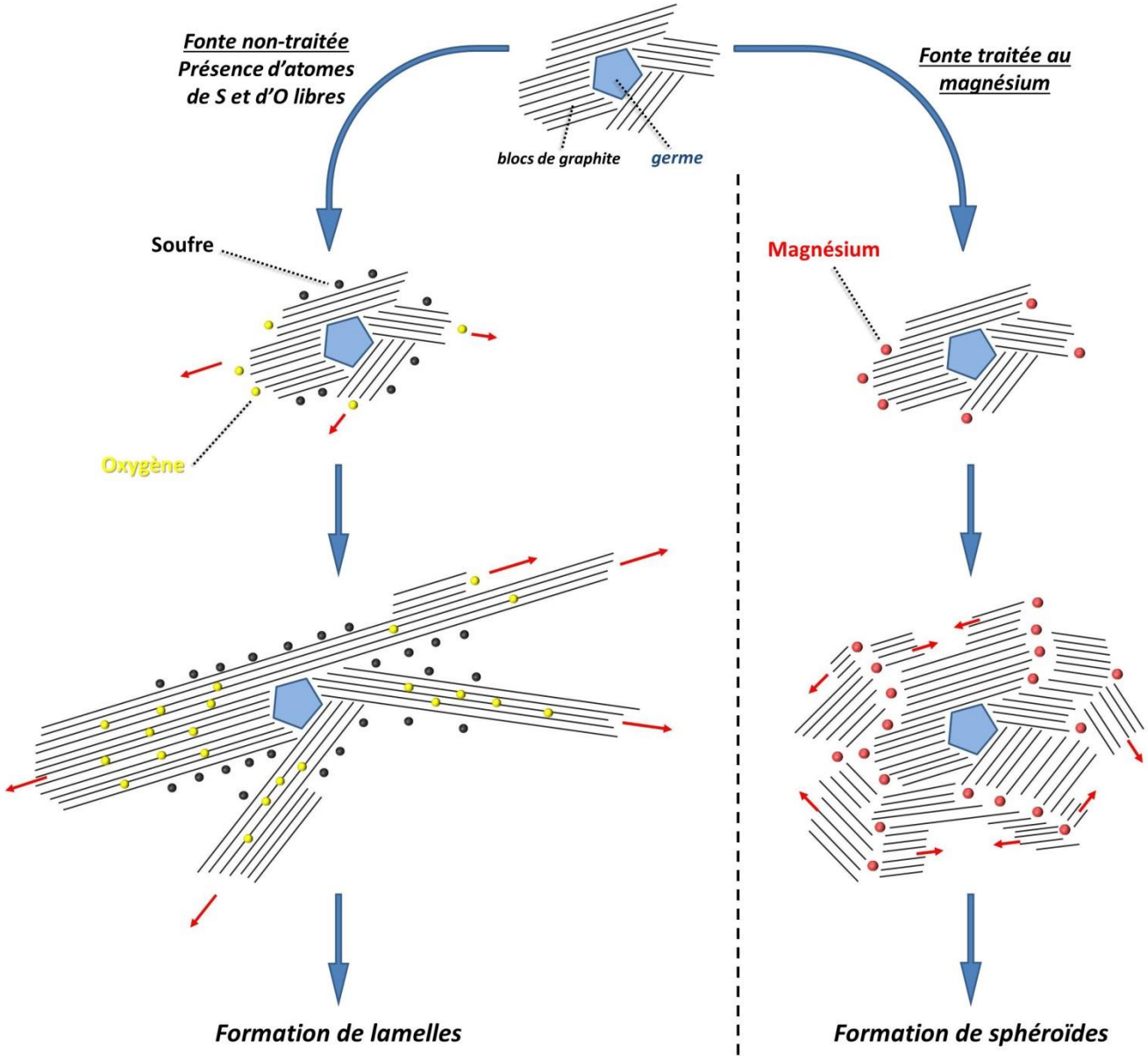


Figure 5.7. *Représentation schématique des premiers instants de la cristallisation du graphite dans le cas d'une fonte non-traitée (gauche) ou traitée au magnésium (droite).*

III. Modélisation de la croissance des nodules de graphite – Application à la centrifugation de faible épaisseur et à la croissance en phase solide.

III.1. Construction du modèle – Croissance des nodules dans le liquide.

Le modèle mathématique développé s'inscrit dans la même logique de construction que le mécanisme exposé précédemment et il repose sur l'association d'une loi de germination 2-D à une loi de croissance, les deux étant adaptées au cas de la précipitation du carbone sous forme de graphite à partir d'un alliage Fe-C. Dans un premier temps, la croissance du graphite à partir du liquide est considérée. Le détail de la démarche adoptée est décrit dans l'article reproduit en Annexe 6 [79].

Germination 2-D

En considérant un nombre n de nouveaux germes de graphite par unité de surface d'interface graphite/liquide, la vitesse de germination $J_a = \dot{n} = dn/dt$ s'écrit :

$$\mathbf{J_a \approx x_C \cdot \frac{N_A}{V_m^l} \cdot \left(\frac{|\Delta G_m|}{R \cdot T}\right)^{1/2} \cdot \frac{3 \cdot \beta \cdot D_C^{liq}}{2 \cdot a_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T}\right)} \quad (5.1)$$

où x_C est la fraction molaire de carbone, N_A le nombre d'Avogadro, V_m^l le volume molaire du liquide, ΔG_m l'énergie de Gibbs associée à la fusion et exprimée en J.mol^{-1}, R la constante des gaz parfaits, T la température considérée, β un facteur correctif associé à la structure de l'élément/la molécule précipitant [80] (β est supposé avoir une valeur proche de 1 pour des molécules simples voire des atomes et plus petite que 1 pour des molécules complexes). Dans notre cas β sera donc fixé à 1. D_C^{liq} est le coefficient de diffusion dans le liquide, a_0 le rayon atomique, Δg^* la variation d'énergie libre nécessaire à la germination et k_B la constante de Boltzmann.

En considérant un germe à la surface du graphite comme un disque de rayon r et de hauteur $h = a$ où a est la hauteur d'un plan atomique, le rayon critique de germination r^* et Δg^* s'expriment :

$$r^* = +\frac{\sqrt{\xi} \cdot \sigma}{|\Delta G_m|/V_m^{gr}} \quad (5.2)$$

$$\Delta g^* = +\frac{\pi \cdot a \cdot \xi \cdot \sigma^2}{|\Delta G_m|/V_m^{gr}} \quad (5.3)$$

où ξ représente la diffusivité de l'interface. ξ a une valeur de 1 dans le cas d'une interface nette mais sera bien plus faible dans la majorité des cas [80]. σ est l'énergie de surface du graphite et V_m^{gr} le volume molaire du graphite.

En faisant les calculs pour $x_C = 0{,}175$ (la composition eutectique du binaire Fe-C), $a = a_0 = 3{,}51 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$ (la distance entre les plans de graphène), $D_C^{liq} = 5 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ [81], $\sigma = 1\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$ pour les plans prismatiques [8], $V_m^l = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$ et $V_m^{gr} = 5{,}31 \cdot 10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$, $T = 1450\ \mathrm{K}$ et $|\Delta G_m| = 13{,}64 \cdot \Delta T\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ [82] où ΔT est la surfusion par rapport au liquidus graphitique, on obtient :

$$r^* = \frac{0{,}4\sqrt{\xi}}{\Delta T} \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m} \tag{5.4}$$

$$\Delta g^* = \frac{4{,}3 \cdot 10^{-16} \cdot \xi}{\Delta T}\ \mathrm{J} \tag{5.5}$$

$$J_a \approx 10^{28} \cdot (\Delta T)^{1/2} \cdot \beta \cdot \exp\left(-\frac{21\,500 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \quad \mathrm{m^{-2} \cdot s^{-1}} \tag{5.6}$$

La Figure 5.8 montre l'évolution du rayon critique r^* et du taux de germination J_a en fonction de la surfusion pour $\beta = 1$ et des valeurs de ξ de 0,1, 0,5 et 1. Une valeur de 0,1 semble acceptable car pour un nodule d'un rayon de 10 µm et une surfusion de 50 K, le nombre de germes par seconde atteint quelques centaines.

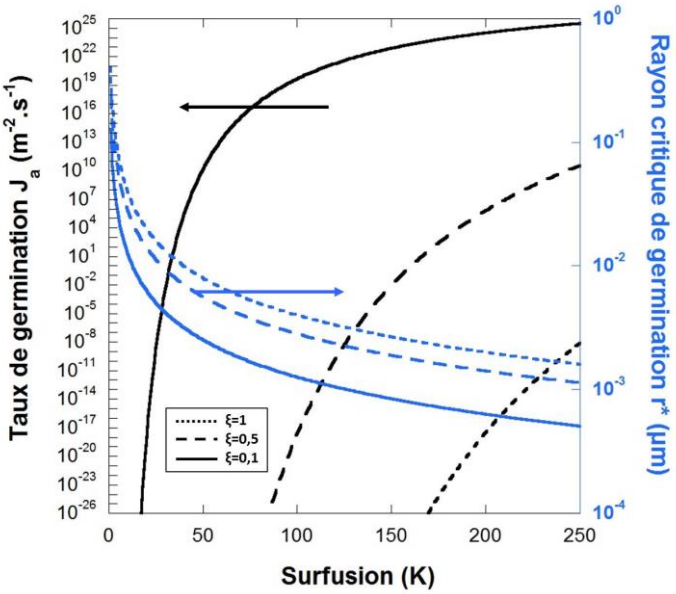


Figure 5.8. *Evolution du taux de germination J_a et du rayon critique r* en fonction de la surfusion (par rapport au liquidus graphitique) pour trois valeurs de ξ.*

Cinétique de croissance

Pour décrire la cinétique de croissance d'un cristal facetté, Cahn et al. [80] ainsi que Hillig [83] considèrent deux cas limites selon si la germination ou la croissance latérale contrôle le processus. Dans le premier cas, l'hypothèse est faite qu'une nouvelle strate ne germe que lorsque la précédente a recouvert entièrement le cristal. Des calculs ont été faits pour estimer les vitesses de croissance associées dans le cas des nodules de graphite mais celles-ci atteignent des valeurs aberrantes pour la gamme de surfusion considérée. De plus, une telle approche ne serait pas représentative des sous-divisions observées au sein des secteurs.

Le second cas décrit donc une germination continue à la surface des secteurs de graphite. La vitesse de croissance d'un nodule s'exprime alors par [83] :

$$\mathbf{G_{PNG} = a \cdot \left(\frac{\pi}{3} \cdot J_a \cdot (V_1)^2\right)^{1/3}} \tag{5.7}$$

où V_1 est la vitesse de croissance d'une marche et est considérée comme constante. Pour cette première approche on considère que la croissance se fait sans obstacle (on pense aux atomes adsorbés) et V_1 peut alors s'exprimer comme la vitesse de croissance d'une marche ayant une interface plane V_∞. Différents travaux ont été considérés afin d'exprimer cette vitesse V_∞ [80, 84-86], ceux de Bosze et Trivedi [86] apparaissant comme les plus appropriés pour représenter la croissance à partir d'un alliage (et non d'un liquide pur). V_∞ s'exprime alors en fonction du rayon critique de germination homogène ρ^*et de la sursaturation Ω_0 comme suit :

$$\mathbf{V_\infty = \frac{27}{256 \cdot \pi} \cdot \frac{D}{\rho^*} \cdot (\Omega_0)^3} \tag{5.8}$$

avec :

$$\rho^* = \frac{2 \cdot \sigma}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \tag{5.9}$$

$$\Omega_0 = \frac{\left(x_C^{l,0} - x_C^i\right)}{\left(x_C^{gr} - x_C^i\right)} \tag{5.10}$$

où $x_C^{l,0}$, x_C^i et x_C^{gr} sont les fractions molaires de carbone dans le liquide, à l'interface liquide/matrice et dans le graphite. En se plaçant à la composition eutectique du système Fe-C ($x_C^{l,0} = 0{,}175$) et en se basant sur le diagramme de phase Fe-C on obtient $x_C^{l,0} - x_C^i \approx \Delta T / 11\,900$ où ΔT est la surfusion par rapport au liquidus graphitique. Sachant que $x_C^{gr} = 1$, on obtient $\Omega_0 = 10^{-4} \cdot \Delta T$, ce qui conduit à :

$$V_\infty \approx 2 \cdot 10^{-16} \cdot (\Delta T)^4 \ \ m \cdot s^{-1} \tag{5.11}$$

En remplaçant les expressions 5.6 et 5.11 dans l'équation 5.7, on obtient une vitesse de croissance des nodules à partir du liquide :

$$\mathbf{G_{PNG} = 2,6 \cdot 10^{-11} \cdot (\Delta T)^{17/6} \cdot (\beta)^{1/3} \cdot \exp\left(-\frac{7200 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \quad m \cdot s^{-1}} \tag{5.12}$$

La Figure 5.9 montre l'évolution de la vitesse de croissance G_{PNG} en fonction de la surfusion pour $\beta = 1$ et des valeurs de ξ de 0,1, 0,5 et 1.

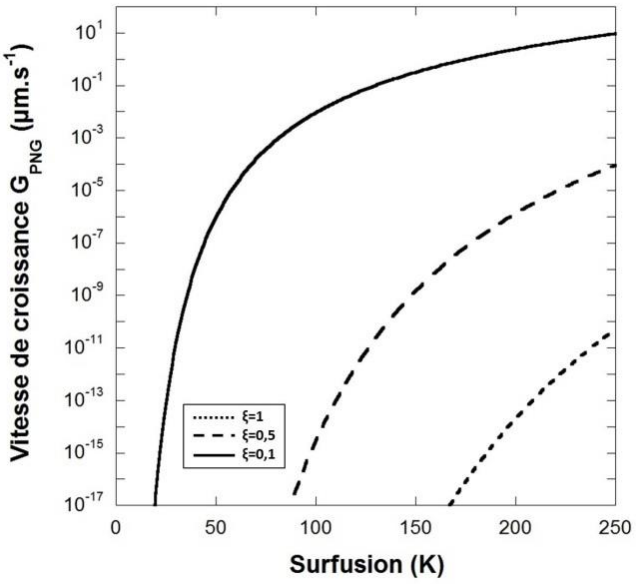


Figure 5.9. *Evolution de la vitesse de croissance G_{PNG} des nodules de graphite à partir du liquide en fonction de la surfusion (par rapport au liquidus graphitique) pour trois valeurs de ξ.*

Evolution du rayon du nodule en fonction du temps de solidification

Une fois la vitesse de croissance des nodules exprimée, il est possible de suivre l'évolution de leur rayon avec le temps de solidification. Pour cela, on considère que, au début du refroidissement à 1350 °C, le liquide est saturé en carbone. La teneur en carbone du liquide x_C^l diminue ensuite lors de la cristallisation du graphite. La variation dx_C^l obtenue à partir du bilan en carbone s'écrit :

$$dx_C^l = -\frac{\frac{V_m^l}{V_m^{gr}} \cdot x_C^{gr} - x_C^l}{1 - g^{gr}} \cdot dg^{gr} \tag{5.13}$$

où g^{gr}et dg^{gr} sont la fraction volumique de graphite et sa variation. Celle-ci s'exprime d'ailleurs comme suit :

$$dg^{gr} = 4 \cdot \pi \cdot N_v^{gr} \cdot (R_G)^2 \cdot dR_G \tag{5.14}$$

où N_v^{gr} est la densité volumique de nodules de graphite, R_G le rayon moyen des nodules et dR_G sa variation.

En supposant une vitesse de refroidissement constante il est possible d'exprimer la variation $d\Delta T$ de la surfusion en fonction de dx_C^l et de l'insérer dans l'équation 5.12. Enfin, en considérant que sur un intervalle de temps dt la variation de rayon du nodule est donnée par $dR_G = G_{PNG} \cdot dt$, on peut alors suivre l'évolution du rayon des nodules en fonction du temps de solidification. La comparaison des résultats obtenus à l'aide du modèle avec des mesures expérimentales faites sur un alliage de fonderie donne des résultats très satisfaisants (Annexe 6).

III.2. Application à la centrifugation de faible épaisseur

Il est également possible d'appliquer ce modèle à la centrifugation de faible épaisseur. Pour cela, on suppose d'abord que la solidification des pièces de 3 millimètres se fait en 3 secondes (ce qui entraîne une vitesse de solidification de 1 mm/s). Dans ces pièces refroidies de manière très importante, la croissance du graphite à partir du liquide reste limitée et les nodules sont rapidement piégés par le front de solidification eutectique métastable (lédéburite). La surfusion de ce front dépend de la vitesse de solidification est peut être calculée comme suit d'après Magnin et Kurz [87] :

$$\Delta T_{léd} = T_{eut}^{mét} - T = K_3^W \cdot \sqrt{V_{sol}} \qquad (5.15)$$

où $T_{eut}^{mét}$ est la température eutectique métastable, T la température du liquide en surfusion, K_3^W une constante relative aux propriétés du matériau et V la vitesse de solidification. Magnin et Kurz [87] estiment la valeur de K_3^W à $0{,}96$ °C$.\,\mu m^{-1/2}.\,s^{-1/2}$ pour un alliage Fe-C-Si à 0.1 %. En reprenant cette valeur et en faisant le calcul pour $V_{sol} = 10^3$ µm/s, on obtient une surfusion $\Delta T_{léd} = 30$ °C .

La température eutectique métastable peut être estimée par la relation [88] :

$$T_{eut}^{mét} = 1150 - 1250 \cdot w(Si) \qquad °C \qquad (5.16)$$

où $w(Si)$ est la teneur massique en silicium. Pour une teneur de 2 % comme dans les alliages étudiés on a alors : $T_{eut}^{mét} = 1125$ °C. Avec une surfusion de 30 °C, le front de lédéburite avance donc à une température de 1095 °C.

La température du liquidus graphitique peut être estimée comme suit [89] :

$$T_{liq}^{gr} = -534{,}5 + 38900\big(w(C) + 0{,}29 \cdot w(Si)\big) \qquad °C \qquad (5.17)$$

où $w(C)$ est la teneur massique en carbone. Avec les compositions utilisées dans cette étude (3,8 wt% C – 2 wt% Si) on obtient $T_{liq}^{gr} = 1169$ °C .

En supposant que la croissance des nodules est interrompue par le front de lédéburite, la surfusion maximale atteinte au niveau du graphite en croissance est donc estimée à 74 °C. Les nodules observés dans les pièces à l'état brut de coulée ont un rayon d'environ 2-3 µm (Figure 5.1.b et 5.2.b). Pour qu'ils atteignent une telle taille en 3 secondes leur vitesse de croissance est donc de l'ordre d'1 µm/s. La Figure 5.10 reprend l'évolution de la vitesse de croissance des nodules G_{PNG} en fonction de la surfusion pour de nouvelles valeurs de ξ. Pour atteindre une valeur de G_{PNG} d'environ 1 µm/s (matérialisée par la ligne en trait interrompu rouge) à une surfusion d'environ 74 °C, une valeur de ξ de 0,01 à 0,05 semble appropriée. Sachant que ξ représente la diffusivité de l'interface, le fait que sa valeur diminue dans le cas du procédé de centrifugation correspond à une interface graphite/liquide qui deviendrait plus diffuse avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

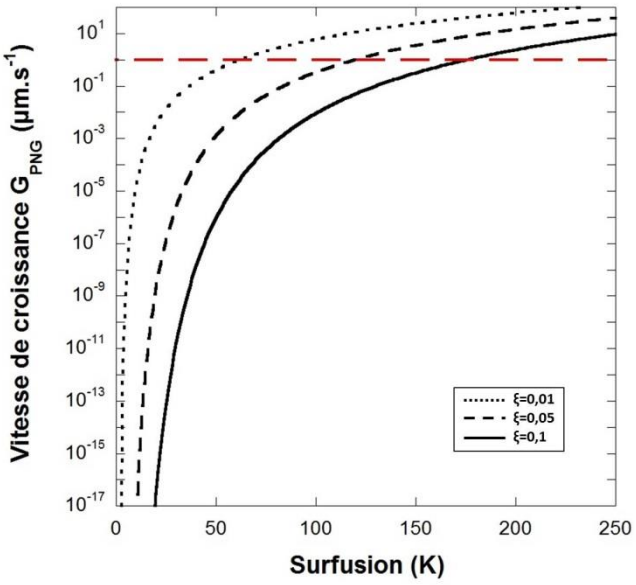


Figure 5.10. *Evolution de la vitesse de croissance G_{PNG} des nodules de graphite à partir du liquide en fonction de la surfusion (par rapport au liquidus graphitique) pour trois valeurs de ξ. (La ligne en trait interrompu rouge repère une vitesse G_{PNG} égale à 1 µm/s).*

Pour suivre l'évolution du rayon moyen des nodules, il est nécessaire d'estimer la vitesse de refroidissement. Celle-ci est supposée constante et on évalue la température de la fonte avant le refroidissement à 1350 °C, ce qui suggère une vitesse de refroidissement de 85 °C/s. Le dernier paramètre à fixer est la densité volumique de nodules de graphite N_v^{gr} qui peut être calculée à partir de la densité surfacique N_s^{gr} par l'équation 5.18 en supposant une distribution homogène des particules et une taille moyenne [90].

$$N_v^{gr} = \sqrt{\frac{\pi}{6 \cdot g^{gr}}} \cdot \left(N_s^{gr}\right)^{3/2} \tag{5.18}$$

où g^{gr} est la fraction volumique de graphite.

La Figure 5.11 présente le résultat obtenu en considérant une densité surfacique de nodules de 2000 nodules/mm^2, une fraction volumique de graphite de 2 %, un rayon initial de 0,5 µm et pour des valeurs de β et de ξ de 1 et 0,01 respectivement. Le rayon moyen obtenu par le calcul après trois secondes de croissance est en très bon accord avec les observations expérimentales, notamment celles faites au bord extérieur des tuyaux.

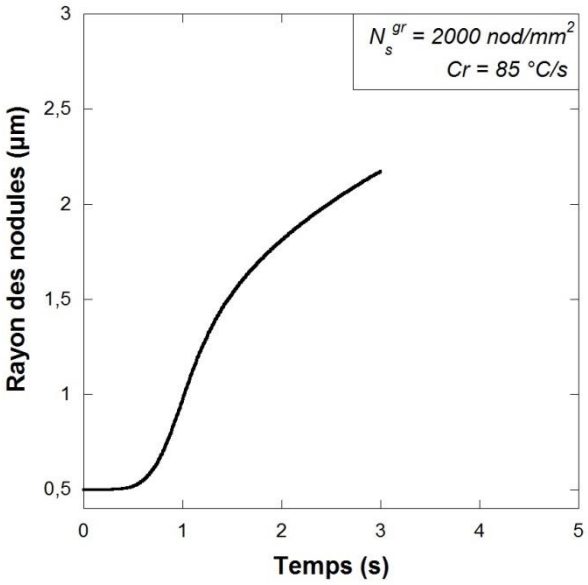


Figure 5.11. *Evolution du rayon des nodules de graphite primaire avec le temps de solidification dans le cas de pièces centrifugées de faible épaisseur.*

En complément, la surfusion du front austénitique a également été estimée par une approche développée par Siredey et Lacaze dans le cas des alliages multi-constitués [91]. Cette surfusion dépend de la vitesse de solidification et, en extrapolant le calcul pour une valeur de vitesse égale à 1 mm/s, la surfusion du front austénitique est estimée à 32 °C. Cette valeur suggère qu'un front austénitique peut se former en amont de l'eutectique métastable.

Pour conclure cette section, il est intéressant de noter que l'application du modèle au cas de la centrifugation de faible épaisseur aboutit à des résultats en bon accord avec les observations expérimentales. Cet accord est d'autant plus satisfaisant car cette application a été faite en réalisant de nombreuses estimations et en faisant l'hypothèse d'une vitesse de solidification constante, ce qui en réalité n'est pas le cas ainsi que le montre l'observation en coupe des échantillons à l'état brut de coulée (Figure 3.2).

III.3. Influence des éléments traces sur la vitesse de croissance

Afin de matérialiser l'influence des éléments traces adsorbés sur la croissance du graphite, il est possible de pondérer la vitesse d'extension latérale des marches par un facteur correctif dépendant de la concentration en élément. Cabrera et Vermilyea donnent une estimation de la vitesse de croissance d'une marche cristalline en présence d'impuretés sous la forme [92] :

$$\mathbf{V = V_\infty \cdot \sqrt{1 - 2 \cdot \rho_C \cdot d^{1/2}}} \quad (5.19)$$

où V_∞ est la vitesse de croissance sans impuretés, ρ_C le rayon critique de germination et d la densité d'impuretés devant la marche en croissance.

Dans le cas considéré, le rayon critique de germination sur une marche sera identique à celui de la germination sur les plans de base défini auparavant (équation 5.2). En gardant les mêmes valeurs pour le calcul on obtient donc :

$$\mathbf{\rho_C = \frac{0,4\sqrt{\xi}}{\Delta T} \cdot 10^{-6}\ m} \quad (5.20)$$

On souhaite ici se placer dans le cas d'une fonte traitée au magnésium, pour observer l'impact de cet élément. Sa densité d_{Mg} peut être définie comme le rapport :

$$d_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{n_C} \quad (5.21)$$

où n_i représente le nombre d'atomes i le long d'une marche. En considérant que le pas de croissance correspond aux paramètres de maille du graphite, le nombre d'atomes de magnésium n_{Mg} s'exprimera par :

$$n_{Mg} = c_{Mg} \cdot L \cdot a_{gr} \cdot c_{gr} \cdot N_A \quad (5.22)$$

où c_{Mg} est la concentration volumique d'atomes libres de magnésium en mol/m^3, L la longueur de marche en croissance, a_{gr} et c_{gr} les paramètres de maille du graphite et N_A le nombre d'Avogadro. La concentration molaire c_{Mg} peut se calculer comme suit :

$$c_{Mg} = \frac{\rho^{melt}}{M_{Mg}} \cdot w_{Mg}^{libre} \quad (5.23)$$

où w_{Mg}^{libre} est la fraction massique de magnésium libre, M_{Mg} sa masse molaire et ρ^{melt} la densité du milieu. Le nombre d'atomes de carbone le long d'une marche n_C peut être estimé par le rapport :

$$n_C = \frac{L}{a_{gr}} \quad (5.24)$$

En combinant les équations 5.21 à 5.24, on obtient finalement :

$$\mathbf{d_{Mg} = \frac{\rho^{melt}}{M_{Mg}} \cdot w_{Mg}^{libre} \cdot a_{gr}^2 \cdot c_{gr} \cdot N_A} \quad (5.25)$$

En faisant le calcul pour $\rho^{melt} = 7200\ kg/m^3$, $M_{Mg} = 24{,}3\ g/mol$, $w_{Mg}^{libre} = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$ (valeur estimée dans la section III.2.1 du chapitre 3), $a_{gr} = 2{,}46\ Å$ et $c_{gr} = 6{,}71\ Å$, on obtient :

$$\mathbf{d_{Mg} = 2,7 \cdot 10^{-3}}$$

En insérant les expressions de ρ_C et de d_{Mg} dans l'expression 5.19, on a alors :

$$\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V_\infty}} = \sqrt{\mathbf{1} - \frac{\mathbf{4,2 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{\xi}}}{\mathbf{\Delta T}}} \qquad (5.26)$$

Ce rapport est égal à 1 pour toutes les surfusions envisageables et sa prise en compte dans le modèle de germination-2D/croissance ne traduirait donc aucun effet de ralentissement de la vitesse d'extension des marches par adsorption des atomes.

Le calcul précédent a été fait en supposant une densité d'atomes de magnésium d_{Mg} constante, ce qui sous-entend que les atomes sont absorbés par le graphite lors de sa croissance. Néanmoins, il est aussi possible de considérer qu'à chaque pas de croissance a_{gr} d'une marche, une proportion δ d'atomes de magnésium n'est pas absorbée par le graphite mais rejetée. La densité d'atomes de magnésium devant la marche s'exprime alors en fonction de la distance d parcourue par la marche sous la forme :

$$\mathbf{d'_{Mg} = d^0_{Mg} \cdot \left(1 + \frac{d}{a_{gr}} \cdot \delta\right)} \qquad (5.27)$$

où d^0_{Mg} est la densité d'atomes de magnésium initiale ($2{,}7 \cdot 10^{-3}$).

En supposant une valeur $d'_{Mg} = 1$ pour le blocage de la croissance et en fixant $\delta = 0{,}5$ (ce qui représente une absorption moyenne des atomes par le graphite), la distance parcourue par les marches serait de 0,2 µm. Cette longueur apparaît comme relativement faible mais reste d'un ordre de grandeur cohérent vis-à-vis de la taille des nodules observés. Ce calcul confirme les résultats développés dans le chapitre 3 et montre que la quantité d'atomes libres de magnésium estimée serait suffisante pour bloquer la croissance du graphite selon ses directions prismatiques.

III.4. Application à la graphitisation

Sachant que le mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal semble être le même lors de la solidification et du traitement thermique, il semble intéressant d'étendre le modèle développé à la croissance en phase solide. En ce qui concerne la germination, l'équation 5.1 reste valable, et en adaptant les coefficients à la graphitisation, la vitesse de germination s'écrit alors :

$$\mathbf{J_a \approx x_C \cdot \frac{N_A}{V_m^\gamma} \cdot \left(\frac{\left|\Delta G_{m_{gr}}^\gamma\right|}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \frac{3 \cdot \beta \cdot D_C^\gamma}{2 \cdot a_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T}\right)} \tag{5.28}$$

où V_m^γ est le volume molaire de l'austénite, $\Delta G_{m_{gr}}^\gamma$ l'énergie de Gibbs associée à la cristallisation du graphite à partir de l'austénite et D_C^γ le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite. L'équation 5.3 reste valable pour l'expression de Δg^*, à savoir :

$$\Delta g^* = + \frac{\pi \cdot a \cdot \xi \cdot \sigma^2}{\left|\Delta G_{m_{gr}}^\gamma\right| / V_m^{gr}} \tag{5.3}$$

En faisant les calculs à $T = 1223\ K$ pour $x_C = 0{,}175$, $a = a_0 = 3{,}51 \cdot 10^{-10}\ m$, $D_C^\gamma(1223\ K) = 1{,}15 \cdot 10^{-11}\ m^2 \cdot s^{-1}$ [93], $V_m^\gamma = 7{,}2 \cdot 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}$, $V_m^{gr} = 5{,}31 \cdot 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}$, $\left|\Delta G_{m_{gr}}^\gamma\right| = 49 \cdot \Delta T\ J \cdot mol^{-1}$ (estimé à partir des données de Chipman [94]), et $\sigma = 1\ J \cdot m^{-2}$ [8], on obtient :

$$\Delta g^* = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-16} \cdot \xi}{\Delta T} \tag{5.29}$$

$$J_a \approx 5 \cdot 10^{25} \cdot (\Delta T)^{1/2} \cdot \beta \cdot \exp\left(-\frac{7110 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \quad m^{-2} \cdot s^{-1} \tag{5.30}$$

En ce qui concerne la vitesse de croissance des nodules, les équations 5.7 à 5.9 restent valables et en reprenant les calculs avec les valeurs appropriés on a alors :

$$\mathbf{G_{PNG} = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot (\Delta T)^{5/6} \cdot (\Omega_0)^2 \cdot (\beta)^{1/3} \cdot \exp\left(-\frac{2370 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \quad m \cdot s^{-1}} \tag{5.31}$$

Lors de la croissance à partir du liquide, la force motrice à l'origine de la solidification était exprimée par la surfusion ΔT par rapport au liquidus graphitique. Lors du traitement thermique cette force motrice peut-être exprimée par la surfusion au niveau des courbes de solubilité du carbone dans l'austénite, surfusion engendrée par la différence entre les diagrammes stable et métastable (Figure 5.12).

Sachant que la croissance du graphite se fait dans ce cas à partir de la décomposition de la cémentite, la sursaturation Ω_0 s'écrit :

$$\Omega_0 = \frac{\left(x_C^{\gamma/Fe_3C} - x_C^{\gamma/Gr}\right)}{\left(x_C^{gr} - x_C^{\gamma/Gr}\right)} \tag{5.32}$$

où $x_C^{\gamma/Gr}$, x_C^{γ/Fe_3C} et x_C^{gr} sont les fractions molaires de carbone à l'interface austénite/graphite, à l'interface austénite/cémentite et dans le graphite.

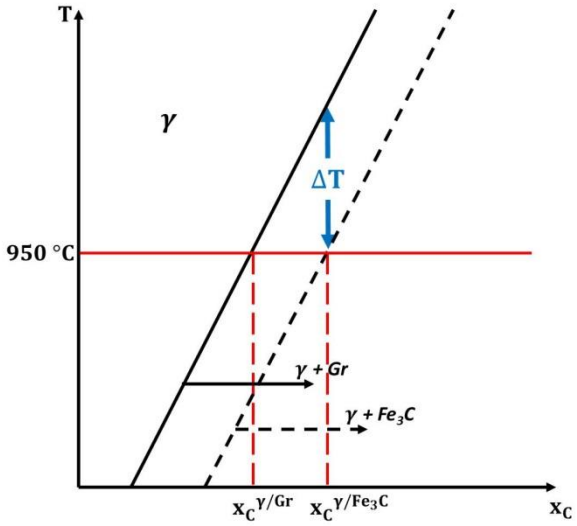


Figure 5.12. *Représentation schématique des limites de solubilité du carbone dans l'austénite aux alentours de 950 °C dans le diagramme de phase stable (trait plein) et métastable (trait pointillé).*

Le tracé des diagrammes de phases à l'aide du logiciel ThermoCalc a permis d'évaluer les différentes fractions molaires de carbone ainsi que la surfusion ΔT représentée sur la Figure 5.12. Dans le cas d'un alliage à 3,8 wt% de carbone et 2 wt% de silicium les résultats obtenus sont : $\Delta T = 65°C$, $x_C^{\gamma/Gr}(950°C) = 0{,}047$, $x_C^{\gamma/Fe_3C}(950°C) = 0{,}055$. En remplaçant l'expression de Ω_0 dans l'équation 5.30 et en utilisant ces dernières valeurs pour le calcul, on obtient :

$$\mathbf{G_{PNG} = 3{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot (\beta)^{1/3} \cdot \exp(-36{,}5 \cdot \xi) \quad m \cdot s^{-1}} \tag{5.33}$$

La vitesse de croissance des nodules apparaît ici comme constante pendant la graphitisation isotherme et ne dépend que de β et ξ. La Figure 5.13 présente l'évolution de cette vitesse en fonction de ξ pour $\beta = 1$. Une valeur de ξ de 0,2 semble donner une vitesse de croissance raisonnable (0,023 µm/s soit 1,4 µm/min). Une valeur de ξ plus élevée qu'à la solidification reste cohérente car elle sous-entend que l'interface graphite/austénite au niveau des marches de croissance est moins diffuse que dans le cas d'une croissance à partir du liquide.

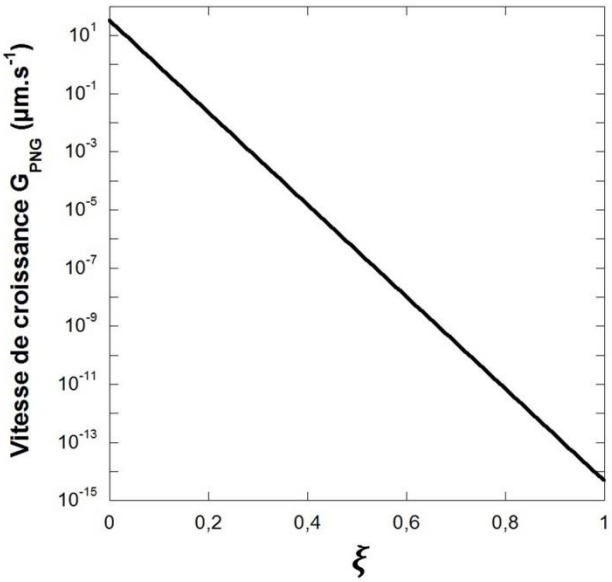


Figure 5.13. *Evolution de la vitesse de croissance des nodules G_{PNG} en fonction de ξ d'après l'équation 5.33 pour la croissance en phase solide.*

Comme précédemment, il est possible de suivre l'évolution du rayon moyen des nodules avec le temps en considérant que, sur un intervalle de temps dt, la variation du rayon est donnée par $\mathrm{dR_G} = \mathrm{G_{PNG}} \cdot \mathrm{dt}$. La Figure 5.14 présente le résultat obtenu pour des valeurs de β et de ξ fixées à 1 et 0,2 et en considérant un rayon initial de 2 µm. Dans le cas d'un alliage à 3,8 wt% de carbone, la fin de la graphitisation se traduira par une fraction volumique de graphite $\mathrm{g^{gr}}$ égale à 12,5 %. Cette fraction est calculée comme suit :

$$\mathrm{g^{gr}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\mathrm{R_G})^3 \cdot \mathrm{N_v^{gr}} \qquad (5.34)$$

La densité surfacique de nodule est fixée à 2000 nodules/mm^2 et la densité volumique $\mathrm{N_v^{gr}}$ est calculée à l'aide de l'équation 5.18 pour une fraction $\mathrm{g^{gr}}$ de 12,5 %.

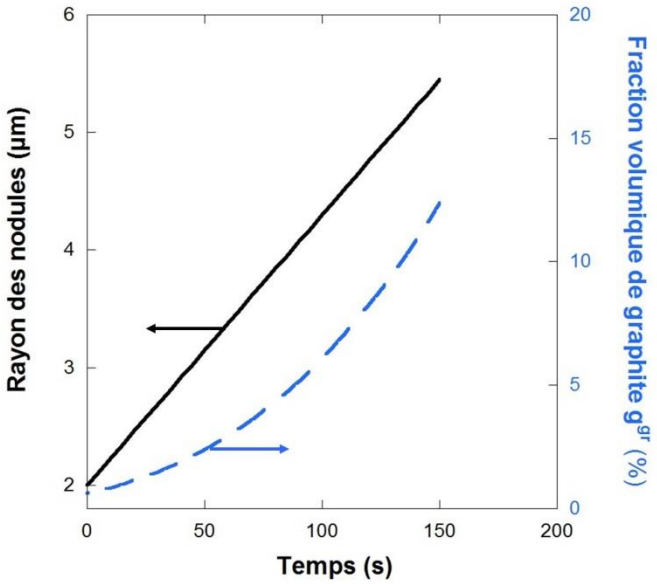


Figure 5.14. *Evolution du rayon moyen des nodules (trait plein) et de la fraction volumique de graphite (trait pointillé) pendant la graphitisation.*

Les résultats obtenus par le calcul prédisent une graphitisation totale à 950°C après 2,5 minutes et pour un rayon moyen des nodules de 5,5 µm, ce qui est en parfait accord avec les observations expérimentales. La durée du traitement thermique est fixée à 20 min au cours des expériences de manière standard mais des études de cinétique de graphitisation ont montré que, pour les échantillons de très faibles épaisseurs coulées selon le procédé De Lavaud, le temps réel nécessaire est bien plus faible. La durée calculée ici est donc cohérente avec l'expérience.

Conclusion

Les observations à différentes échelles des nodules de graphite formés dans les pièces centrifugées montrent une structure identique à celle observée dans les pièces moulées en sable. Le mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal semble alors être le même à la solidification –que ce soit à partir du liquide ou pendant la réaction eutectique- et pendant la graphitisation.

A partir des observations présentes et de celles rapportées dans la littérature, un mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal a pu être exposé. Il montre un développement des nodules qui se ferait grâce à une germination continue sur les plans de base conjuguée à une croissance selon les directions prismatiques. L'effet des éléments traces sur cette croissance serait dû à une modification des vitesses de croissance selon les différentes directions du fait de leur adsorption.

Un modèle mathématique associé à ce mécanisme a également été présenté. Celui-ci a, dans un premier temps, été conçu pour la croissance du graphite à partir du liquide lors de la solidification. Les résultats obtenus pour les pièces centrifugés de cette étude sont très satisfaisants. L'extension de ce modèle à la croissance du graphite en phase solide lors de la graphitisation donne également des résultats en accord avec les observations expérimentales. Ceci conforte le mécanisme de croissance proposé ainsi que l'idée selon laquelle celui-ci est identique lors de la solidification et pendant le traitement thermique.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif de contribuer à la compréhension du mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal dans les fontes coulées par centrifugation. L'action des éléments présents à l'état de traces a également été au cœur de cette étude car elle apparaît comme déterminante pour la croissance du graphite.

Les premiers essais présentés permettent de relever une fois de plus l'importance de la teneur en soufre sur le traitement de sphéroïdisation à réaliser. En effet, pour les conditions de solidification étudiées, le graphite est obtenu sous forme sphéroïdale dès que la quantité d'élément actif introduite (magnésium ou cérium) est assez importante pour piéger tout le soufre. Ceci confirme que la capture de l'oxygène et du soufre dissous dans la fonte est l'une des actions principales de ces éléments pour promouvoir la croissance sphéroïdale.

Cependant, des échantillons coulés sans inoculation mettent en lumière l'action du magnésium pendant la graphitisation et son interaction directe avec le graphite lors de sa croissance. Des analyses chimiques locales appuient ces observations et montrent une possible absorption du magnésium par le graphite durant la solidification, puis un rejet de celui-ci lors du traitement thermique. Ces dernières observations suggèrent également une possible recristallisation du graphite lors du traitement thermique. Il serait intéressant de réaliser les mêmes analyses sur des échantillons de fonte GS traitée au cérium afin de confirmer que le mécanisme d'action est similaire pour ces deux éléments.

Par la suite, l'influence du procédé de centrifugation De Lavaud sur l'action des éléments dits poisons a été révélée. L'augmentation de la vitesse de solidification lors de la coulée de ces pièces favorise la croissance sphéroïdale et permet donc d'élever les seuils de nocivité. Un lien évident apparaît entre la forme du graphite avant et après traitement thermique. Aussi, des ajouts plus importants d'éléments poisons ont conduit à l'observation de formes dégénérées et les éléments étudiés montrent une action similaire à la solidification et pendant la graphitisation en phase solide.

L'action des éléments poisons semble se faire en partie par la formation d'inclusions multiphasées composées d'oxydes et de sulfures qui piègent le magnésium, mais peuvent également servir de site de germination pour le graphite. Une étude thermodynamique de la formation de ces inclusions avant la solidification permettrait d'appuyer ces observations. Ce travail nécessite néanmoins la création de bases de données spécifiques car celles disponibles à l'heure actuelle ne comportent pas toutes les informations nécessaires.

Par ailleurs, les éléments poisons sont également suspectés d'interagir eux aussi de manière directe avec le graphite lors de sa croissance. Une étude ab-initio de l'adsorption des différents éléments à la surface des plans du graphite fournirait probablement des informations permettant de comprendre les diverses actions observées.

Les observations microscopiques à différentes échelles des nodules de graphite dans les pièces centrifugées traitées thermiquement montrent une structure similaire à celle observée dans les pièces moulées en sable. De plus, les éléments traces – aussi bien le magnésium que les éléments poisons – présentent la même action à la solidification et pendant le traitement thermique. Tout ceci suggère que la croissance du graphite sphéroïdal se fait selon le même mécanisme lors de la solidification et pendant la graphitisation en phase solide.

Un mécanisme de croissance des nodules a été exposé. Celui-ci repose sur une germination continue sur les plans de base du graphite conjuguée à un développement selon les directions prismatiques. Un modèle mathématique associé a également été présenté et les résultats obtenus pour les pièces centrifugées sont en bon accord avec les observations expérimentales. Son application à la croissance en phase solide aboutit à des résultats satisfaisants, ce qui conforte une nouvelle fois l'idée d'un mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal identique pour toutes les conditions étudiées.

Ce modèle reste néanmoins perfectible et il serait par exemple intéressant de l'utiliser en considérant la cinétique de germination des nodules de graphite pour représenter à terme la distribution de taille observée.

Enfin, le mécanisme de croissance développé présente la croissance du graphite à une échelle relativement globale mais il serait particulièrement intéressant d'avoir des informations sur les phénomènes mis en jeu à une échelle très locale. Lors de l'utilisation du modèle, la variation du paramètre ξ selon les conditions de croissance incite à explorer ces pistes de recherche (ce paramètre étant représentatif de la diffusivité de l'interface entre le graphite en croissance et sa matrice environnante). Différents phénomènes de précipitation, de recristallisation dynamique ou de passage par des phases amorphes peuvent être évoqués mais ils restent tous très difficiles à démontrer expérimentalement.

Références bibliographiques

[1] *ASM Handbook volume 3: Alloy Phase Diagrams.* H. Baker, ed. ASM International, 1992.

[2] *ASM Specialty Handbook - Cast Irons.* Ed J.R. Davis, 1996.

[3] *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications.* H.O. Pierson, Noyes Publications, 1993.

[4] Norme NF EN ISO 945-1, *Microstructure des fontes – Partie 1 : Classification du graphite par analyse visuelle.* AFNOR, 2009.

[5] Norme NF EN 1560, *Fonderie – Système de désignation pour la fonte – Désignation symbolique et numérique.* AFNOR, 2011.

[6] R. Källbom et al., *On the solidification sequence of ductile iron castings containing chunky graphite.* Materials Science and Engineering, A 413, 2005, pp. 346-351.

[7] H. Borgström and V. Fourlakidis, *A review of side-lined chunky graphite phenomena.* Proceedings of SPCI-10 symposium, 2014.

[8] U. de la Torre, J. Lacaze and J. Sertucha, *Chunky graphite formation in ductile cast irons: effect of silicon, carbon and rare earths.* International Journal of Materials Research, 107.11, 2016, pp. 1041-1050.

[9] R. Ghergu, L. Magnusson Åberg and J. Lacaze, *A possible mechanism for the formation of exploded graphite in nodular cast irons.* Materials Science Forum, Vol. 790, 2014, pp. 435-440.

[10] B.F. Brown and M.F. Hawkes, *Kinetics of graphitization in cast irons.* AFS Trans., 1951. 59, pp. 181-200.

[11] Z. Jiyang, *Colour metallography of cast iron*, *Chapter 5-I: White Cast Iron.* China Foundry, 2009, pp. 337-349.

[12] G.S. Jayaraman, R.D. Maier and J.F. Wallace, *Spheroidisation of graphite nodules in malleable iron.* AFS Trans., 1978. 52, pp. 113-124.

[13] G.S. Jayaraman, R.D. Maier and J.F. Wallace, *Processing, structure and properties of spheroidal graphite malleable iron.* AFS Trans., 1979. 87, pp. 299-322.

[14] R.D. Maier and J.F. Wallace, *Literature search on controlling the shape of temper carbon nodules in malleable iron*. AFS Trans., 1976. 160, pp. 687-700.

[15] J.C. Sawyer, J.F. Wallace, and W.L. Hallerberg, *Effects and neutralization of trace elements in gray, ductile and malleable iron part 1/ part2.* AFS Trans., 1968, pp. 2-20/ 21-32.

[16] J. Fargues and J.C. Margerie, *Vers le développement d'un nouvel alliage de fonderie. La malléable à graphite sphéroïdal.* Fonderie, 390, 1979, pp. 205-221.

[17] A. Ouss, *Elaboration des fontes malléables.* Techniques de l'ingénieur, M 770, 1983.

[18] S. Parent-Simonin, C. Moreaux, and J. C. Margerie, *Influence de l'atmosphère de recuit sur la structure des fontes malléables.* Revue de Métallurgie, 74, 1977, pp. 537-543.

[19] M. Pirnat, P. Mrvar and J. Medved, *A thermodynamic and kinetic study of the solidification and decarburization of malleable cast iron.* Materials and technology, 45, 2011, pp. 529-535.

[20] T. Skaland, *Nucleation mechanisms in ductile iron.* Proc. AFS Cast Iron Inoculation Conference, 2005, pp. 13-30.

[21] J. Lacaze, *Trace elements and graphite degeneracy in nodular graphite cast irons.* International Journal of Metalcasting, 11, 2017, pp.44-51.

[22] T. Skaland, O. Grong and T. Grong, *A model for the graphite formation in ductile iron: Part I. Inoculation mechanisms.* Metallurgical Transactions, 24A, 1993, pp. 2321-2345.

[23] Y. Igarashi and S. Okada, *Observation and analysis of the nucleus of spheroidal graphite in magnesium-treated ductile iron.* International Journal of Cast Metals Research, 11, 1998, pp. 83-88.

[24] A. Sommerfeld and B. Tonn, *Nucleation of graphite in cast iron melts depending on manganese, sulphur and oxygen.* International Journal of Cast Metals Research, 21.1-4, 2008, pp. 23-26.

[25] I. Riposan et al., *Magnesium-sulfur relationships in ductile and compacted graphite cast irons as influenced by late sulfur additions.* AFS Trans., 2003. 111, pp. 869-883.

[26] I. Riposan et al., *A new approach to graphite nucleation mechanism in gray irons.* Proc. AFS Cast Iron Inoculation Conference, 2005, pp. 31-41.

[27] D. D. Double and A. Hellawell, *The nucleation and growth of graphite - The modification of cast iron.* Acta Metallurgica et Materialia, 43, 1995, pp. 2435-2442.

[28] S. E. Franklin and R. A. Stark, F*urther use of secondary ion mass spectrometry in the study of graphite morphology control in cast irons*. MRS Symp Proc, 34, 1985, pp. 25-35.

[29] A. Munitz and S. Nadiv, *Effect of doping elements on the morphology of graphite grown from Ni-C melts.* Journal of Materials Science, 17, 1982, pp. 3409-3422.

[30] A. Incze, A. Pasturel and C. Chatillon, *Oxidation of graphite by atomic oxygen: a first-principles approach. Surface science*, 537, 2003, pp. 55-63.

[31] H. M. Muhmond and H. Fredriksson, *Relationship between the trace elements and graphite growth morphologies in cast iron.* Metallurgical and Materials Transactions A, 45 A, 2014, pp. 6187-6199.

[32] U. H. Udomon and C. R. Loper Jr, *Comments concerning the interaction of rare earths with subversive elements in cast irons.* AFS Trans., 1985. 93, pp. 519-522.

[33] C. V. White, R. A. Flinn and P. K. Trojan, *Correlation of percent nodularity with Mg-Ce content – Section thickness and mechanical properties of ductile iron.* AFS Trans., 1983. 64, pp. 549-558.

[34] S. V. Subramanian, J. Qichuan, S. Thangirala, G. R. Purdy, D. A. R. Kay, *Rare earths in ductile iron production: a critical review.* Ductile Iron Society, Research project n°27, 1996.

[35] H. Morrogh, *Influence of some Residual Elements and Their Neutralization in Magnesium-Treated Nodular Cast Iron.* AFS Trans., 1952. 60, pp. 439-452.

[36] R. D. Schelleng, *Effect of certain elements on the form of graphite in cast iron.* AFS Cast Metals Research Journal, 1967, pp. 30-38.

[37] C. E. Bates, J. F. Wallace, *Effects and neutralization of trace elements in gray, ductile and malleable iron.* AFS Trans., 1967. 75, pp. 815-838.

[38] R. K. Buhr, *The effect of Pb, Sb, Bi and Ce on microstructure of heavy section nodular iron castings.* AFS Trans., 1971. 79, pp. 247-252.

[39] L. Magnusson Åberg, C. Hartung and J. Lacaze, *Trace elements and the control limits in ductile iron.* Proceedings of SPCI-10 symposium, 2014.

[40] E. N. Pan, C. N. Lin and H. S. Chiou, *Effects of lead and solidification conditions on graphite structure of heavy-section DI.* AFS Trans., 1995. 103, pp. 265-273.

[41] G. X. Sun and C. R. Loper Jr., *Graphite flotation in cast iron.* AFS Trans., 1983. 91, pp. 841-854.

[42] K. Theuwissen, J. Lacaze and L. Laffont, *Structure of graphite precipitates in cast iron.* Carbon, 96, 2016, pp. 1120-1128.

[43] K. Theuwissen, *Etude de l'influence des impuretés et des éléments à l'état de traces sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes.* thèse INP Toulouse, 2013.

[44] A. Reynaud, *Oligo-éléments et fontes.* Editions Techniques des Industries de la Fonderie, 2009.

[45] T. Thielemann, *Effect of trace elements in nodular graphite cast iron.* Giessereitechnik A 16.1, 1970, pp. 16-24.

[46] G. X. Sun, and C. R. Loper Jr., *Titanium carbonitrides in cast irons*. AFS Trans., 1983. 91, pp. 639-646.

[47] G. Alonso, D. M. Stefanescu, P. Larrañaga, E. De La Fuente, R. Suarez, *On the Nucleation of Graphite in Lamellar Graphite Cast Iron.* AFS Proceedings, 2016.

[48] X. Zhi, J. Xing, H. Fu, Y. Gao, *Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron.* Materials Characterization 59, 2008, pp. 1221-1226.

[49] H. Nieswaag, J. Zuithoff, *The effect of S, P, Si and Al on the morphology and graphite structure of directionally solidified cast iron.* Proc. 2nd Internat. Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1976, pp. 327-353.

[50] H. M. Muhmond, H. Fredriksson, *Graphite growth control analysis in high Al cast iron.* International Journal of Cast Metals Research 29, 2016, pp. 272-278.

[51] J. Fargues, J. C. Margerie, *Obtention de pièces minces en fonte GS spéciale à l'aluminium.* Fonderie - Fondeur d'aujourd'hui 42, 1985, pp. 23-35.

[52] M. Gagne and D. Argo, *Heavy Section Ductile Iron Castings. Part I: Structure and Properties.* Advanced Casting Technology, 1986, pp. 231-244.

[53] K. Herfurth, *Investigations into the influence of various additions on the surface tension of liquid cast iron with the aim of finding relationships between the surface tension and the occurrence of various forms of graphite.* Freiberger Forschungshefte 105, 1966, pp. 267-309.

[54] A. Javaid and C. R. Loper Jr, *Production of heavy-section ductile cast iron.* AFS Trans., 1995. 103, pp. 135-150.

[55] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suarez, I. Ferrer and J. Lacaze, *Effect of antimony and cerium on the formation of chunky graphite during solidification of heavy-section castings of near-eutectic spheroidal graphite irons.* Metallurgical and Materials Trans. A, 40, 2009, pp. 654-661.

[56] J. Lacaze, S. Armendariz, P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha and R. Suarez, *Effect of carbon equivalent on graphite formation in heavy-section ductile iron parts.* Materials Science Forum, 636, 2010, pp. 523-530.

[57] S. Amini and R. Abbaschian, *Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase.* Carbon 51, 2013, pp. 110-123.

[58] D. D. Double and A. Hellawell, *Cone-helix growth forms of graphite.* Acta Metallurgica 22, 1974, pp. 481-487.

[59] B. Miao, K. Fang, W. Bian and G. Liu, *On the microstructure of graphite spherulites in cast irons by TEM and HREM.* Acta Metallurgica et Materiala, 38, 1990, pp. 2167-2174.

[60] B. Miao, D. O. Northwood, W. Bian, K. Fang and M. H. Fan, *Structure and growth of platelets in graphite spherulites in cast iron.* Journal of Materials Science, 29, 1994, pp. 255-261.

[61] J. P. Sadocha and J. E. Gruzleski, *The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys.* Proc. 2nd Internat. Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1976, pp. 443-459.

[62] J. E. Gruzleski, *On the growth of spherulitic graphite in nodular cast iron.* Carbon, 13, 1975, pp. 167-173.

[63] R. Mitsche, G. Haensel, K. Maurer, H. Schäffer, *Recherches, par examen au microscope électronique notamment, sur les formes dégénérées du graphite dans les fontes G.S.* Fonderie, 270, 1968, pp. 367-382.

[64] D. M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suarez, *On the crystallization of graphite from liquid iron–carbon–silicon melts.* Acta Materialia, 107, 2016, pp. 102-126.

[65] D. D. Saratovkin, *Dendritic crystallization.* Consultants Bureau, 1959.

[66] K. Theuwissen, M. C. Lafont, L. Laffont-Dantras, B. Viguier, and J. Lacaze, *Microstructural characterization of graphite spheroids in ductile iron.* Transactions of the Indian Institute of Metals, 65, 2012, pp. 627-631.

[67] K. Theuwissen, J. Lacaze, M. Véron and L. Laffont, *Nano-scale orientation mapping of graphite in cast irons*. Materials Characterization, 95, 2014, pp. 187-191.

[68] D. Li, R. Tan, J. Gao, B. Wei, Z. Fan, Q. Huang, K. He, *Comparison of pyrolytic graphite spheres from propylene with spheroidal graphite nodules in steel.* Carbon, 111, 2017, pp. 428-438.

[69] J. Qing, V. L. Richards, D. C. Van Aken, *Growth stages and hexagonal-rhombohedral structural arrangements in spheroidal graphite observed in ductile iron.* Carbon, 116, 2017, pp. 456-469.

[70] S. Wang, *Formation des microstructures de la fonte à graphite sphéroïdal aux premiers instants de la solidification.* Thèse de l'Université de Lorraine, 2012.

[71] N. Valle, K. Theuwissen, J. Sertucha and J. Lacaze, *Effect of various dopant elements on* primary graphite growth. IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering, vol. 27, 2012.

[72] P. Dierickx, C. Verdu, A. Reynaud, R. Fougères, *A study of physico-chemical mechanisms responsible for damage of heat-treated and as-cast ferritic spheroidal graphite cast irons.* Scr. Mater. 34, 1996, pp. 261-268.

[73] J. C. Slater, *Atomic radii in crystals.* The Journal of Chemical Physics, 41, 1964, pp. 3199-3204.

[74] M. Takita, Y. Ueda, *Influence of interfacial energy on the shape of graphite in cast iron.* Transactions of the Japan Institute of Metals, 20, 1979, pp. 569-576.

[75] S. Grenier, A Bhattacharjee, R. B. Gundlach, B. Kroka, C. Labrecque, M. Riabov, *Inter-laboratory study of the determination of nodularity and nodule count of ductile iron by image analysis.* International Journal of Metalcasting 8, 2014, pp. 51-63.

[76] S. I. Karsay, E. Campomanes, *Control of graphite structure in heavy ductile iron castings.* AFS Trans., 1970. 58, pp. 85-92.

[77] X. Su and J-C Tedenac, *Thermodynamic modeling of the ternary Ce-Fe-Sb system : Assessment of the Ce-Sb and Ce-Fe systems*. Calphad, 30, 2006, pp. 455-460.

[78] R. Jday, L. Laffont, J. Lacaze, *An electron microscopy study of graphite growth in nodular cast irons.* submitted to Materials Characterization.

[79] J. Lacaze, J. Bourdie, M. Castro, *A 2-D nucleation-growth model of spheroidal graphite.* Acta Materialia, 134, 2017, pp. 230-235.

[80] J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.W. Sears, *The molecular mechanism of solidification.* Acta Metallurgica, 12, 1964, pp. 1421-1439.

[81] J. Lacaze, G. Lesoult, M. Castro, *Solidification of spheroidal graphite cast iron. Part II: numerical simulation.* Acta Materialia, 46, 1998, pp. 997-1010.

[82] M. Hillert, V.V. Subba Rao, *Grey and white solidification of cast iron.* The Institute of Metals, ISI P110, pp. 204-212.

[83] W.B. Hillig, *A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws*. Acta Metallurgica, 14, 1966, pp. 1868-1869.

[84] M. Hillert, *The role of interfacial energy during solid state phase transformations.* Jernkont. Ann. 141, 1957, pp. 757-789.

[85] R. Trivedi, *The role of interfacial free energy and interface kinetics during the growth of precipitate plates and needles.* Metallurgical and Materials Transactions, 1, 1970, pp. 921-927.

[86] W.P. Bosze, R. Trivedi, *On the kinetic expression for the growth of precipitate plates*. Metallurgical Transactions, 5, 1974, pp. 511-512.

[87] P. Magnin, W. Kurz, *Transition from grey to white and white to grey in Fe-C-X eutectic alloys.* MRS Online Proceedings, 34, 1985, pp. 263-272.

[88] J. Lacaze, *Solidification of spheroidal graphite cast irons – III. Microsegregation related effects*. Acta Materialia, 47, 1999, pp. 3779-3792.

[89] J. Lacaze, M. Castro and G. Lesoult, *Solidification of spheroidal graphite cast irons – II. Numerical simulation*. Acta Materialia, 46, 1998, pp. 997-1010.

[90] R.T. Dehoff and F.N. Rhines, *Microscopie quantitative.* Ed. Masson et Cie., 1972.

[91] N. Siredey and J. Lacaze, *Growth conditions at the solidification front of multicomponent alloys.* Scripta Metallurgica et Materialia, 29, 1993, pp. 759-764.

[92] N. Cabrera and D.A. Vermilyea, *The growth of crystals from solution.* Growth and perfection of crystals, 1958, pp. 393-410.

[93] Z. Liu and J. Agren, *On the transition from local equilibrium to paraequilibrium during the growth of ferrite in Fe-Mn-C austenite.* Acta Metallurgica, 37, 1989, pp. 3157-3163.

[94] J. Chipman, *Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system.* Metallurgical Transactions, 3, 1972, pp. 55-64.

Sphéroïdisation du graphite – Cas de la fonte centrifugée

Les fontes de fer sont des matériaux largement utilisés dans de nombreux domaines allant de l'industrie automobile au secteur de l'énergie en passant par la fabrication des tuyaux d'adduction d'eau. Du fait de la teneur en carbone élevée de ces alliages, du graphite et/ou des carbures de fer précipitent pendant la solidification. Les propriétés finales des pièces dépendent alors de la nature de la matrice, de la présence ou non de carbures et surtout de la forme du graphite. Celui-ci peut cristalliser sous la forme de lamelles, de sphères ou de particules de formes intermédiaires. Les éléments présents à l'état de traces dans le bain de fonte liquide influencent de manière considérable la croissance du graphite et conditionnent sa forme finale. Leur moyen d'action ainsi que le mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal sont encore un sujet de débat et cette thèse a pour objectif de contribuer à la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les échantillons utilisés ont été élaborés selon le procédé de coulée par centrifugation, son influence sur les mécanismes étudiés est d'ailleurs au cœur de ce projet. Les différents essais et analyses réalisés prouvent que la structure des nodules observés dans les échantillons centrifugés est la même que dans le cas des pièces moulées en sable. De plus, les éléments traces montrent une action similaire lors de la solidification et pendant la croissance en phase solide durant le traitement thermique destiné à éliminer les carbures. Ces résultats suggèrent que le mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal est le même lors de la croissance à partir du liquide ou en phase solide par décomposition des carbures. Une proposition est d'ailleurs faite pour expliquer le développement des nodules par une germination continue du graphite sur les plans de base conjuguée à une croissance selon les directions prismatiques. Un modèle mathématique associé à ce mécanisme est présenté et son application au procédé de centrifugation donne des résultats en accord avec les observations expérimentales.

Mots-clés : *graphite, fonte centrifugée, éléments traces, mécanisme de croissance*

Spheroidisation of graphite – Application to centrifugal casting

Cast irons are widely used in the foundry industries for applications mainly in the automotive, energy and pipes industries. Because of the high carbon content, graphite and/or iron carbides appear during solidification. The properties of the casting depend on the nature of the matrix, the presence or not of carbides and the shape of the graphite. It can crystallise under the form of lamellae, spheroids or particles with an intermediate shape. Trace elements present in the melt strongly influence graphite growth and shape. Their action and the growth mechanism of the spheroidal graphite are still under debate and the aim of this project is to contribute to the understanding of these phenomena. The samples have been cooled by the centrifugal casting process whose influence on the studied mechanisms is the focus of this project. The different analyses that have been carried out show that the structure of the nodules is the same in centrifugated and sand mold castings. Moreover, the trace elements exhibit a similar action during solidification and solid state growth during heat-treatment for carbide dissolution. These results suggest that the growth mechanism of spheroidal graphite is the same during growth from the liquid and by solid state decomposition of carbides. A schematic is proposed to explain the growth of the nodules by a continuous nucleation on the basal surface of the graphite coupled to a growth along the prismatic directions. A mathematical model associated to this mechanism is presented and its application to the centrifugal casting process gives results in good agreement with experimental observations.

Keywords: *graphite, cast iron, centrifugal casting, trace elements, growth mechanism*

<u>Annexe 1.</u> Compositions chimiques complètes des échantillons étudiés

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
Echantillons moulés en sable																			
KB_Ref	3,85	0,014	1,91	**0,025**	-	-	0,031	**0,012**	0,198	0,035	0,061	0,052	0,032	0,008	0,007	-	0,0006	-	-
KB_Al_1	3,85	0,014	1,94	**0,024**	-	-	0,029	**0,112**	0,194	0,035	0,060	0,052	0,031	0,008	0,004	-	-	-	-
KB_Al_2	3,85	0,014	2,09	**0,024**	-	-	0,027	**0,221**	0,194	0,035	0,059	0,053	0,032	0,007	0,003	-	-	-	-
Echantillons centrifugés inoculés																			
Centrif_Ref	3,85	0,014	1,92	**0,010**	-	-	0,035	**0,006**	0,154	0,028	0,059	0,053	0,029	0,006	0,006	-	-	-	-
Centrif_Al_1	3,85	0,014	1,95	**0,012**	-	-	0,035	**0,101**	0,154	0,029	0,059	0,054	0029	0,006	0,004	-	-	-	-
Centrif_Al_2	3,85	0,014	2,00	**0,010**	-	-	0,035	**0,201**	0,157	0,029	0,059	0,054	0,029	0,006	0,003	-	-	-	-
S_Mg_1	3,85	0,014	1,94	**0,008**	-	-	0,015	0,004	0,167	0,034	0,063	0,056	0,033	0,008	0,007	-	-	-	-
S_Mg_2	3,85	0,014	2,28	**0,006**	-	-	0,015	0,004	0,172	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
S_Mg_3	3,85	0,014	2,20	**0,010**	-	-	0,015	0,004	0,174	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,008	-	-	-	-
S_Mg_4	3,85	0,014	2,22	**0,013**	-	-	0,015	0,005	0,174	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
S_Mg_5	3,85	0,014	2,17	**0,016**	-	-	0,015	0,006	0,174	0,033	0,063	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
S_Mg_6	3,85	0,014	2,14	**0,017**	-	-	0,015	0,008	0,172	0,033	0,063	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
S_Mg_7	3,85	0,014	2,18	**0,018**	-	-	0,015	0,007	0,175	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
S_Mg_8	3,85	0,014	2,10	**0,019**	-	-	0,015	0,008	0,172	0,034	0,063	0,056	0,032	0,008	0,007	-	-	-	-
S_Mg_9	3,81	0,003	2,01	**0,004**	-	-	0,008	0,002	0,115	0,023	0,064	0,024	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
S_Mg_10	3,81	0,003	2,04	**0,006**	-	-	0,008	0,003	0,114	0,023	0,063	0,024	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
S_Mg_11	3,81	0,003	2,11	**0,016**	-	-	0,008	0,006	0,113	0,023	0,061	0,024	0,022	0,004	0,007	-	-	-	-
S_Mg_12	3,81	0,003	2,61	**0,010**	-	-	0,010	0,003	0,127	0,025	0,072	0,025	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_Mg_13	3,81	0,003	2,30	**0,013**	-	-	0,010	0,006	0,119	0,023	0,063	0,026	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_Mg_14	3,81	0,003	2,30	**0,014**	-	-	0,010	0,008	0,120	0,022	0,064	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_Mg_15	3,81	0,003	2,41	**0,017**	-	-	0,010	0,007	0,119	0,022	0,063	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_Mg_16	3,81	0,003	2,53	**0,017**	-	-	0,010	0,007	0,127	0,024	0,071	0,025	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-

** : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.*

*** : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP*

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
S_Mg_17	3,81	0,003	2,23	**0,023**	-	-	0,010	0,010	0,119	0,023	0,063	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_Mg_18	3,81	0,003	2,13	**0,024**	-	-	0,010	0,011	0,119	0,023	0,063	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_RE_1	3,85	0,014	1,95	-	**0,004**	**0,002**	0,015	-	0,179	0,036	0,063	0,055	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_2	3,85	0,014	1,95	-	**0,006**	**0,003**	0,014	-	0,174	0,035	0,063	0,055	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_3	3,85	0,014	1,95	-	**0,008**	**0,004**	0,014	-	0,176	0,036	0,063	0,054	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_4	3,85	0,014	1,95	-	**0,011**	**0,006**	0,014	-	0,174	0,035	0,063	0,055	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_5	3,85	0,014	2,34	-	**0,016**	**0,008**	0,012	-	0,200	0,035	0,066	0,057	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_6	3,85	0,014	2,09	-	**0,024**	**0,012**	0,012	-	0,197	0,034	0,064	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_7	3,85	0,014	2,20	-	**0,025**	**0,012**	0,012	-	0,196	0,033	0,065	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_8	3,85	0,014	2,11	-	**0,027**	**0,014**	0,012	-	0,201	0,034	0,065	0,057	0,034	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_9	3,85	0,014	2,10	-	**0,029**	**0,016**	0,012	-	0,203	0,035	0,066	0,057	0,034	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_10	3,85	0,014	1,99	-	**0,032**	**0,016**	0,012	-	0,196	0,035	0,065	0,057	0,035	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_11	3,85	0,014	2,08	-	**0,033**	**0,017**	0,012	-	0,199	0,034	0,064	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_12	3,85	0,014	2,03	-	**0,034**	**0,017**	0,012	-	0,201	0,035	0,065	0,057	0,034	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_13	3,85	0,014	2,41	-	**0,056**	**0,033**	0,015	0,004	0,163	0,032	0,065	0,056	0,031	0,008	0,007	-	-	-	-
S_RE_14	3,85	0,014	2,49	-	**0,100**	**0,054**	0,014	0,006	0,161	0,032	0,066	0,060	0,033	0,008	0,007	-	-	-	-
S_RE_15	3,85	0,014	2,55	-	**0,134**	**0,069**	0,015	0,008	0,161	0,032	0,064	0,057	0,032	0,009	0,007	-	-	-	-
S_RE_16	3,85	0,014	2,63	-	**0,160**	**0,074**	0,015	0,010	0,163	0,033	0,062	0,055	0,031	0,010	0,007	-	-	-	-
S_RE_17	3,81	0,003	2,20	-	**0,002**	**0,002**	0,009	-	0,118	0,023	0,064	0,025	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_18	3,81	0,003	2,17	-	**0,004**	**0,002**	0,009	-	0,118	0,023	0,064	0,024	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_19	3,81	0,003	2,15	-	**0,005**	**0,003**	0,009	-	0,115	0,022	0,062	0,024	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_20	3,81	0,003	2,12	-	**0,007**	**0,004**	0,009	-	0,118	0,024	0,070	0,023	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_21	3,81	0,003	2,14	-	**0,010**	**0,005**	0,009	-	0,119	0,024	0,070	0,023	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_22	3,81	0,003	2,10	-	**0,014**	**0,008**	0,009	-	0,117	0,023	0,063	0,025	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_1	3,85	0,014	2,02	**0,012**	**0,002**	**0,001**	0,012	0,005	0,200	0,035	0,066	0,057	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_2	3,85	0,014	2,12	**0,012**	**0,002**	**0,001**	0,011	0,004	0,206	0,036	0,071	0,054	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_3	3,85	0,014	2,23	**0,009**	**0,003**	**0,002**	0,011	0,003	0,200	0,035	0,071	0,054	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_4	3,85	0,014	2,14	**0,008**	**0,003**	**0,002**	0,012	0,003	0,199	0,034	0,065	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-

** : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.*

*** : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP*

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
Mg+RE_5	3,85	0,014	2,35	**0,003**	**0,004**	**0,002**	0,012	-	0,198	0,034	0,066	0,055	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_6	3,85	0,014	2,44	**0,003**	**0,004**	**0,002**	0,012	-	0,197	0,034	0,065	0,055	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_7	3,81	0,003	2,25	**0,004**	**0,002**	**0,002**	0,008	0,003	0,113	0,022	0,062	0,023	0,023	0,004	0,007	-	-	-	-
Mg+RE_8	3,81	0,003	2,37	**0,003**	**0,002**	**0,002**	0,008	0,003	0,115	0,023	0,063	0,024	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
Poisons_1	3,85	0,014	2,02	0,011 – 0,027	-	-	0,013 – 0,188	0,006 – 0,320	0,207	0,036	0,055	0,052	0,032	0,008	0,005	0 – 0,0037	0 – 0,014	0 – 0,080	0 – 0,025
Poisons_2	3,85	0,014	2,08		-	-			0,204	0,036	0,060	0,054	0,033	0,008	0,005				
Poisons_3	3,85	0,014	2,04		-	-			0,206	0,036	0,061	0,054	0,033	0,008	0,006				
Poisons_4	3,85	0,014	1,93		-	-			0,191	0,033	0,055	0,050	0,031	0,007	0,004				
Poisons_5	3,85	0,014	2,12		-	-			0,204	0,036	0,061	0,054	0,033	0,008	0,005				
Poisons_6	3,85	0,014	1,99		-	-			0,196	0,036	0,059	0,054	0,033	0,008	0,003				
Poisons_7	3,85	0,014	2,00		-	-			0,196	0,035	0,060	0,053	0,032	0,008	0,003				
Poisons_8	3,85	0,014	2,03		-	-			0,197	0,035	0,061	0,055	0,033	0,008	0,003				
Poisons_9	3,85	0,014	1,83		-	-			0,191	0,033	0,055	0,051	0,031	0,007	0,002				
Poisons_10	3,85	0,014	1,93		-	-			0,195	0,035	0,061	0,054	0,033	0,008	0,003				
Poisons_11	3,85	0,014	1,99		-	-			0,208	0,036	0,061	0,053	0,032	0,008	0,005				
Poisons_12	3,85	0,014	1,97		-	-			0,209	0,037	0,061	0,053	0,033	0,008	0,005				
Poisons_13	3,85	0,014	1,94		-	-			0,207	0,037	0,061	0,053	0,032	0,008	0,005				
Poisons_14	3,85	0,014	1,92		-	-			0,204	0,034	0,055	0,050	0,031	0,008	0,004				
Poisons_15	3,85	0,014	2,02		-	-			0,203	0,036	0,061	0,053	0,032	0,008	0,005				
Poisons_16	3,85	0,014	2,03		-	-			0,189	0,033	0,059	0,054	0,031	0,007	0,003				
Poisons_17	3,85	0,014	2,00		-	-			0,186	0,033	0,060	0,054	0,031	0,007	0,003				
Poisons_18	3,85	0,014	1,88		-	-			0,193	0,033	0,055	0,051	0,031	0,007	0,002				
Poisons_19	3,85	0,014	2,01		-	-			0,185	0,032	0,059	0,054	0,030	0,007	0,002				
Poisons_20	3,85	0,014	2,02		-	-			0,184	0,032	0,060	0,055	0,031	0,007	0,002				
Poisons_21	3,85	0,014	1,91		-	-			0,197	0,033	0,055	0,052	0,031	0,007	0,002				
Poisons_22	3,85	0,014	2,12		-	-			0,201	0,036	0,062	0,053	0,032	0,008	0,004				
Poisons_23	3,85	0,014	2,17		-	-			0,182	0,030	0,053	0,050	0,034	0,010	0,007				
Poisons_24	3,85	0,014	2,21		-	-			0,179	0,030	0,053	0,050	0,034	0,010	0,007				

** : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.*

*** : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP*

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
Poisons_25	3,85	0,014	2,23	0,011 – 0,027	-	-	0,013 – 0,188	0,006 – 0,320	0,190	0,032	0,051	0,052	0,035	0,011	0,007	0 – 0,0037	0 – 0,014	0 – 0,080	0 – 0,025
Poisons_26	3,85	0,014	2,13		-	-			0,180	0,030	0,047	0,048	0,033	0,010	0,007				
Poisons_27	3,85	0,014	2,13		-	-			0,181	0,030	0,049	0,049	0,090	0,010	0,007				
Poisons_28	3,85	0,014	1,99		-	-			0,214	0,037	0,058	0053	0,033	0,008	0,005				
Poisons_29	3,85	0,014	1,84		-	-			0,171	0,032	0,057	0,052	0,031	0,007	0,007				
Poisons_30	3,85	0,014	1,86		-	-			0,179	0,032	0,060	0,052	0,031	0,006	0,008				
Poisons_31	3,85	0,014	1,83		-	-			0,185	0,033	0,060	0,053	0,032	0,007	0,008				
Poisons_32	3,85	0,014	1,84		-	-			0,182	0,033	0,059	0,052	0,031	0,007	0,008				
Poisons_33	3,85	0,014	1,86		-	-			0,181	0,033	0,059	0,053	0,031	0,007	0,008				
Poisons_34	3,85	0,014	1,84		-	-			0,183	0,033	0,060	0,053	0,032	0,007	0,008				
Poisons_35	3,85	0,014	1,90		-	-			0,181	0,033	0,059	0,052	0,031	0,006	0,008				
Poisons_36	3,85	0,014	1,89		-	-			0,176	0,032	0,060	0052	0,031	0,007	0,008				
Poisons_37	3,85	0,014	2,42		-	-			0,192	0,034	0,060	0,051	0,031	0,007	0,007				
Poisons_38	3,85	0,014	1,99		-	-			0,200	0,035	0,061	0,053	0,032	0,007	0,008				
Poisons_39	3,85	0,014	2,01		-	-			0,206	0,035	0,060	0,053	0,032	0,007	0,008				
Echantillons centrifugés non inoculés																			
Non_ino_1	3,85	0,014	1,91	**0,009**	-	-	0,027	0,006	0,179	0,032	0,061	0,054	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
Non_ino_2	3,85	0,014	1,77	**0,013**	-	-	0,018	0,006	0,194	0,034	0,061	0,053	0,032	0,008	0,009	-	-	-	-
Non_ino_3	3,85	0,014	2,17	**0,024**	-	-	0,029	0,010	0,196	0,036	0,063	0,052	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-

** : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.*

*** : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP*

Annexe 2. Bilans massiques en éléments

Pour décrire l'interaction de certains éléments avec le graphite lors de sa croissance il peut être utile de réaliser des bilans massiques en éléments afin d'estimer la quantité qui sera piégée sous forme d'inclusions et celle qui sera encore libre en solution dans le liquide/la matrice. Les bilans en magnésium et cérium effectués au niveau de la transition GL/GS sont présentés ici.

Magnésium

Deux hypothèses sont faites pour effectuer ce bilan :

- Le magnésium ne réagit qu'avec le soufre pour former des sulfures de formule MgS.
- Pour une fonte GS, tout le soufre est piégé sous forme de MgS.

Le bilan en soufre s'écrit donc :

$$w_S^0 = w_S^{MgS} \cdot f^{MgS} \quad \text{(A2.1)}$$

où w_i^0 représente la teneur globale en élément i, w_i^φ la teneur en élément i dans la phase φ et f^φ la fraction massique de la phase φ.

Le bilan en magnésium s'écrit :

$$w_{Mg}^0 = w_{Mg}^{MgS} \cdot f^{MgS} + w_{Mg}^{libre} \cdot (1 - f^{MgS}) \quad \text{(A2.2)}$$

où w_i^{libre} représente la teneur résiduelle en élément i dans le liquide pour assurer la sphéroïdisation du graphite. Sachant que la fraction de sulfures de magnésium f^{MgS} est très faible, le bilan en magnésium peut être simplifié en :

$$w_{Mg}^0 = w_{Mg}^{MgS} \cdot f^{MgS} + w_{Mg}^{libre} \quad \text{(A2.3)}$$

En remplaçant la fraction f^{MgS} à l'aide de l'équation A2.1, on obtient :

$$w_{Mg}^0 = w_S^0 \cdot \frac{w_{Mg}^{MgS}}{w_S^{MgS}} + w_{Mg}^{libre} \quad \text{(A2.4)}$$

Les teneurs des différents éléments dans les sulfures sont calculées comme suit :

$$w_{Mg}^{MgS} = \frac{M_{Mg}}{M_{Mg}+M_S} \quad \text{(A2.5)}$$

$$w_S^{MgS} = \frac{M_S}{M_{Mg}+M_S} \quad \text{(A2.6)}$$

où M_i représente la masse molaire de l'élément i. En remplaçant dans l'équation A2.4 on obtient donc finalement :

$$\mathbf{w_{Mg}^0 = w_S^0 \cdot \frac{M_{Mg}}{M_S} + w_{Mg}^{libre}} \quad \text{(A2.7)}$$

Cérium

La même estimation peut être faite pour les échantillons traités aux terres rares. Pour le calcul on assimile les terres rares au seul élément cérium (qui est celui présent en majorité) et dans le cas de la forte teneur en soufre le sulfure apparemment formé serait le CeS_2 (Figure 3.10.b). Les bilans en soufre et cérium s'écrivent donc :

$$w_S^0 = w_S^{CeS_2} \cdot f^{CeS_2} \quad \text{(A2.8)}$$

$$w_{Ce}^0 = w_{Ce}^{CeS_2} \cdot f^{CeS_2} + w_{Ce}^{libre} \quad \text{(A2.9)}$$

Les teneurs en soufre et en cérium dans les sulfures s'expriment :

$$w_{Ce}^{CeS_2} = \frac{M_{Ce}}{M_{Ce}+2.M_S} \quad \text{(A2.10)}$$

$$w_S^{CeS_2} = \frac{2.M_S}{M_{Ce}+2.M_S} \quad \text{(A2.11)}$$

En remplaçant la fraction f^{CeS_2} et les teneurs $w_{Ce}^{CeS_2}$ et $w_S^{CeS_2}$, l'équation A2.9 devient :

$$\mathbf{w_{Ce}^0 = w_S^0 \cdot \frac{M_{Ce}}{2.M_S} + w_{Ce}^{libre}} \quad \text{(A2.12)}$$

Pour effectuer le bilan en cérium en supposant que les sulfures formés sont de formule CeS, il suffit de modifier les équations de la manière suivante :

$$w_S^0 = w_S^{CeS} \cdot f^{CeS} \quad \text{(A2.8.bis)}$$

$$w_{Ce}^0 = w_{Ce}^{CeS} \cdot f^{CeS} + w_{Ce}^{libre} \quad \text{(A2.9.bis)}$$

$$w_{Ce}^{CeS} = \frac{M_{Ce}}{M_{Ce}+M_S} \quad \text{(A2.10.bis)}$$

$$w_S^{CeS} = \frac{M_S}{M_{Ce}+M_S} \quad \text{(A2.11.bis)}$$

$$\mathbf{w_{Ce}^0 = w_S^0 \cdot \frac{M_{Ce}}{M_S} + w_{Ce}^{libre}} \quad \text{(A2.12.bis)}$$

<u>Annexe 3.</u> Etude des inclusions de titane observées dans la matrice

Des analyses EDS, microsonde et SIMS ont été réalisées sur l'échantillon référencé *Poisons_19* ayant une teneur en titane de 0,175 wt.%.

Mise en évidence des inclusions de titane

L'analyse métallographique de l'échantillon au microscope optique et en microscopie électronique à balayage a rapidement révélé la présence de nombreuses inclusions de titane dans la matrice. La Figure A3.1 illustre la forme très "géométrique" de ces particules. Des analyses microsonde sur ces inclusions montrent la présence majoritaire de titane et de carbone (Tableau A3.1) et les cartographies SIMS témoignent du nombre important de ces inclusions (Figure A3.2).

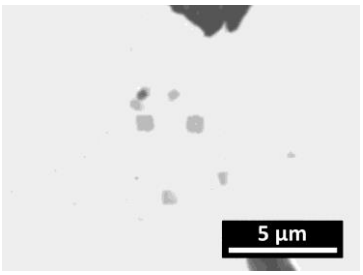


Figure A3.1. *Observation MEB des inclusions de titane (gris clair) présentes dans la matrice.*

	O	Mg	Ti	Sn	Al	Fe	S	C	Si
1	0,78	0	**58,90**	0	0	14,13	0	**26,19**	*non mesuré*
2	0,80	0	**57,5**	0,06	0	16,71	0	**24,93**	*non mesuré*
3	0,49	0	**26,34**	0,02	0,18	54,96	0,002	**16,24**	1,76
4	0,69	0,001	**61,10**	0	0	12,64	0	**24,33**	1,24

Tableau A3.1. *Analyses microsonde effectuées sur des inclusions de titane présentes dans la matrice (teneurs en pourcentages massiques).*

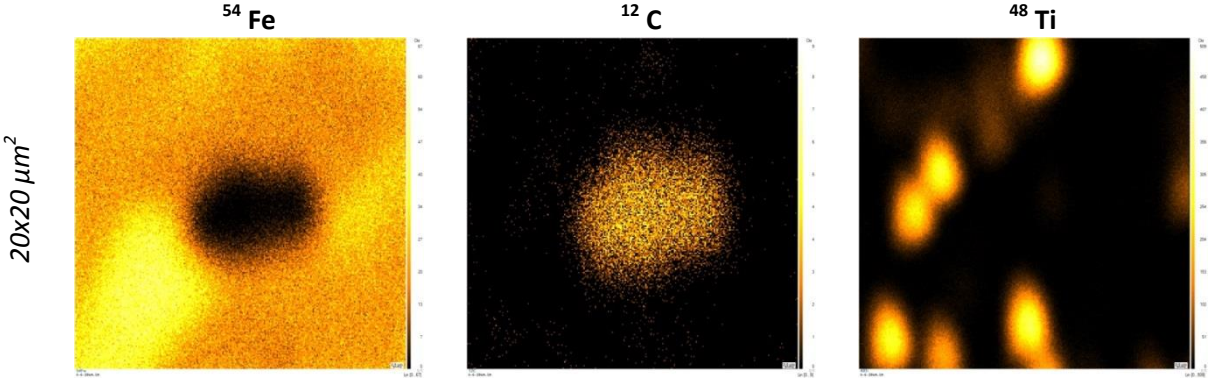


Figure A3.2. *Cartographies SIMS du ^{54}Fe, du ^{12}C et du ^{48}Ti (fin page suivante).*

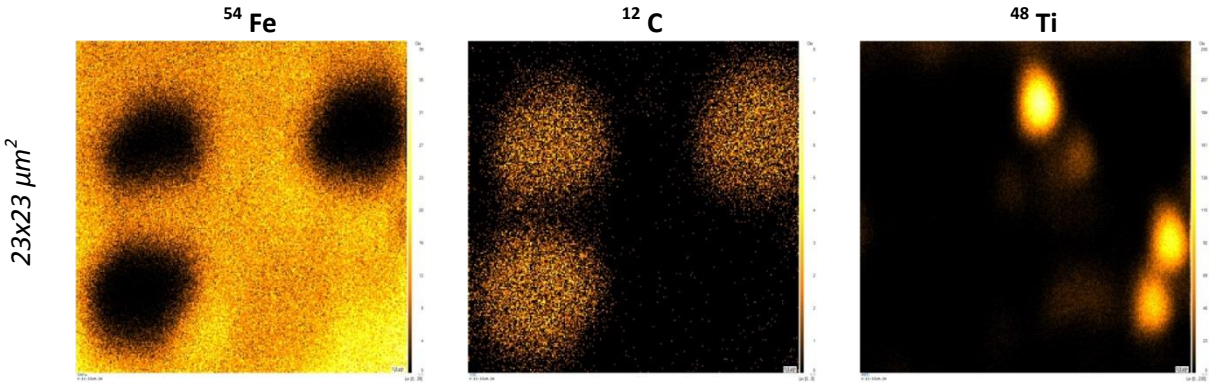


Figure A3.2. (suite) *Cartographies SIMS du ^{54}Fe, du ^{12}C et du ^{48}Ti.*

Mesure de la proportion de titane contenue dans les inclusions

L'étude quantitative de ces inclusions a été réalisée par analyse MEB-EDS. Une zone de 150 x 55 µm^2 a été analysée (Figure A3.3). 66 inclusions ont été dénombrées, ce qui revient à une densité de 8000 inclusions/mm^2. Parmi ces 66 inclusions, 53 (80%) étaient des carbures de titane (soit 6424 inclusions/mm^2), les autres de compositions plus complexes alliaient magnésium, aluminium, manganèse, titane et parfois du chrome ou de l'antimoine. L'évolution de la densité d'inclusions de TiC en fonction de la teneur en titane a été mesurée lors d'une précédente étude menée au Centre de Recherche de Saint-Gobain PAM et la densité mesurée au cours de cette analyse est en parfait accord avec celles déjà relevées (Figure A3.4). La taille des différentes inclusions a été relevée et celles-ci ont été réparties en plusieurs classes allant d'une surface de 0,2 x 0,3 µm^2 à une taille maximale de 1 x 1 µm^2. La répartition en taille de ces inclusions est donnée sur la Figure A3.5 qui montre que celle-ci est centrée autour d'une surface d'environ 0,4 µm^2 et présente un faible nombre de particules d'une taille de 1 µm^2.

Le pourcentage surfacique représenté par les inclusions de TiC est alors estimé à 0,25 %. En considérant que le pourcentage volumique d'inclusions est égal au pourcentage surfacique et en utilisant les valeurs indiquées ci-dessous, le pourcentage massique calculé de titane piégé dans les inclusions (w_{Ti}^{TiC}) est de **0,14%**.

$$w_{Ti}^{TiC} = f_{Ti}^{TiC}.w^{TiC} = f_{Ti}^{TiC}.g^{TiC}\frac{\rho^{TiC}}{\rho^{fonte}}$$

f_{Ti}^{TiC} : Fraction massique de titane dans une particule de TiC : 0,8
w^{TiC} : Pourcentage massique des inclusions de TiC
g^{TiC} : Pourcentage volumique des inclusions de TiC : 0,25 %
ρ^{TiC} : Densité des particules de TiC : 4,9 g/cm^3
ρ^{fonte} : Densité de la fonte : 7,2 g/cm^3

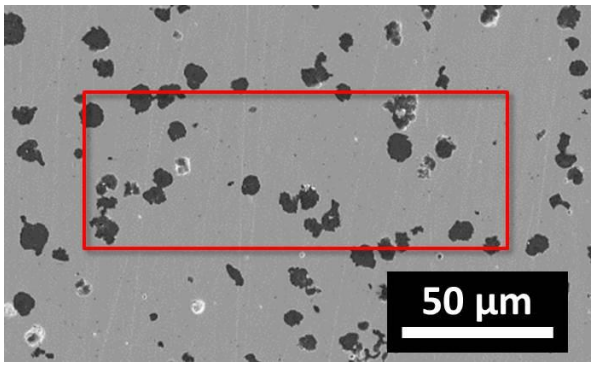


***Figure A3.3**. Observation MEB de la zone analysée (encadré rouge).*

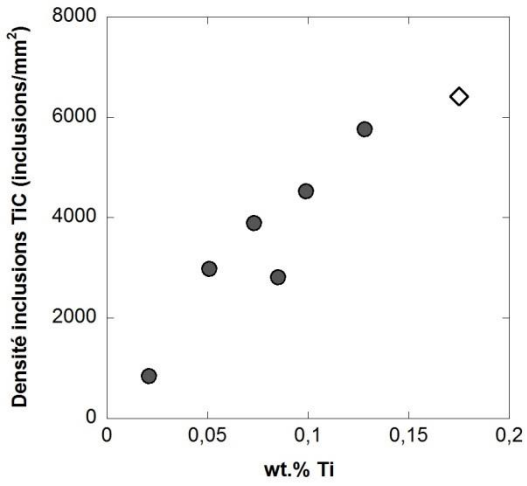


***Figure A3.4**. Evolution de la densité d'inclusions de TiC en fonction de la teneur massique en titane. Le symbole creux correspond à l'échantillon analysé dans cette étude.*

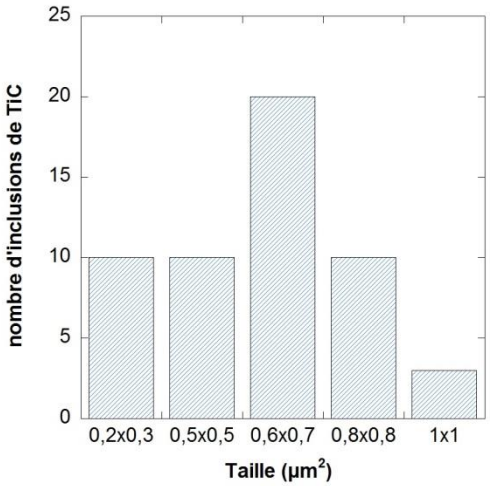


***Figure A3.5.** Répartition en taille des inclusions de TiC analysées dans la matrice.*

Mesure de la concentration moyenne en titane dans la matrice

Plusieurs pointés microsonde ont été réalisés dans la matrice afin de mesurer la concentration en titane dissous mais la présence importante d'inclusions a cependant pu influencer certaines mesures. Le Tableau A3.2 regroupe les différentes valeurs obtenues. En tenant compte de toutes les valeurs, la concentration moyenne en titane dans la matrice (titane dissous + inclusions) est de 0,148 %. La valeur élevée de l'écart type suggère que les valeurs les plus élevées sont probablement dues à la présence d'une inclusion dans la zone analysée. Afin de calculer uniquement la teneur en titane dissous dans la matrice, il a été choisi de négliger les deux teneurs les plus élevées et la teneur nulle pour refaire l'évaluation. La teneur massique moyenne en titane dissous dans la matrice est alors de **0,030 %**.

%Ti	0,033	*1,008*	0,017	*0,143*	*0*	0,054	0,036	0,031	0,011

***Tableau A3.2.** Teneurs en titane mesurées dans la matrice (les valeurs grisées sont celles négligées lors du calcul de la teneur en titane dissous dans la matrice).*

<u>Annexe 4.</u> Analyse microscopique étendue des motifs observés à la surface des nodules polis.

Lors de l'observation des nodules de graphite en microscopie optique après une préparation métallographique classique, la surface de nombreuses particules présente des motifs allant du centre du nodule vers l'extérieur. Ces observations ont déjà été reportées depuis longtemps par différents auteurs, Sadocha et Gruzleski [A4.1] les attribuent à un relief présent à la surface des nodules suite au polissage. Amini et Abbaschian [A4.2] s'appuient sur ces motifs pour justifier leur mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal sous forme de piliers. Une analyse microscopique étendue a été réalisée sur des nodules identifiés afin d'étudier ces motifs. L'échantillon utilisé pour cette étude est l'échantillon de référence moulé en sable (*KB_Ref*), les nodules observés ont donc été entièrement formés pendant la coulée des pièces.

Analyse comparative MO/MEB sur plusieurs nodules.

Dans un premier temps plusieurs nodules ont été repérés au microscope optique et observés en microscopie électronique à balayage. Les Figures A4.1 à A4.3 illustrent les observations réalisées sur trois nodules. Les motifs observés au MO sont également visibles au MEB et des observations à fort grandissement montrent que ces dessins résultent de reliefs à la surface des nodules qui apparaît très vallonnée.

Etude complète MO/MEB/MET sur un nodule

Pour un autre nodule il a également été possible d'étendre cette analyse à la microscopie électronique en transmission. La Figure A4.4 montre les images MO et MEB prises sur ce nodule, celles-ci sont similaires à celles présentées précédemment et témoignent encore une fois des reliefs observés. La Figure A4.5 présente la zone de prélèvement de la lame MET à l'aide d'un MEB-FIB, le premier dépôt visible est un dépôt de platine réalisé afin de ne pas altérer la lame lors de l'amincissement. La longueur de la lame prélevée est de 20 µm, la taille de la zone amincie transparente aux électrons est d'environ 10x10 μm^2 au centre de cette lame, deux zones correspondant aux reliefs étudiés ont été repérées. La Figure A4.6 montre un montage d'images MET permettant d'observer la lame prélevée ; les deux zones repérées auparavant sont indiquées sur la partie supérieure de la lame.

[A4.1] J. P. Sadocha and J. E. Gruzleski, The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys. Proc. 2nd Internat. Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1976, pp. 443-459.

[A4.2] S. Amini and R. Abbaschian, Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase. Carbon 51, 2013, pp. 110-123.

Lors des observations en champ clair à plus fort grandissement il est possible de discerner de nombreuses zones distinctes de telle sorte que le nodule de graphite apparaît composé d'un assemblage de très nombreux blocs. La Figure A4.7 présente des micrographies à plus fort grandissement des deux zones repérées ainsi que des clichés de diffraction en aire sélectionnée (SAED) obtenus avec un diaphragme de 150 nm de diamètre). Les différents clichés de diffraction montrent que l'orientation du graphite varie d'une zone à l'autre. Ces observations suggèrent que les reliefs visibles sur la surface des nodules seraient liés à la présence de zones d'orientations différentes au sein même des secteurs.

Conclusion-discussion

Les analyses comparatives MO/MEB permettent de montrer que les motifs observés en microscopie optique sont dus à la présence d'un important relief à la surface du graphite poli. Les observations TEM permettent de relier ce relief à la présence de nombreuses zones d'orientations différentes. Il est possible qu'une partie du désordre observé dans le graphite de surface s'explique par la contrainte mécanique imposée lors du polissage mécanique ; néanmoins, les clichés TEM montrent la présence très nette de zones distinctes au sein même des secteurs. Lors de la préparation métallographique, du fait de leur légère différence d'orientation, ces zones sont abrasées de manière différente et leur interface devient visible en microscopie optique.

Suite à ces observations, la représentation schématique des nodules de graphite sous la forme de sphères composées de secteurs allant du centre jusqu'à la périphérie paraît incomplète. En effet les secteurs sont eux-mêmes sous-divisés et composés de très nombreux blocs développés lors de la croissance.

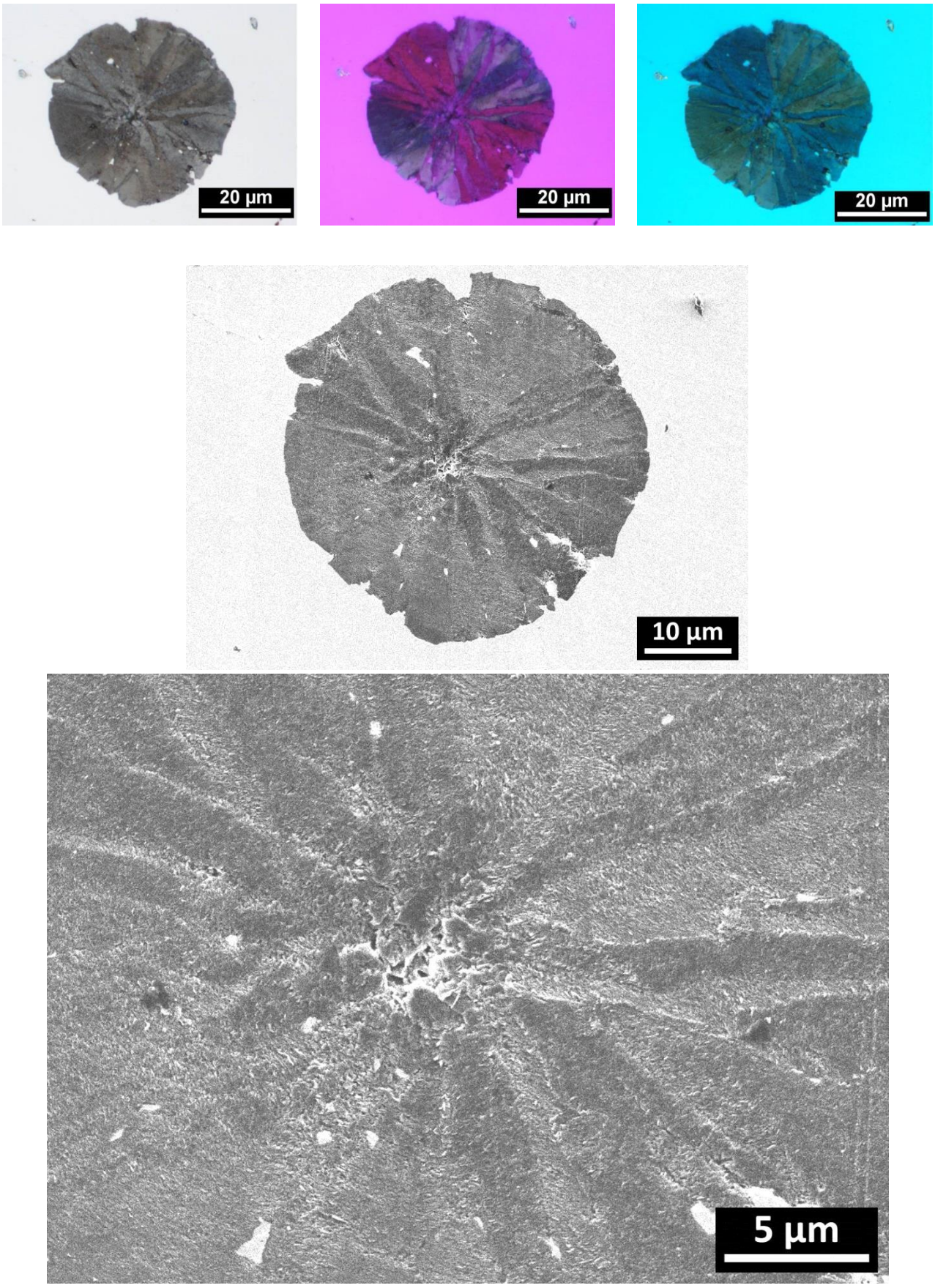


Figure A4.1. *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un nodule (fin page suivante).*

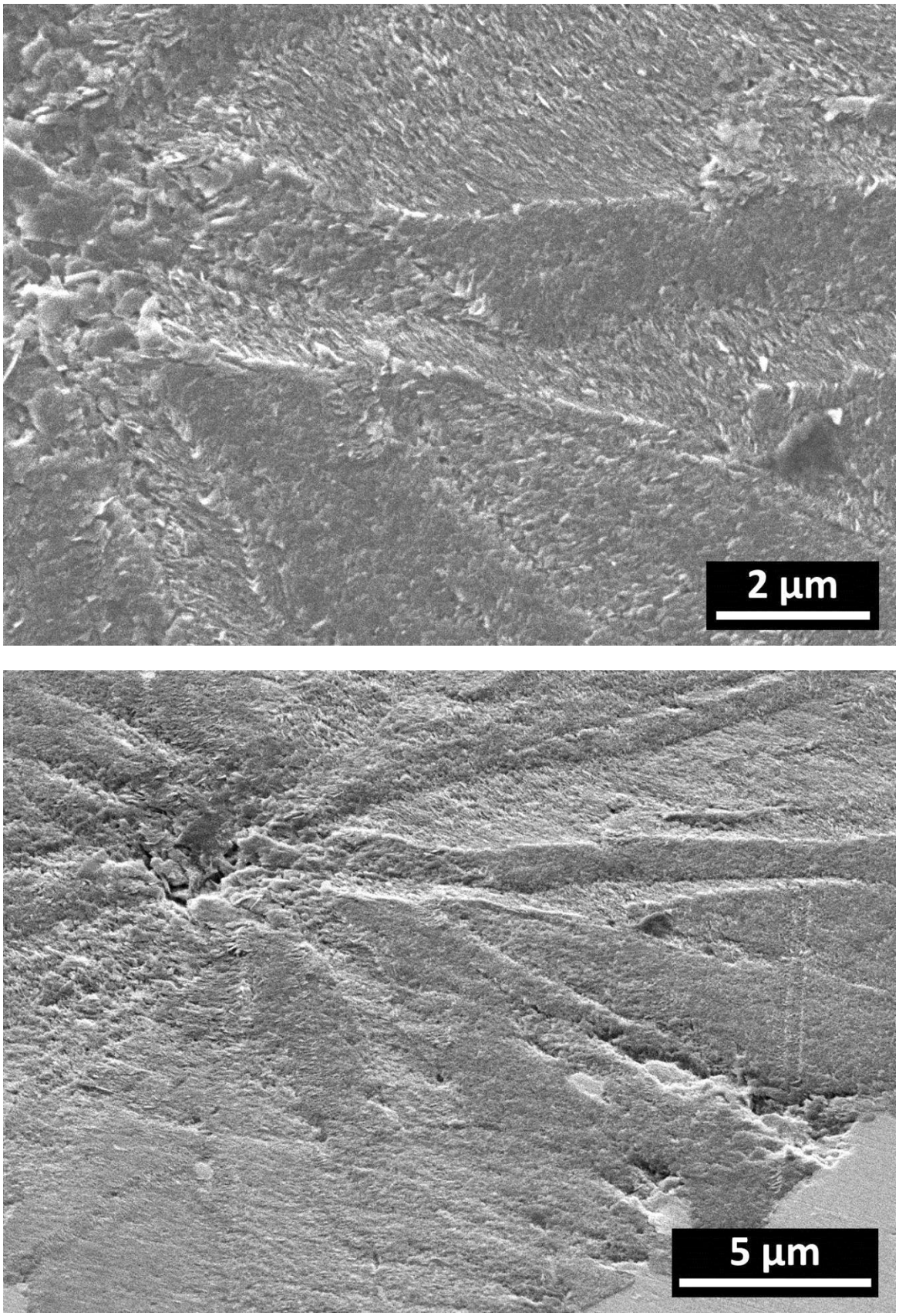


Figure A4.1 (suite). *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un nodule.*

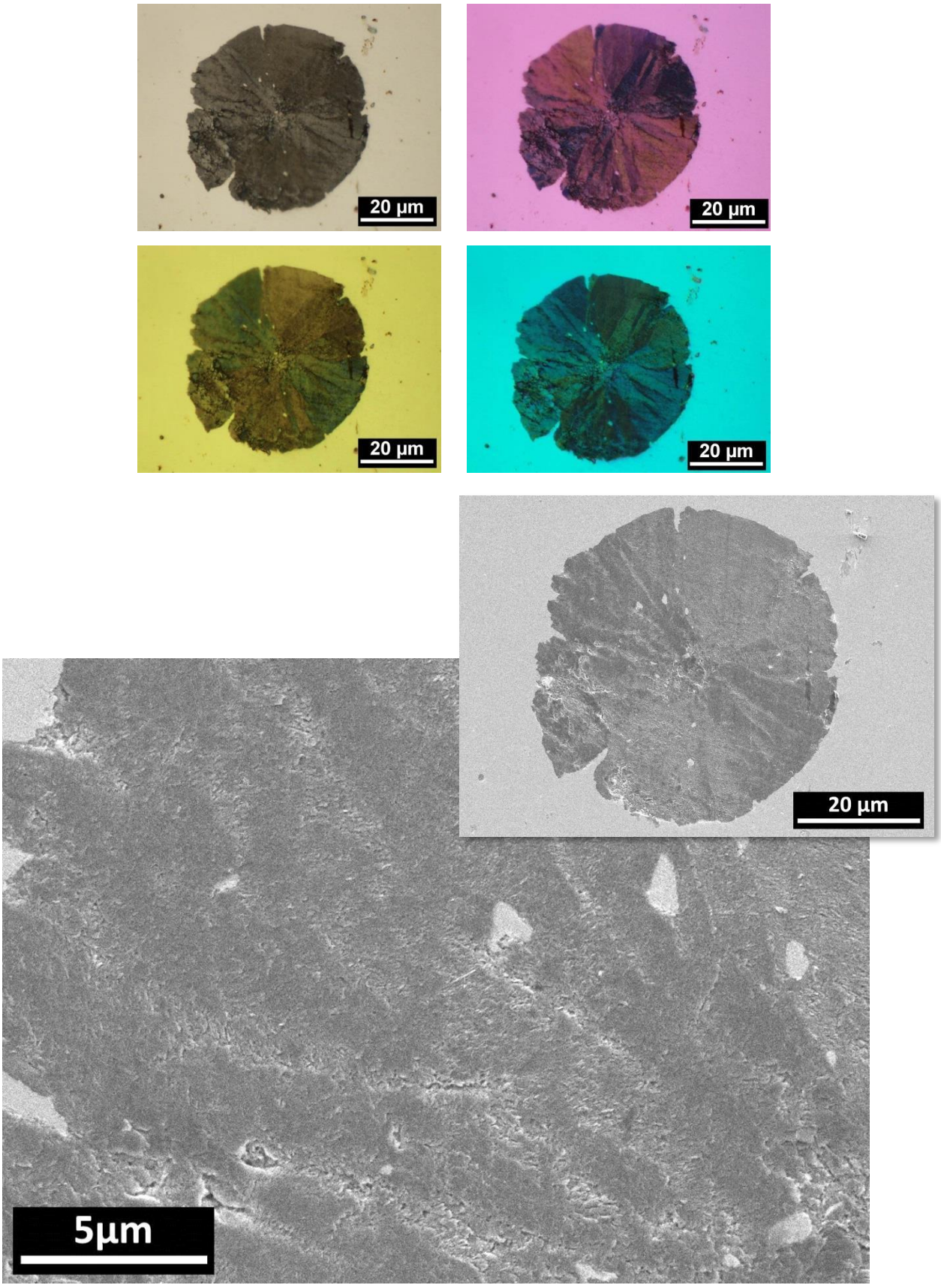


Figure A4.2. *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un deuxième nodule (fin page suivante).*

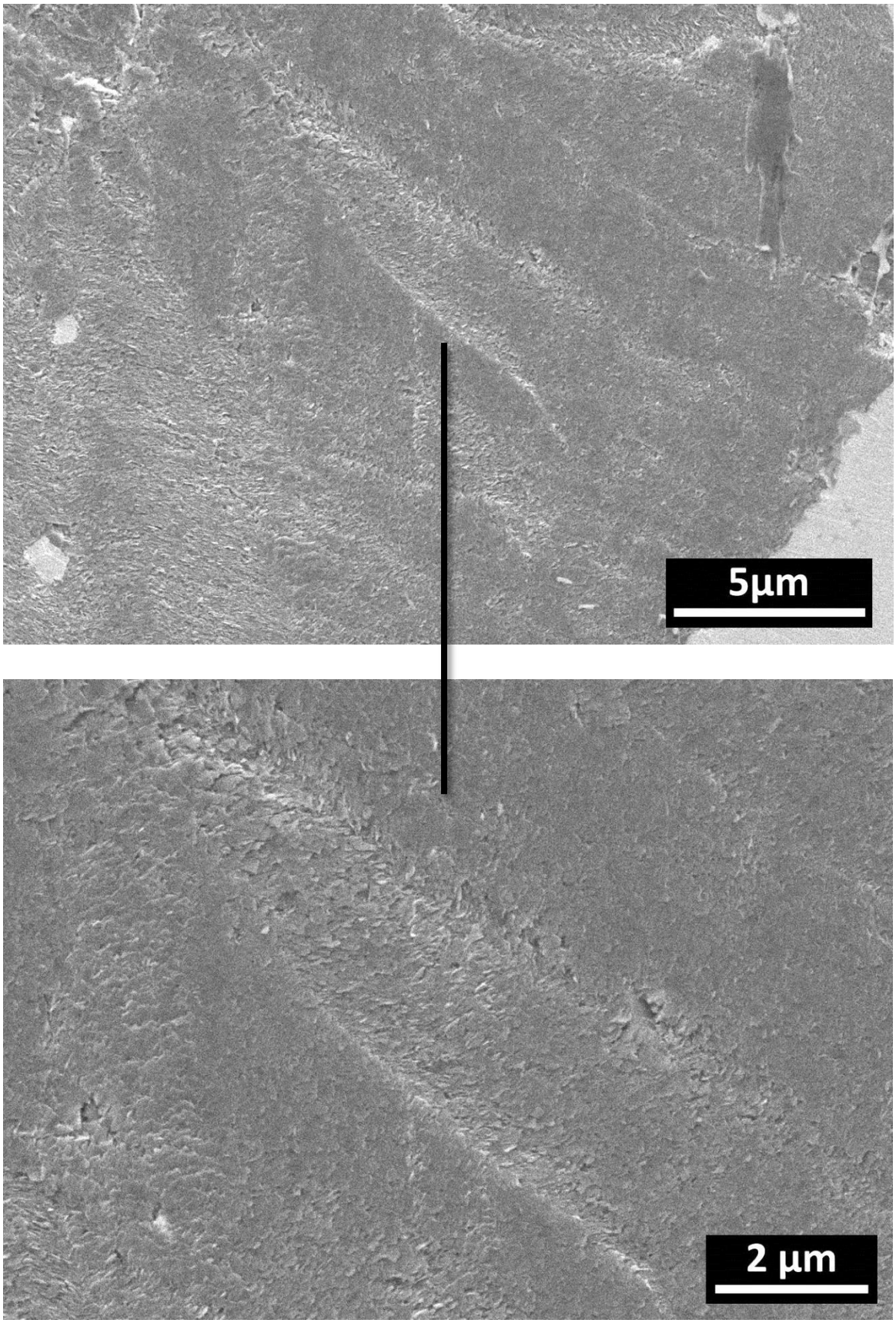


Figure A4.2 (suite). *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un deuxième nodule.*

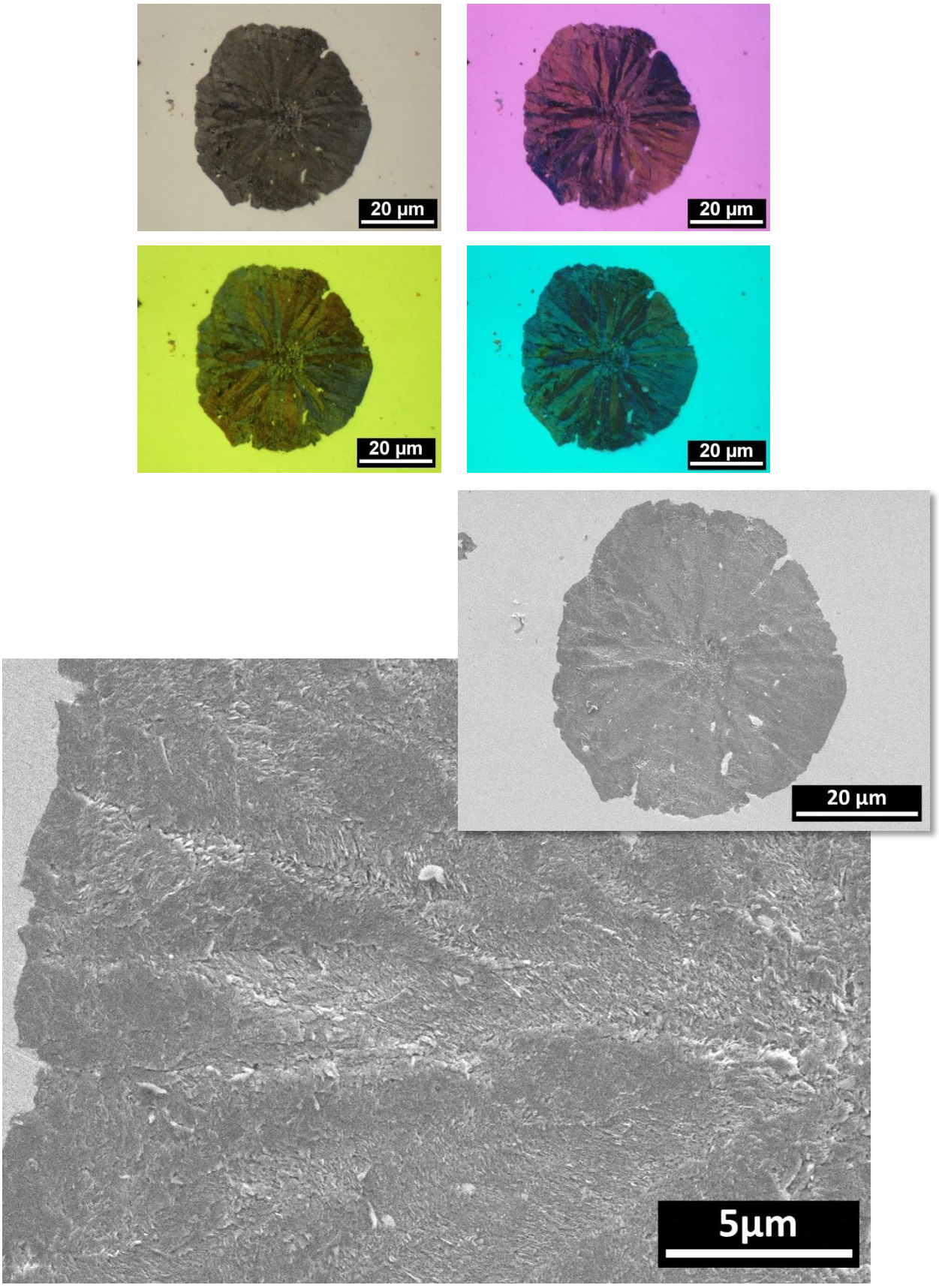


Figure A4.3. *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un troisième nodule.*

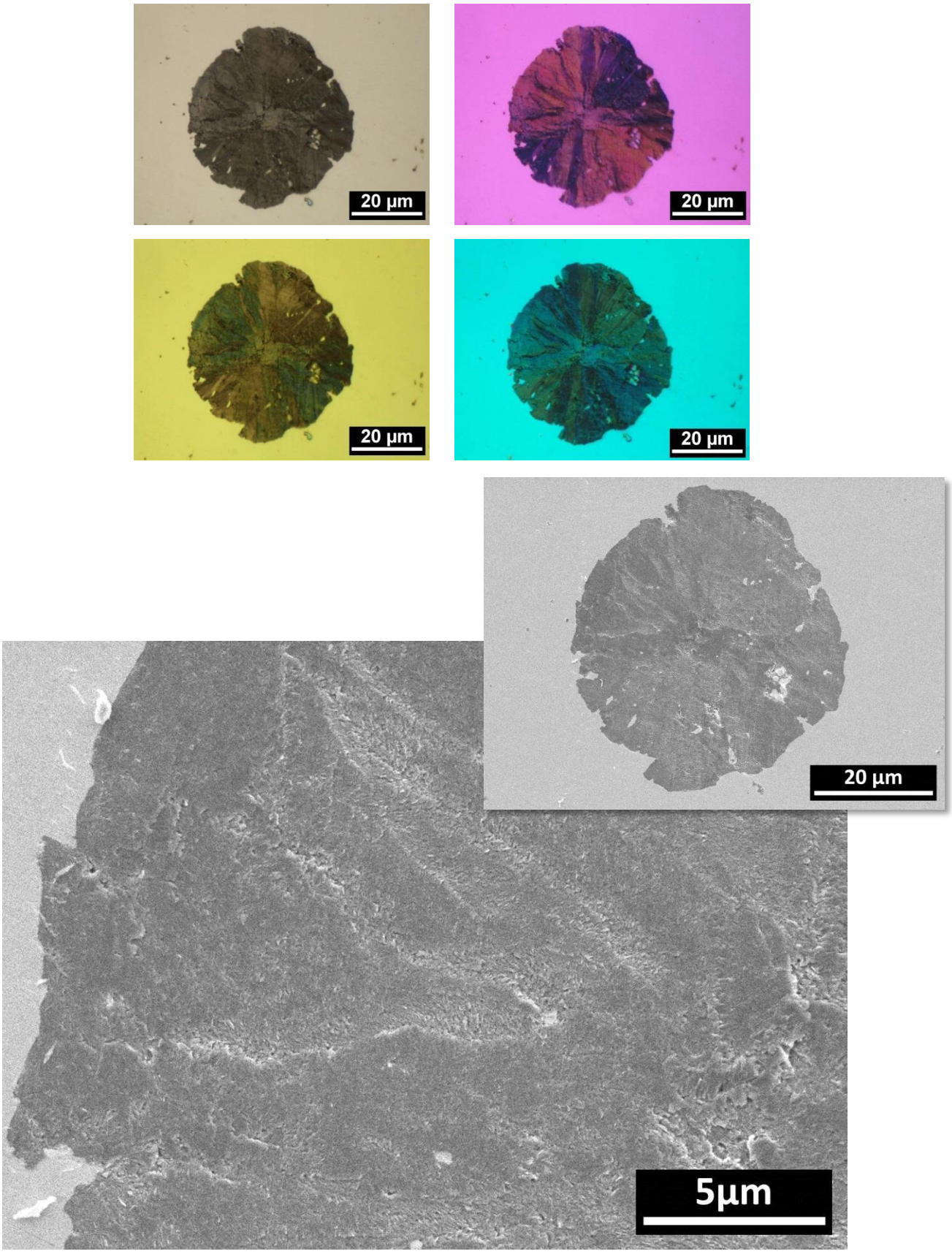
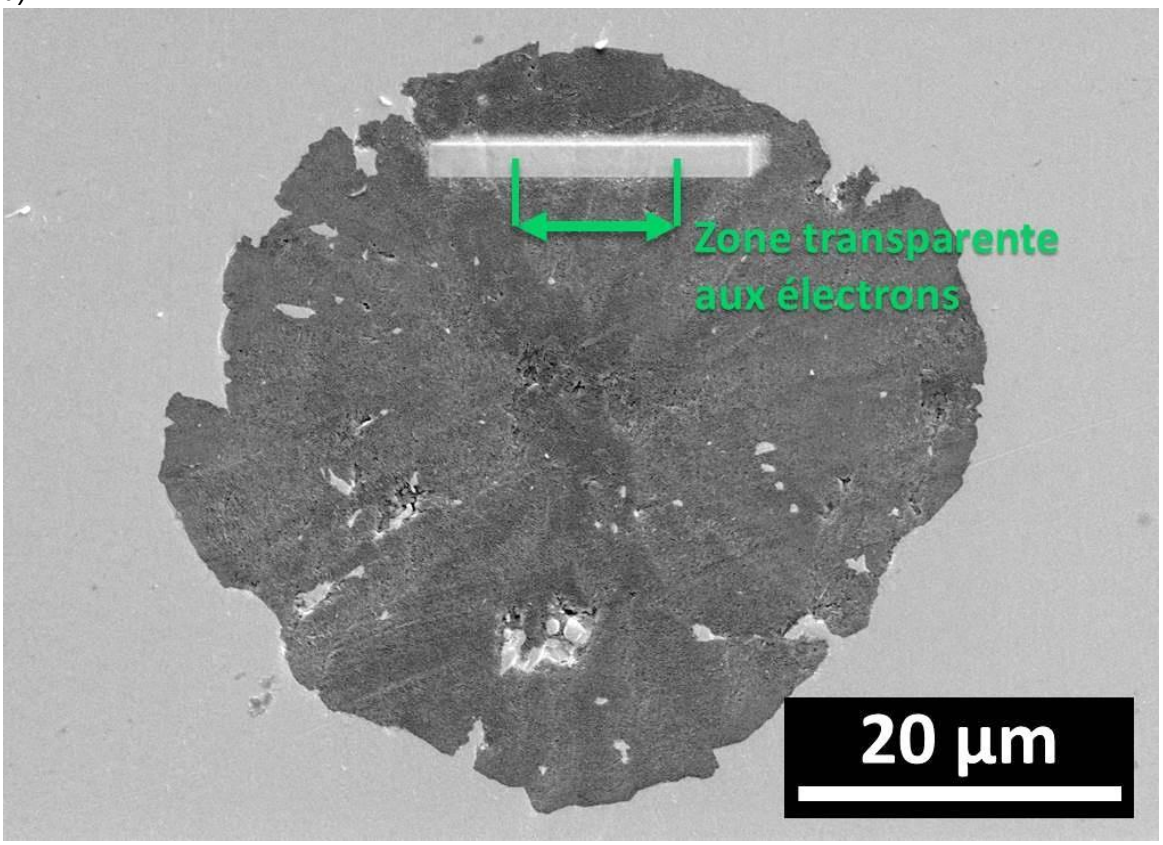


Figure A4.4. *Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface du nodule sur lequel une lame MET a été prélevée.*

a)



b)

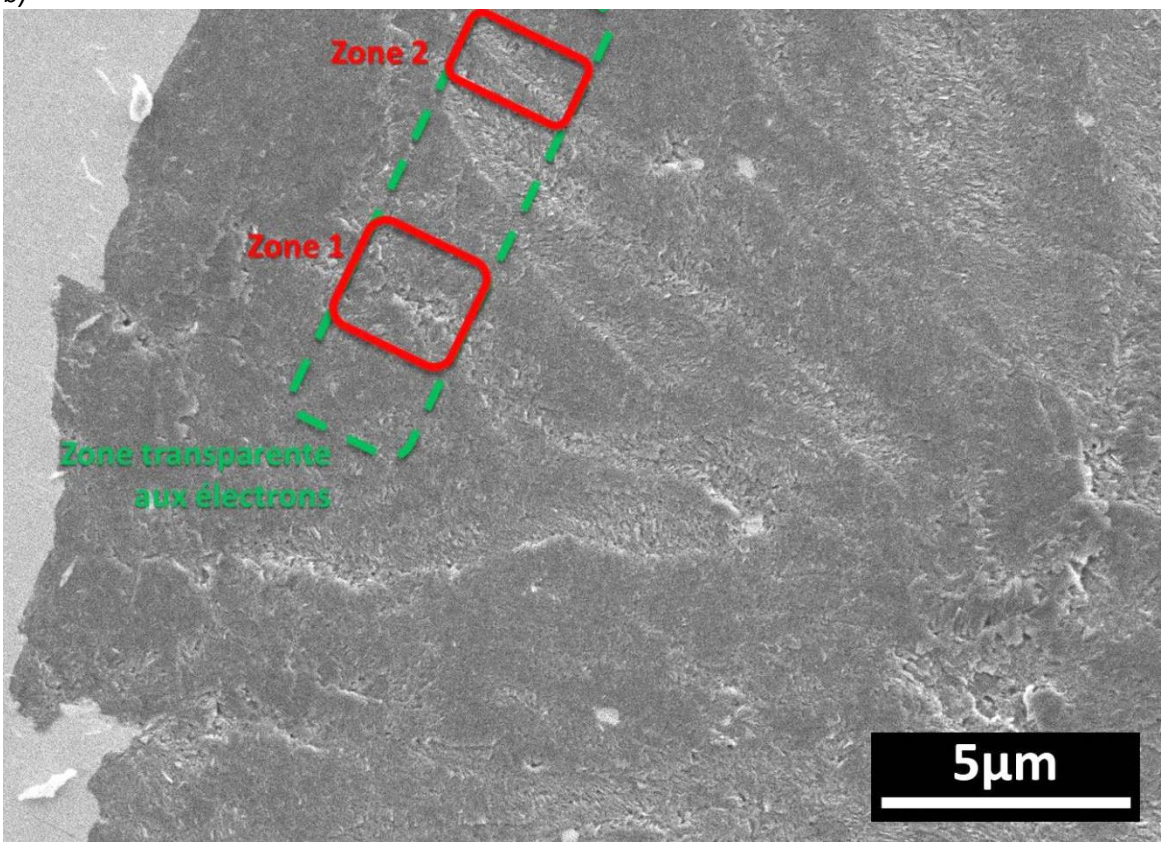


Figure A4.5. *Observation du nodule en microscopie électronique lors du prélèvement d'une lame MET par FIB (a) et repérage de deux zones d'intérêt (b).*

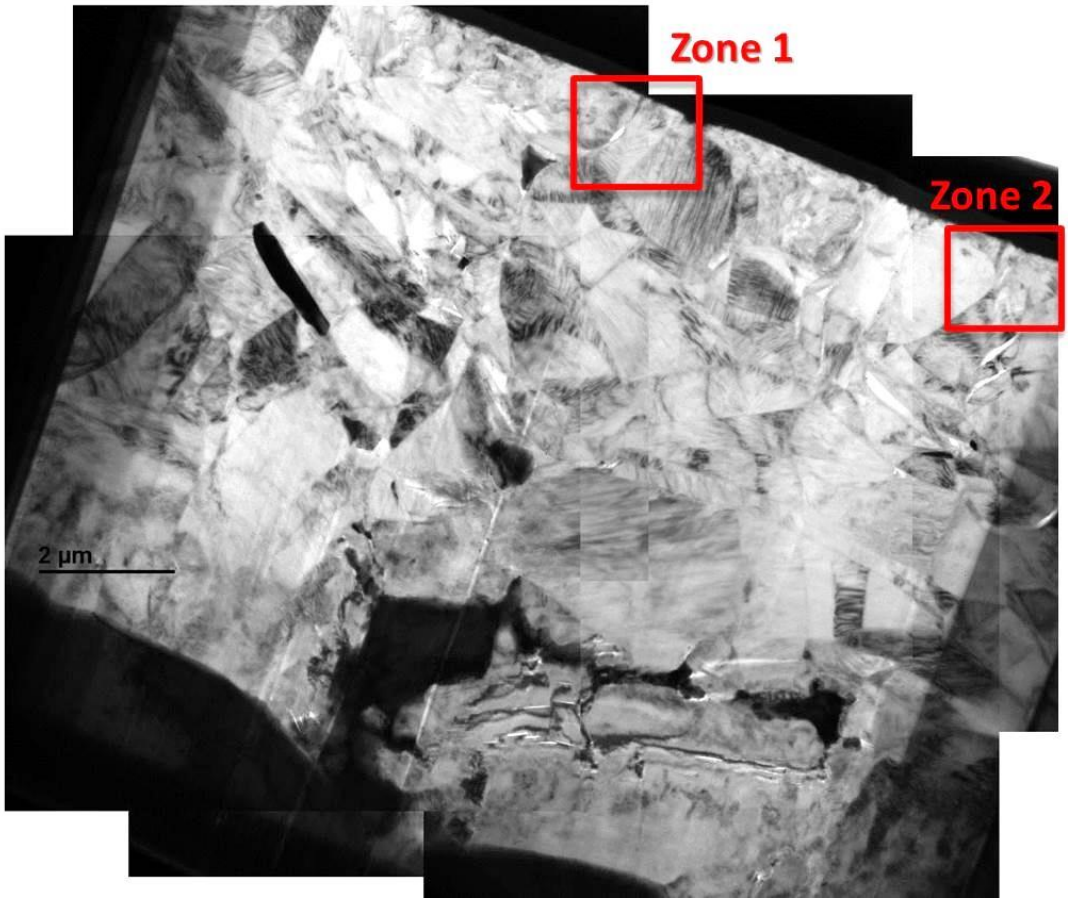


Figure A4.6. *Montage d'images MET de la lame prélevée par FIB. Les deux zones repérées précédemment sont indiquées sur la partie supérieure de la lame.*

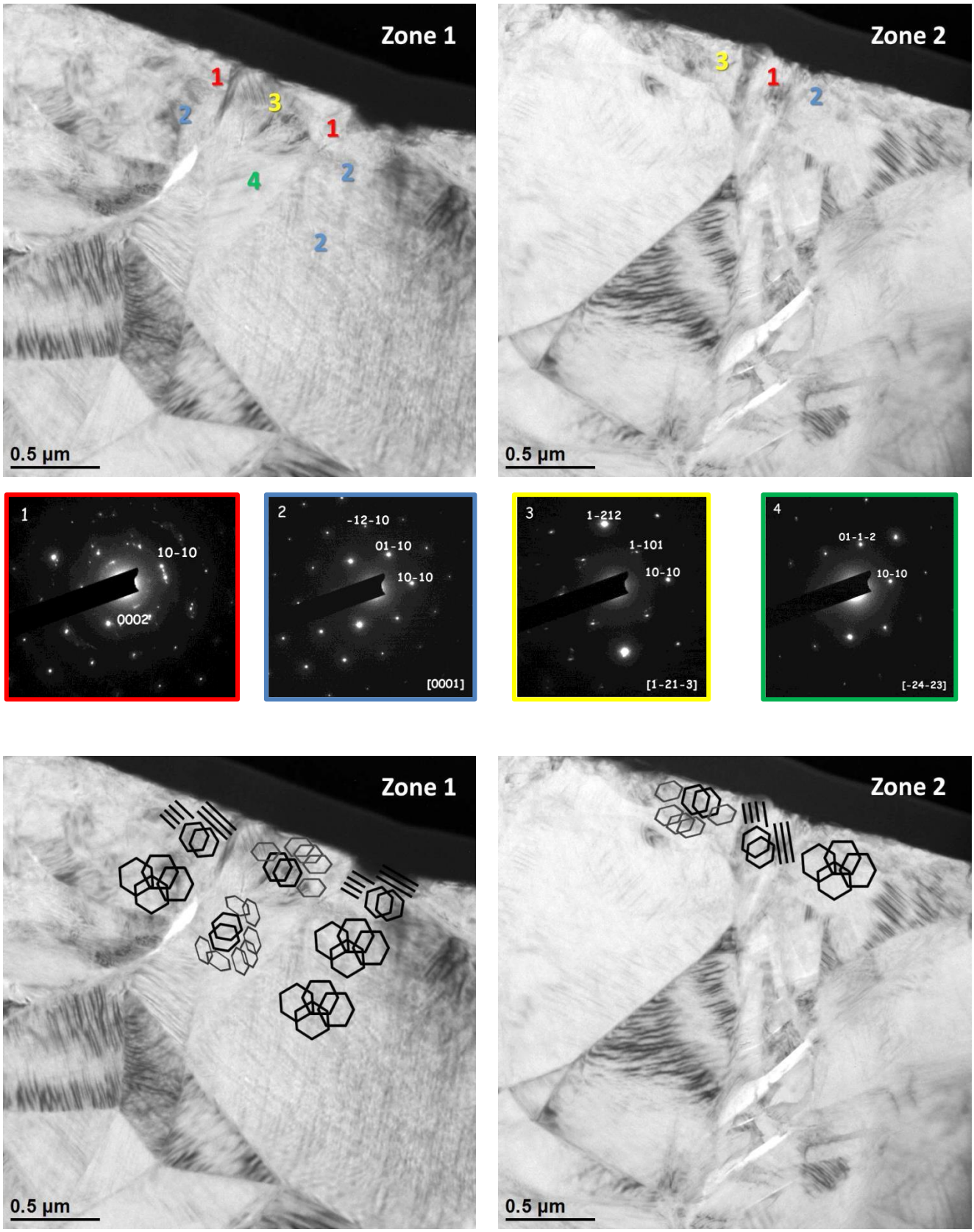


Figure A4.7. *Images MET en coupe des zones repérées, clichés de diffraction correspondants et représentation schématique des différentes plaquettes de graphite selon les zones d'analyse (pour les plans 0002 représentés le seul objectif est de montrer leur orientation perpendiculaire à l'image, ne pas se fier à leur orientation dans le plan)*

<u>Annexe 5.</u> Analyses EBSD sur les particules de graphite.

Des analyses EBSD ont été entreprises afin d'observer l'orientation du graphite au sein des différentes particules. Une préparation des échantillons par polissage ionique à l'aide d'un équipement du type *Cross section polisher* a été réalisée. Les échantillons étudiés doivent être découpés sous la forme d'un parallélépipède aux faces opposés parfaitement parallèles, un premier polissage mécanique jusqu'au grade 1 µm est réalisé avant d'installer les échantillons dans la machine. Un faisceau d'ions est alors projeté de manière parallèle à la surface à étudier et celui-ci abrase progressivement l'échantillon jusqu'à ce qu'une partie de la surface polie puisse être étudiée en EBSD. La Figure A5.1 présente une surface obtenue suite à ce type de préparation. La zone où le graphite peut être analysé en EBSD est celle proche du bord supérieur de l'échantillon à l'intérieur de la forme en V visible. La zone bruitée en dessous situe la limite d'abrasion du faisceau d'ions.

Des analyses ont été réalisées sur des échantillons moulés en sable et des échantillons centrifugés mais il n'a pas été possible d'obtenir de lignes de Kikuchi sur le graphite dans ce second cas où les nodules sont beaucoup plus petits. La taille des particules analysées apparaît alors comme un paramètre critique.

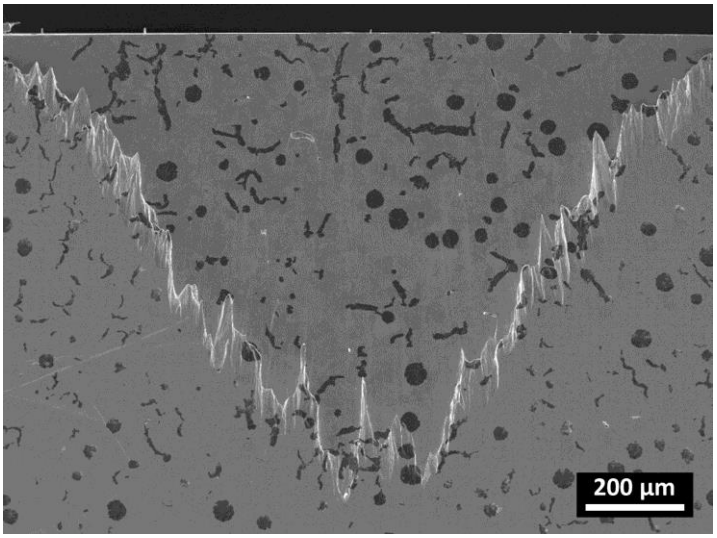


Figure A5.1. *Zone préparée par polissage ionique à l'aide d'un Cross section polisher.*

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur l'échantillon moulé en sable pour lequel une forte addition d'aluminium a été réalisée (*KB_Al_2*). Le graphite se présente à la fois sous forme de nodules et de vermicules. Les Figures A5.2 et A5.3 rappellent la structure cristallographique du graphite et présentent une zone analysée en EBSD. Des représentations des figures de pôles inverses selon les différents axes de l'échantillon sont ensuite données. Cette analyse a d'abord été faite sur la totalité de la surface (Figure A5.4) puis sur certaines zones spécifiques pour lesquelles les figures

de pôles sont ajoutées (Figure A5.5 à 8). Pour le tracé de ces figures, seules les données récoltées sur le graphite ont été utilisées.

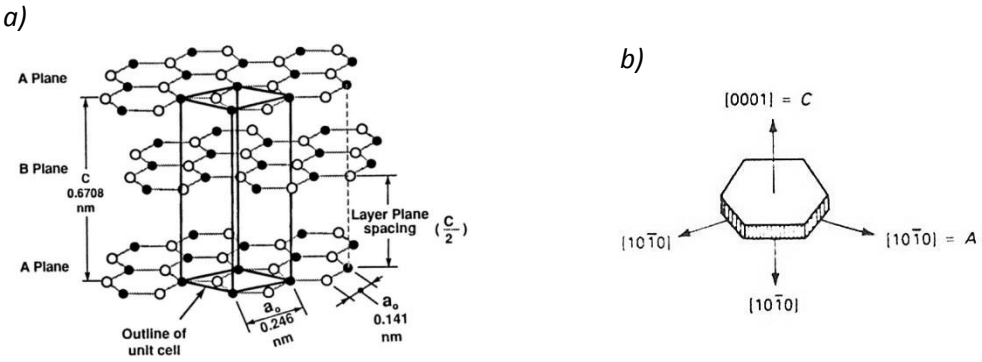


Figure A5.2. *Structure cristallographique hexagonale du graphite [3] (a) et représentation schématique de cette structure à plus grande échelle [2] (b).*

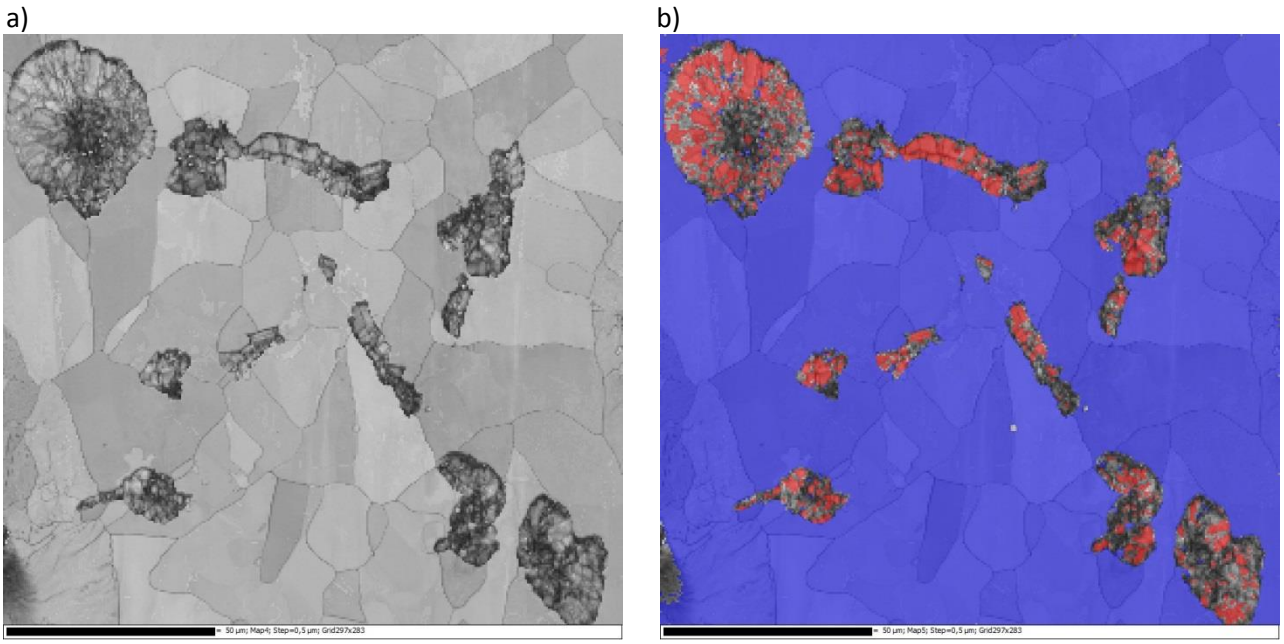
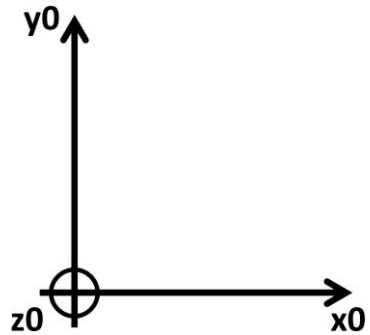
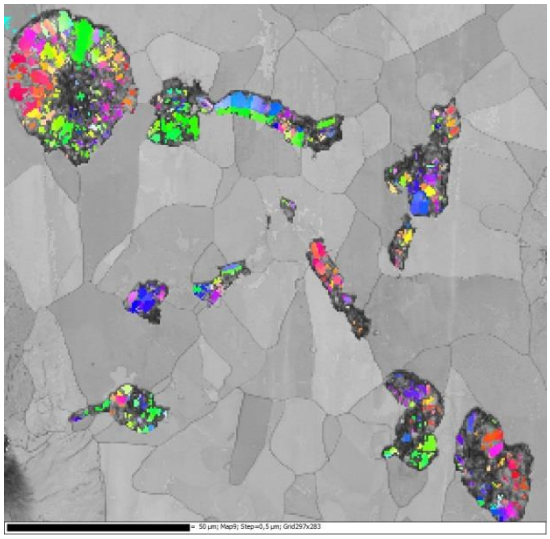


Figure A5.3. *Image en contraste de bande de la zone observée (a) et représentation des phases détectées, en rouge le graphite et en bleu le fer bcc (b).*

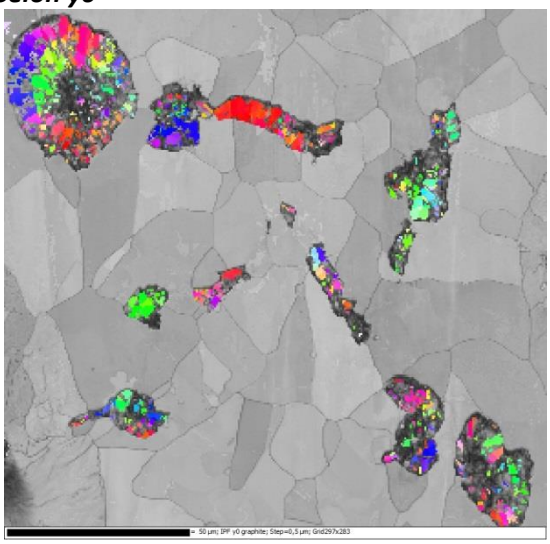
Pour rappel : orientation de l'échantillon

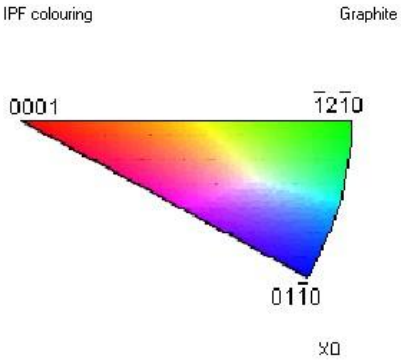


Selon x0



Selon y0





Selon z0

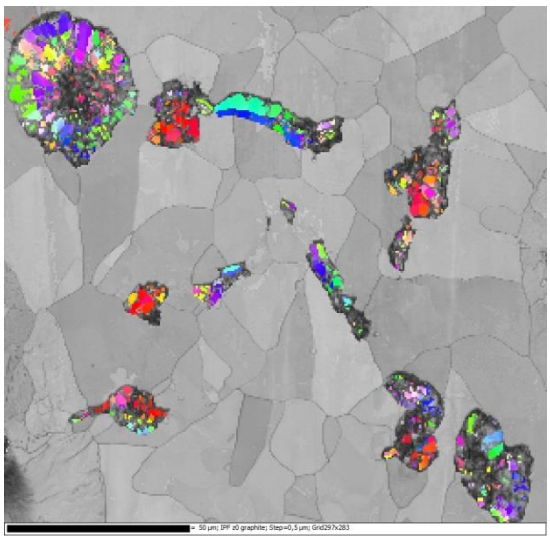
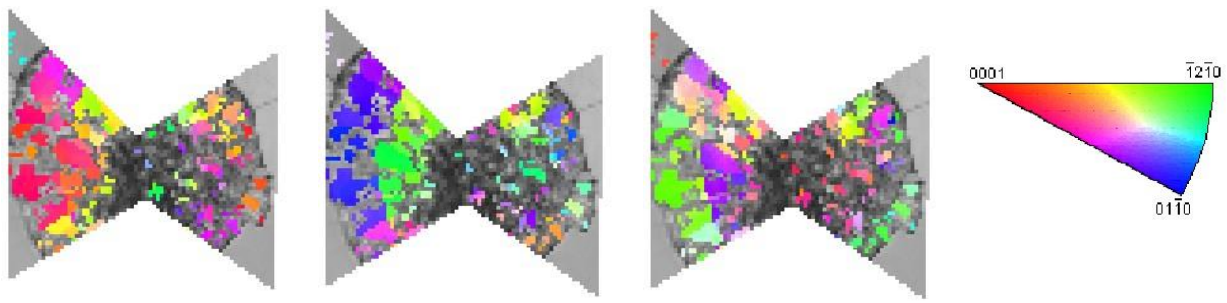


Figure A5.4. *Figures de pôles inverses selon les différentes directions (pour le graphite).*

a)

Selon x0 ***Selon y0*** ***Selon z0***



b)

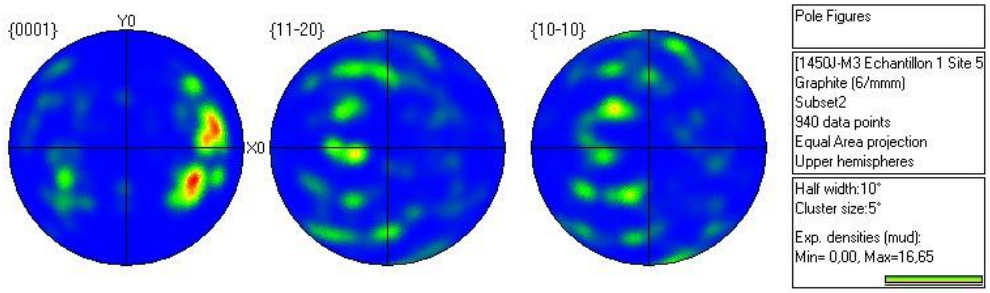
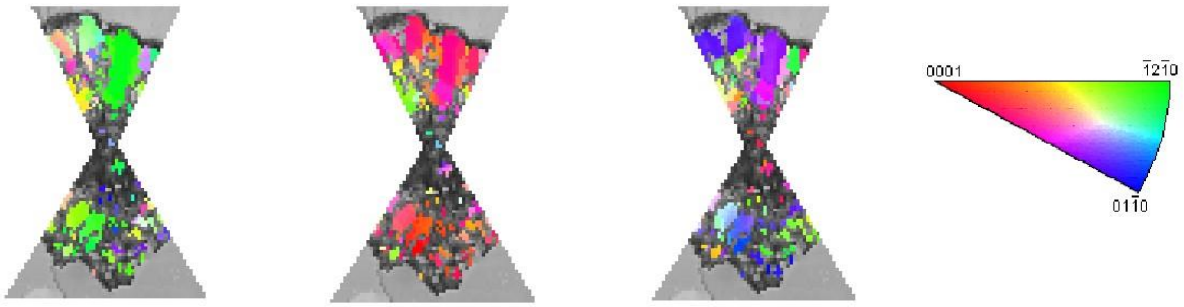


Figure A5.5. *Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour une partie sélectionnée d'un nodule.*

a)

Selon x0 ***Selon y0*** ***Selon z0***



b)

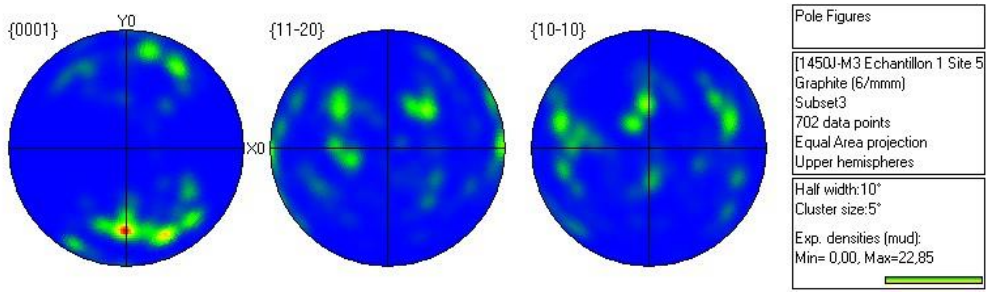
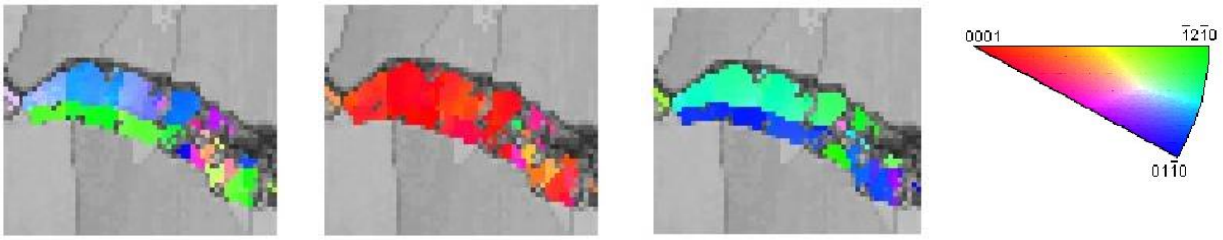


Figure A5.6. *Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour la seconde partie du nodule sélectionné.*

a)

Selon x0 ***Selon y0*** ***Selon z0***



b)

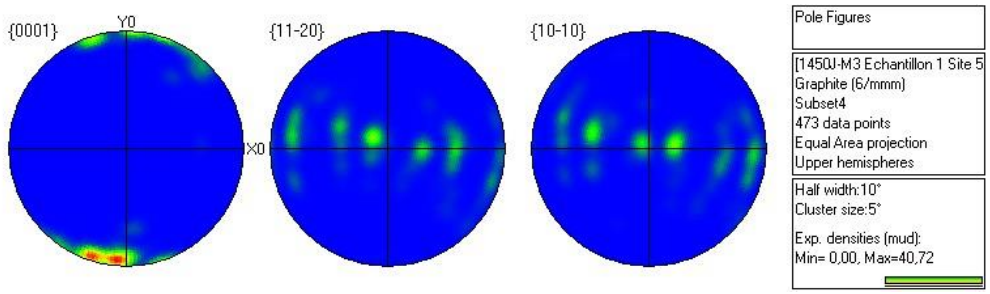
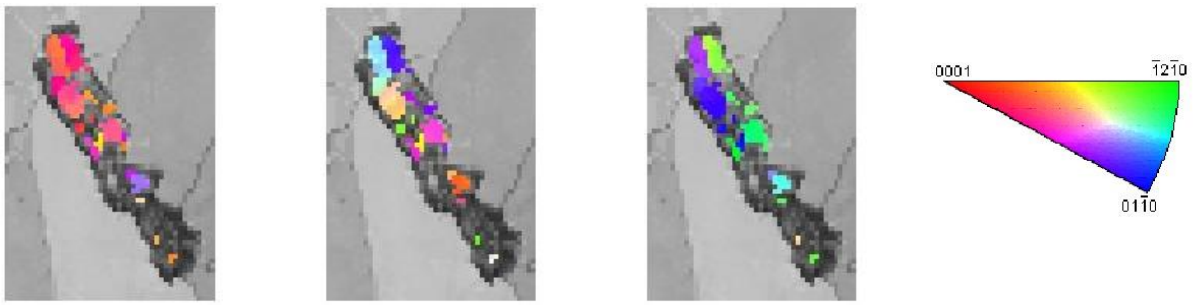


Figure A5.7. *Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour un vermicule de graphite.*

a)

Selon x0 ***Selon y0*** ***Selon z0***



b)

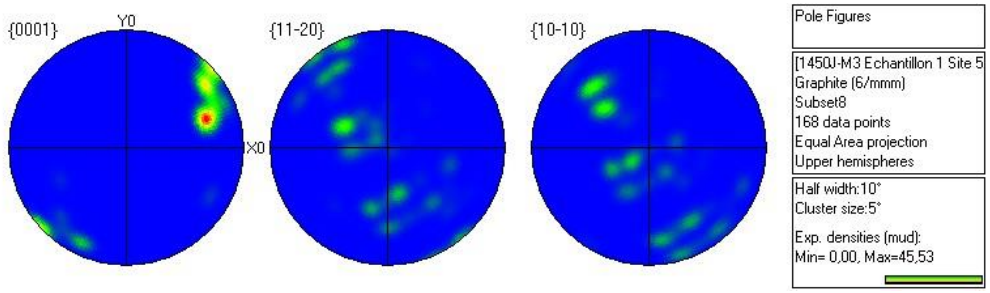


Figure A5.8. *Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour un second vermicule de graphite.*

Résultats – Conclusions

Toutes les observations s'accordent à dire qu'en ce qui concerne le nodule l'axe ***c*** (0001) du graphite est orienté de manière parallèle au rayon. Dans le cas du graphite vermiculaire, l'axe ***c*** est toujours orienté de manière perpendiculaire à la grande direction des particules. La Figure A5.9 schématise l'arrangement du graphite pour les différentes formes analysées.

Ces analyses ne font donc que confirmer des observations déjà largement reportées dans la littérature mais il est néanmoins très intéressant de pouvoir observer l'application de la technique EBSD au graphite présent dans les fontes. Parmi tous les tracés réalisés, les figures de pôles apparaissent comme un outil particulièrement utile pour représenter l'orientation du graphite dans les différentes particules.

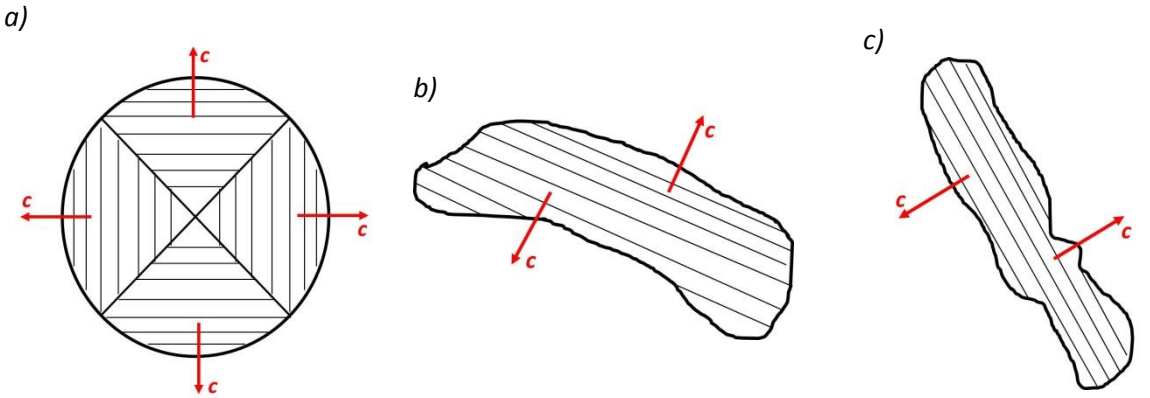


Figure A5.9. *Représentation schématique de l'orientation du graphite dans les différentes particules analysées.*

Annexe 6. A 2-D nucleation-growth model of spheroidal graphite

Jacques Lacaze[a], Jacques Bourdie[a,b], Manuel Jesus Castro de Roman[c]

a - CIRIMAT, Université de Toulouse, ENSIACET, CS 44352, 31030 Toulouse cedex 4, France
b - Saint-Gobain Pont-à-Mousson, Les Longues Raies, BP 109, 54704 Pont-à-Mousson cedex, France
c – CINVESTAV Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila, Mexico, 25900

Abstract

Analysis of recent experimental investigations, in particular by transmission electron microscopy, suggests spheroidal graphite grows by 2-D nucleation of new graphite layers at the outer surface of the nodules. These layers spread over the surface along the prismatic direction of graphite which is the energetically preferred growth direction of graphite when the apparent growth direction of the nodules is along the basal direction of graphite. 2-D nucleation-growth models first developed for precipitation of pure substances are then adapted to graphite growth from the liquid in spheroidal graphite cast irons. Lateral extension of the new graphite layers is controlled by carbon diffusion in the liquid. This allows describing quantitatively previous experimental results giving strong support to this approach.

Keywords: spheroidal graphite, cast iron, 2-D nucleation, lateral growth

1 - Introduction

Graphite spheroids in spheroidal graphite cast iron are known to consist of piling up of graphite layers having their c axis oriented parallel to the spheroid radius. To accommodate for the change in orientation in the tangential direction, the spheroids appear to be divided in adjacent sectors which are easily observed by optical microscopy as illustrated in Fig. 1. The change in orientation of the c axis at the boundary between two sectors may amount from 10 to several tens of degrees, while the orientation changes within sectors are more limited [1,2].

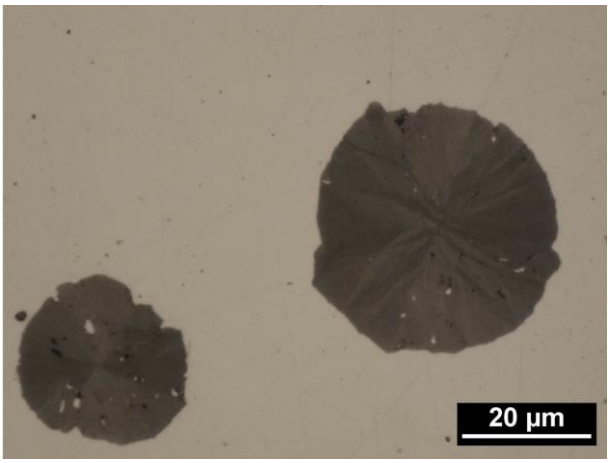


Fig. 1. *Optical microscopy micrograph of spheroids showing sectors radiating from the centre.*

It has long been recognized that graphite layers within spheroids are arranged in growth blocks which are elongated along the prismatic a direction of the graphite structure [3]. This would imply that graphite grows along the prismatic (tangential) direction during spheroidal growth even though the overall (apparent) growth direction is the radial one. Two types of models have been suggested in the past to account for this tangential growth: i) those based on screw dislocations [4] or cone-helix growth [5-7]; and ii) those based on the continuous growth of a graphite layer folding around the spheroid [8,9]. In the first type, tangential growth proceeds around screw dislocations or cones emanating from the spheroid's centre (Fig. 2-a), giving features that would agree with the observation of sectors. However, transmission electron microscopy (TEM) observations have shown that the orientation of the c axis along a sector tilts at random and in either ways [10] which implies that continuous growth around a screw dislocation did not occur. The second type of models (Fig. 2-b) would hardly explain the formation of sectors as already stressed by Gruzleski [9]. However, a slight modification where nucleation of new layers proceeds at the step between two neighbouring sectors which was suggested by Double and Hellawell [11] would (fig. 2-c).

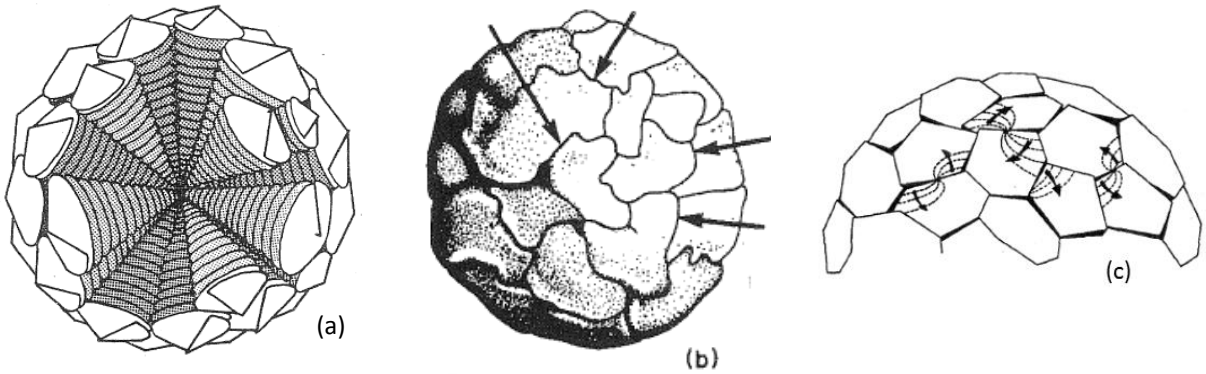


Fig. 2. *Growth of spheroidal graphite: (a) Schematic of screw-dislocation [5], (b) cabbage-leaf [9] and (c) 2-D nucleation and lateral extension of graphite layers [11].*

There has been a renewed interest these last years for investigating the growth mechanism of spheroidal graphite [12-14]. Qing et al. [14] report observation of defects and dislocations in graphite, but do not seem to have observed long range ordered arrangements of these defects that would support the screw dislocation or the cone-helix mechanism. Amini and Abbaschian [12] observed both plate-like and spheroidal growth of graphite in Ni-C samples. They proposed a model for plate-like growth including thickening of the plates by 2-D nucleation and lateral extension of new graphite layers. To explain spheroidal growth, Amini and Abbaschian suggested a roughening transition at the graphite liquid interface which would have no reason for giving sectors as observed. Stefanescu et al. [13] proposed graphite spheroids build-up as so-called tad-pole dendrites. These dendrites emanate from the centre of the spheroids and are made of plate-like growth blocks stack upon each other, though not filling the space as does graphite in spheroids. Considering the model shown in Fig. 2-c and recent TEM observations [2,15] suggest to extend to spheroids the 2-D nucleation and growth model developed by Amini and Abbaschian [12] for plate-like growth of graphite from the liquid. Such an approach has been in fact already suggested based on a simple model [16] and is presented here in a much more formal and quantitative way.

2 - 2-D nucleation

Let n be the number of 2-D nuclei per unit area of the graphite/liquid interface. The nucleation rate $J_a = \dot{n} = dn/dt$ is given by [17]:

$$J_a \approx \frac{N_A}{V_m^l} \cdot \left(\frac{L \cdot \Delta T}{R \cdot T \cdot T_m} \right)^{1/2} \cdot \frac{3 \cdot \beta \cdot D}{2 \cdot a_0} \cdot \exp\left(- \frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T} \right) \qquad (1)$$

where N_A is Avogadro's number, V_m^l is the molar volume of the liquid, L is the melting enthalpy and T_m the melting temperature, R the gas constant, T the current temperature and $\Delta T = T_m - T$ is the undercooling, β corrects for structural factors [18], D is the diffusion coefficient in the liquid, a_0 is the atomic radius, Δg^* is the excess energy needed for nucleus formation and k_B is Boltzmann's constant. β is expected to take values close to 1 for simple molecules (atoms) and lower than 1 for complex molecules, it will be set to 1 in all the following calculations.

In the above expression, $L \cdot \Delta T / T_m$ is an estimate of ΔG_m, the molar free enthalpy change upon melting of the solid. As suggested by Turnbull and Fisher [19], the fact that graphite precipitates here from an alloy and not from a pure melt may be accounted for by multiplying J_a by the atomic fraction of carbon, x_C. Equation (1) may thus be written:

$$J_a \approx x_C \cdot \frac{N_A}{V_m^l} \cdot \left(\frac{|\Delta G_m|}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \frac{3 \cdot \beta \cdot D}{2 \cdot a_0} \cdot \exp\left(- \frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T} \right) \qquad (2)$$

Considering nuclei at the surface of a nodule form as discs of radius r and height h, the corresponding free energy change is given as:

$$\Delta g = -\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \frac{|\Delta G_m|}{V_m^{gr}} + 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_e \qquad (3)$$

where V_m^{gr} is the graphite molar volume and σ_e is the step energy by length. Differentiating with respect to r gives the critical value r*:

$$r^* = +\frac{\sigma_e}{h \cdot |\Delta G_m| / V_m^{gr}} \qquad (4)$$

and

$$\Delta g^* = +\frac{\pi}{h} \cdot \frac{\sigma_e^2}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \qquad (5)$$

Note that h cannot be determined by this procedure and is most generally considered as being the height of one single atom layer. According to Cahn et al. [18], the step energy per length σ_e is related to the surface energy σ by:

$$\sigma_e = \sigma \cdot a \cdot \sqrt{\xi} \qquad (6)$$

where a is the height of one single atom layer and ξ is interface diffuseness which is 1 at most for a sharp interface and can be much smaller in practice [18].

Using the expression for σ_e and setting h=a, one obtains:

$$r^* = +\frac{\sqrt{\xi} \cdot \sigma}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \qquad (7)$$

$$\Delta g^* = +\frac{\pi \cdot a \cdot \xi \cdot \sigma^2}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \qquad (8)$$

Calculations have been made with x_C=0.175 which is the eutectic composition in the Fe-C system, $a=a_0=3.51 \cdot 10^{-10}$ m (distance between basal planes), $D=5 \cdot 10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ as previously selected [20], σ=1 $J \cdot m^{-2}$ for the prismatic planes (see the review of available data [21]), $V_m^l = 7.5 \cdot 10^{-6}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$ and $V_m^{gr} = 5.31 \cdot 10^{-6}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$, T=1450 K, and $|\Delta G_m| = 13.64 \cdot \Delta T$ $J \cdot mol^{-1}$ [22], where ΔT is the undercooling with respect to the graphite liquidus and is defined positive. One obtains:

$$r^* = \frac{0.4 \cdot \sqrt{\xi}}{\Delta T} \cdot 10^{-6} \quad m \qquad (9)$$

$$\Delta g^* = \frac{4.3 \cdot 10^{-16} \cdot \xi}{\Delta T} \quad J \qquad (10)$$

$$J_a \approx 10^{28} \cdot (\Delta T)^{1/2} \cdot \beta \cdot \exp\left(-\frac{21500 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \quad m^{-2} \cdot s^{-1} \qquad (11)$$

for T=1450 K.

Figure 3 shows r* and J_a versus ΔT calculated for β set to 1 and ξ set to 0.1, 0.5 and 1. A value of ξ of about 0.1 would seem reasonable as it would give a few hundreds of nuclei per second on the outer surface of a nodule 10 µm in radius growing at an undercooling of 50 K.

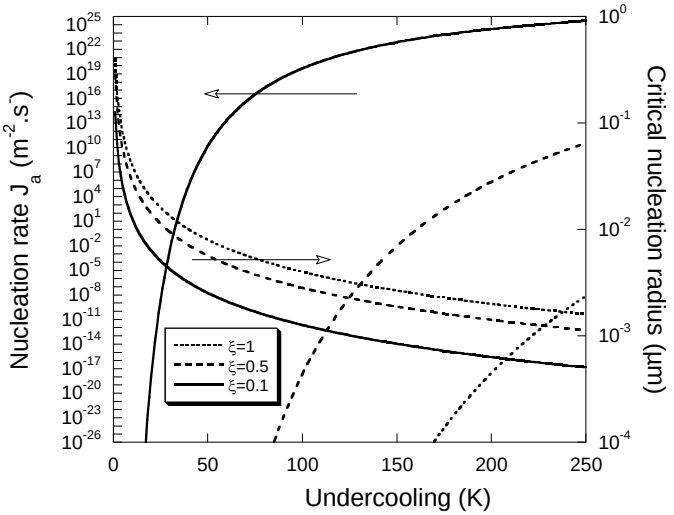


Fig. 3. *2-D nucleation rate and radius of the critical nuclei versus undercooling (with respect to graphite liquidus) for three values of ξ.*

3 - Growth kinetics

For describing the effective growth of a faceted crystal along the direction of the facet plane, Cahn et al. [18] and Hillig [17] considered two limits for 2-D nucleation and growth, when either nucleation or spreading of the layers is controlling.

In the first case, it is considered that a new layer nucleates only when the previous layer has spread over the corresponding crystal facet, this is the so-called MNG (mono-layer growth) process [23]. Following Tiller [24], we can ask the question: "What is the radius of disk, R, of a crystal facet which has unit probability that a new nucleus will form on top of the disk in the time τ that it takes to the original disk to grow to its maximal extension?" Assuming a constant ledge velocity, one then has:

$$J_a \cdot \left(\pi \cdot R^2\right) \cdot \tau = 1 \qquad (12)$$

For the present case, we shall consider that the crystal facet is the outer surface of a sector. If a nodule of radius R_G has N_S similar sectors, then:

$$\tau = \frac{N_S}{J_a \cdot \left(4 \cdot \pi \cdot R_G^2\right)} \qquad (13)$$

Within this time interval τ, N_S new nuclei are expected to spread over the surface of the N_S sectors, i.e. on a distance that scales as $L_S = 2 \cdot R_G \cdot \sqrt{\pi / N_S}$. Figure 4 illustrates the change of τ versus undercooling (with respect to graphite liquidus) for ξ=0.1, N_S=100 and R_G set to 1, 10 and 50 µm.

When the nucleation rate becomes reasonable – at an undercooling larger than 50 K as seen above – the corresponding spreading time becomes so small that this model does not seem to be appropriate. This has been emphasized by plotting on the same graph the corresponding spreading velocity, which becomes unphysically high for undercoolings higher than 50 K. This trend is certainly related to the fact that the far field diffusion of carbon is not accounted for by the model which was derived for precipitation in pure melts.

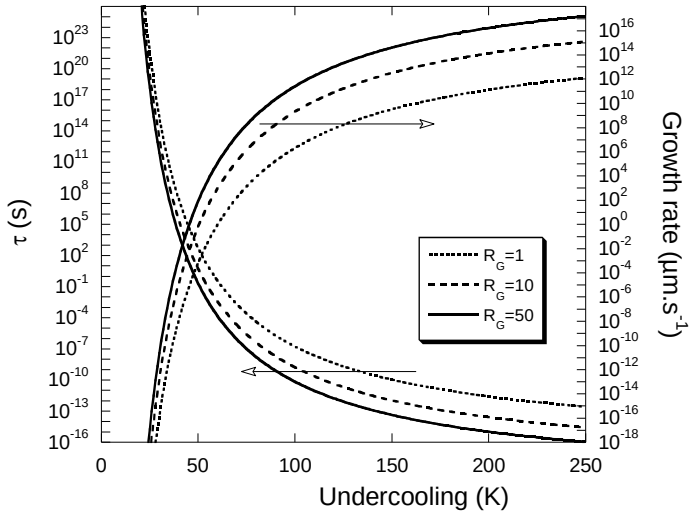


Fig. 4. *Evolution with undercooling of the time interval between nucleation events and of the corresponding spreading velocity for three spheroid radii R_G (indicated in microns in the figure) according to the MNG model.*

The other alternative is the so-called PNG (poly-layer growth) mechanism [23] that is controlled by the growth rate and not by the nucleation rate. The growth rate G is now given as [17]:

$$G_{PNG} = a \cdot \left(\frac{\pi}{3} \cdot J_a \cdot (V_l)^2 \right)^{1/3} \qquad (14)$$

where V_l is the spreading rate of the ledge and has been here assumed constant. Other exponents and relations could be obtained when using different laws for spreading rate [23].

If there is no constraint, V_l can be expressed as its value for a straight ledge, V_∞, which is according to Cahn et al. [18]:

$$V_\infty = \frac{D \cdot |\Delta G_m|}{h \cdot R \cdot T} \cdot \beta \cdot \left(2 + \xi^{-1/2}\right) \qquad (15)$$

Inserting this latter expression in equation (14), one obtains for the PNG process with h=a:

$$G_{PNG} = \left(\frac{\pi}{2} \cdot x_C \cdot \frac{N_A}{V_m^l} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{|\Delta G_m|}{R \cdot T} \right)^{5/6} \cdot \beta \cdot \left(2 + \xi^{-1/2}\right)^{2/3} \cdot D \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{3 \cdot k_B \cdot T} \right) \qquad (16)$$

With the values already used, G_{PNG} becomes:

$$G_{PNG} \approx 0.05 \cdot (\Delta T)^{5/6} \cdot \beta \cdot \left(2 + \xi^{-1/2}\right)^{2/3} \cdot \exp\left(-\frac{7200 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \quad m.s^{-1} \qquad (17)$$

Figure 5 shows with dotted lines the evolution of G_{PNG} according to equation (17) for β set to 1 and ξ set to 0.1, 0.5 and 1. The horizontal interrupted line corresponds to the experimental thickening rate of graphite plates along their ***c*** direction as estimated by Amini and Abbaschian [12]. This value of 0.1 $\mu m \cdot s^{-1}$ is obtained for an undercooling of 40 K at ξ=0.1 and 200 K at ξ =0.5, both values being well within the reported experimental range [12] of undercooling values with respect to graphite liquidus.

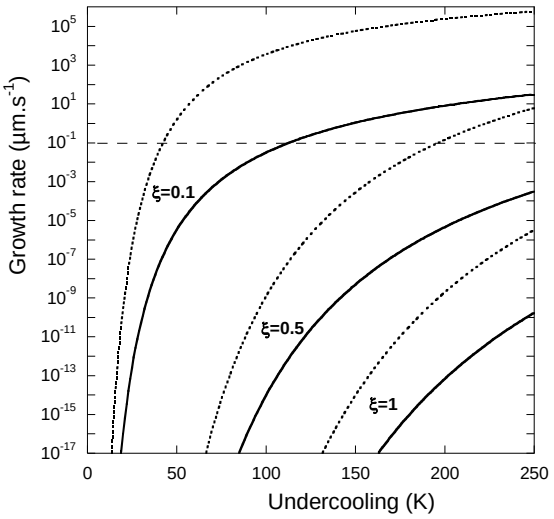


Fig. 5. *Overall growth rate of a graphite spheroid according to the PNG model as function of undercooling, for three values of ξ. Dotted lines are according to equation (17) and solid line to equation (29). The horizontal line corresponds to the experimental thickening rate of graphite plates estimated by Amini and Abbaschian [12].*

For the same reason than for the MNG model, the PNG model is expected to predict too high growth rates. There is an alternative approach to express V_∞ which appears more convenient in the case of alloys. Following Amini and Abbaschian [12], V_∞ in the above treatment could as well be estimated as the diffusion-controlled growth rate of a plate of thickness $2 \cdot \rho$. The validity of such an approach has been discussed by Doherty [25]. Amini and Abbaschian made use of a Zener-type formulation which gives [26]:

$$V_\infty = \frac{D}{k} \cdot \frac{V_m^{gra}}{V_m^{l}} \cdot \left(\frac{x_C^{l,0} - x_C^{i}}{x_C^{gra} - x_C^{i}}\right) \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho}\right) \qquad (18)$$

where $x_C^{l,0}$, x_C^{i} and x_C^{gra} are the carbon mole fraction in the bulk liquid, at the liquid graphite interface and in graphite respectively. ρ^* is the critical curvature radius of the plate tip that would

cancel the composition difference ($x_C^{l,0} - x_C^i$). k is a constant of order unity, set to 1 by Amini and Abbaschian but to 2 by Hillert [26].

ρ^* will be here considered as the critical radius for homogeneous nucleation:

$$\rho^* = + \frac{2 \cdot \sigma}{\left|\Delta G_m\right| / V_m^{gra}} \tag{19}$$

Using the usual Zener's proposal, the plate grows at the maximum possible rate which corresponds to $\rho = 2 \cdot \rho^*$, so that for k set to 2:

$$V_\infty = \frac{D}{8 \cdot \rho^*} \cdot \frac{V_m^{gra}}{V_m^l} \cdot \left(\frac{x_C^{l,0} - x_C^i}{x_C^{gra} - x_C^i} \right) \tag{20}$$

According to the Fe-C phase diagram, $x_C^0 - x_C^i \approx \Delta T / 11900$ where ΔT is the undercooling with respect to graphite liquidus close to the eutectic composition. With x_C^{gra} =1 and x_C^i approximated to the eutectic composition, i.e. x_C^i =0.175, and all other values as before, V_∞ can be expressed as:

$$V_\infty = 6.0 \cdot 10^{-8} \cdot (\Delta T)^2 \quad m \cdot s^{-1} \tag{21}$$

At an undercooling of 50 K, this expression leads to a growth rate of 150 μm·s^{-1} which is two orders of magnitude higher than the steady state value reported by Amini and Abbaschian [12]. In fact, these authors did introduce a value of 5 μm for h* instead of the calculated value of ρ^*, and this explains most of the discrepancy between the two estimates.

Alternatively, the growth rate V_∞ of the plate could be calculated using the model developed by Trivedi [27] which relates the Péclet number, $P = \rho \cdot V_\infty / 2 \cdot D$, to the dimensionless supersaturation, $\Omega_0 = (x_C^{l,0} - x_C^i) / (x_C^{gra} - x_C^i)$. With the values given above, $\Omega_0 = 10^{-4} \cdot \Delta T$ and is small enough for any reasonable undercooling that the approximate solution worked out by Bosze and Trivedi [28] may be used. According to this solution, one has:

$$\frac{\rho^*}{\rho} = \frac{3}{32} \cdot \Omega_0 \tag{22}$$

and

$$P = \frac{9}{16 \cdot \pi} \cdot (\Omega_0)^2 \tag{23}$$

With further mathematical manipulations, Bosze and Trivedi arrived at:

$$V_\infty = \frac{9}{8 \cdot \pi} \cdot \frac{D}{\rho} \cdot (\Omega_*)^2 \tag{24}$$

where Ω_* is given as:

$$\Omega_* = \frac{\Omega_0}{1-\frac{2}{\pi}\cdot\Omega_0-\frac{1}{2\cdot\pi}\cdot(\Omega_0)^2} \qquad (25)$$

Bosze and Trivedi stressed the fact that the solution thus obtained is valid over a quite large range of supersaturation values. Here however, we can restrict ourselves to low supersaturation values for which $\Omega_* \approx \Omega_0$. It is then of interest to compare the two above expressions (equations 20 and 24) of the growth rate by expressing their ratio. Without considering the change in molar volume, this ratio writes:

$$\frac{V_\infty^{\text{Zener}}}{V_\infty^{\text{Bosze}}} = \frac{8\cdot\pi}{9\cdot k}\cdot\frac{1}{\Omega_0}\cdot\left(1-\frac{\rho^*}{\rho}\right) \qquad (26)$$

This ratio scales as $(\Omega_0)^{-1}$ indicating the Zener-type model can strongly overestimate the growth rate in the present case and thus that equation (24) is certainly to be preferred. Inserting the expression of ρ^* in the above final relation of Bosze and Trivedi gives:

$$V_\infty = \frac{27}{256\cdot\pi}\cdot\frac{D}{\rho^*}\cdot(\Omega_0)^3 \qquad (27)$$

With the same numerical values as before this writes:

$$V_\infty \approx 2\cdot10^{-16}\cdot(\Delta T)^4 \quad m\cdot s^{-1} \qquad (28)$$

The overall growth rate G of a nodule of radius R_G from the liquid is now calculated according to the PNG model. After insertion of the appropriate values in equation (14), one obtains:

$$G_{PNG} = 2.6\cdot10^{-11}\cdot(\Delta T)^{17/6}\cdot(\beta)^{1/3}\cdot\exp\left(-\frac{7200\cdot\xi}{\Delta T}\right) \ m.s^{-1} \qquad (29)$$

The solid lines in Figure 5 show the evolution of the G_{PNG} according to equation (29) for β set to 1 and ξ set to 0.1, 0.5 and 1 as before. As expected, the predicted values are much lower than those calculated with equation (17) at any undercooling. Interestingly enough, it is seen that the G_{PNG} value for ξ=0.1 levels out in the range of undercoolings of interest.

4 - Application

As a check of the appropriateness of the above approach, it was applied to previously reported results [16]. In these experiments, a sample (8 mm in diameter, 10 mm in height) of cast iron with 3.75 wt.% C and 2.7 wt.% Si was remelted in graphite crucibles by heating up to 1350°C. The cast iron had been spheroidized with a slight over-treatment in magnesium for allowing short remelting. However, to avoid too large magnesium loss which would have hindered spheroidal growth during solidification, the samples were cooled immediately after reaching 1350°C. Two

cooling rates were used, 20°C/min (referred as "slow" cooling rate afterwards) or 350°C/min (referred as "high" cooling rate). Before introducing a sample in the crucible, some commercial inoculant amounting to 0.2% of the weight of the sample was located at the bottom of the crucible.

After processing, the samples were sectioned afterwards along a vertical axial section and prepared for metallographic observations. Figure 6 shows an example of the upper surface of one sample cooled at 20°C/min. Large spheroids are seen to have grown and floated while the remaining of the sample consisted in a standard microstructure of a spheroidized cast iron. The large spheroids are expected to have nucleated at the bottom of the sample as soon as the metal started to cool from 1350°C and to have grown freely in the liquid until the bulk of the material solidified as the eutectic temperature was reached. If an eutectic undercooling of 10-20°C is considered, this latter temperature must have been about 1150°C. Accordingly, the time for growth of the graphite precipitates from the liquid was about 34 s and 600 s for fast and slow cooling respectively.

The half-size of the five largest precipitates of the two samples was then measured for comparison with predicted spheroid radius. These measurements are reported in figure 7 as rectangles showing the scatter of the data.

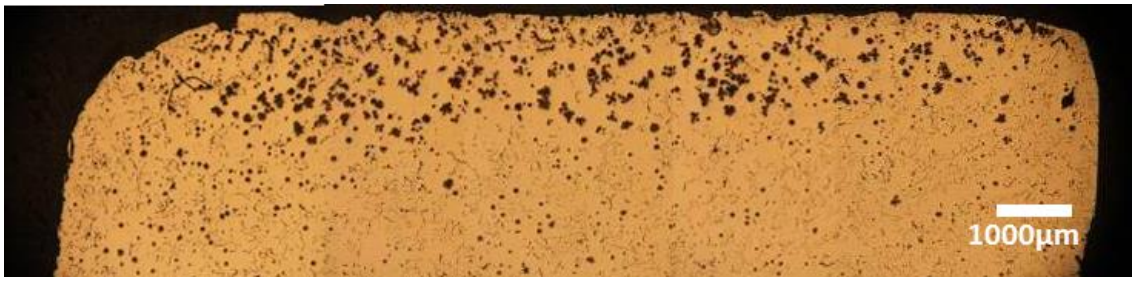


Fig. 6. *Upper part of the metallographic section of a sample cooled at 20°C/min.*

At the start of cooling, the liquid is assumed saturated in carbon at a level corresponding to 1350°C. Then, during primary graphite growth, its carbon content x_C^l decreases. This must be accounted for in the calculations by tracking the evolution of the undercooling with respect to graphite liquidus. At any time during cooling, the change dx_C^l of x_C^l is obtained from a carbon balance as:

$$dx_C^l = -\frac{\frac{V_m^l}{V_m^{gra}} \cdot x_C^{gra} - x_C^l}{1 - g^{gra}} \cdot dg^{gra} \qquad (30)$$

where g^{gra} and dg^{gra} are the volume fraction of graphite and its derivative. One has:

$$dg^{gra} = 4 \cdot \pi \cdot N^{gra} \cdot (R_G)^2 \cdot dR_G \qquad (31)$$

in which N^{gra} is the number density of graphite spheroids.

At each time step, the value of ΔT is thus updated according to the new value of x_C^l. Owing to the very limited number of primary spheroids that were observed at the top of the samples (figure 6), low values of N^{gra} were considered, namely 0.01, 0.1 and 1 mm^{-3}. The calculated evolution with time of the spheroids radius is plotted in figure 7. In the case of fast cooling, changing the nodule count within the range considered had no effect and all three curves are superimposed. On the contrary, in the case of slow cooling, increasing the nodule count increases carbon pick up from the liquid and thus leads to a decrease of the final spheroids size. Comparison of the present calculations with experimental measurements shows a fair agreement when N^{gra} is between 0.1 and 1 mm^{-3}.

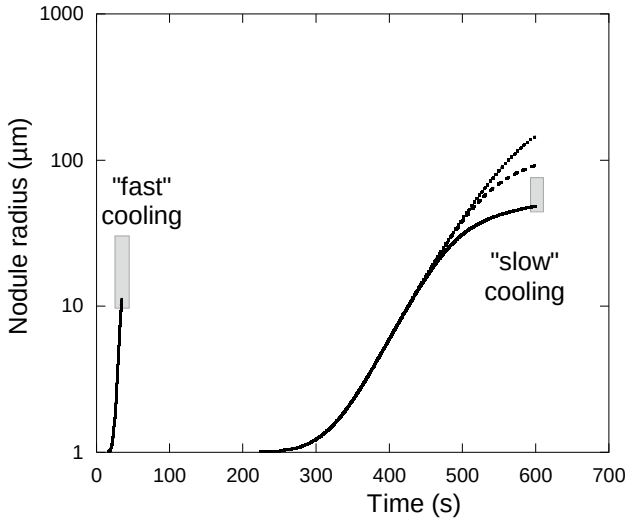


Fig. 7. *Time evolution of primary graphite spheroids in a melt cooled at a rate of 20 °C/min (slow cooling) or 350 °C/min (fast cooling).*

5 - Conclusion

Reviewing past and recent experimental information on spheroidal graphite growth in cast iron suggests it grows by continuous 2-D nucleation and lateral extension of graphite layers at the outer surface of the nodules. A model corresponding to such a schematic has been derived for graphite precipitation from the liquid using a classical 2-D nucleation law and various laws for lateral extension of the new steps. Amongst these latter, the description based on growth controlled by carbon diffusion in the liquid gives satisfactory predictions when compared to experimental observations. In these models, values for all physical parameters are from literature information but interface diffuseness. Future extension of this approach is sought for accounting for the effect of impurities on lateral extension of the growth steps following previous approaches [29,30].

Acknowledgment

This research has been partly supported by Saint-Gobain Pont-à-Mousson.

References

[1] K. Theuwissen, J. Lacaze, M. Véron, L. Laffont, *Nano-scale orientation mapping of graphite in cast irons*, Materials Characterization 95 (2014) 187-191.

[2] K. Theuwissen, J. Lacaze, L. Laffont, *Structure of graphite precipitates in cast iron*, Carbon 96 (2016) 1120-1128.

[3] R. Mitsche, G. Haensel, K. Maurer, H. Schäffer, *Recherches, par examen au microscope électronique notamment, sur les formes dégénérées du graphite dans les fontes G.S.*, Fonderie 270 (1968) 367-382.

[4] M. Hillert, Y. Lindblom, *The growth of nodular graphite*, J. Iron Steel Inst. 148 (1954) 388-390.

[5] D.D. Double, A. Hellawell, *Cone-helix growth forms of graphite*, Acta Metal. 22 (1974) 481-487.

[6] Baihe Miao, Keming Fang, Weimin Bian, Guoxun Liu, *On the microstructure of graphite spherulites in cast irons by TEM and HREM*, Acta Metal. Mater. 38 (1990) 2167-2174.

[7] Baihe Miao, D.O. Northwood, Weimin Bian, Keming Fang, Minz Heng Fan, *Structure and growth of platelets in graphite spherulites in cast iron*, J. Mater. Sci. 29 (1994) 225-261.

[8] J.P. Sadocha, J.E. Gruzleski, *The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys*, in: B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard (Eds.), *The Metallurgy of Cast Iron*, Georgi Publishing Company, St. Saphorin, 1975, pp. 443-456.

[9] J.E. Gruzleski, *On the growth of spherulitic graphite in nodular cast iron*, Carbon 13 (1975) 167-173.

[10] J. Lacaze, K. Theuwissen, L. Laffont, M. Véron, *Misorientations in spheroidal graphite: some new insights about spheroidal graphite growth in cast irons*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 117 (2016) 012024 doi:10.1088/1757-899X/117/1/012024

[11] D.D. Double, A. Hellawell, *The nucleation and growth of graphite. The modification of cast iron*, Acta Metal. Mater. 43 (1995) 2435-2442.

[12] S. Amini, R. Abbaschian, *Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase*, Carbon 51 (2013) 110-123. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.019

[13] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larranaga, E. De la Fuente, R. Suarez, *On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts*, Acta Mater. 107 (2016) 102-126. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.047

[14] J. Qing, V.L. Richards, D.C. Van Aken, *Growth stages and hexagonal-rhomboedral structural arrangements in spheroidal graphite observed in ductile iron*, Carbon, 116 (2017) 456-469. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.063

[15] Dongdong Li, Ruixuan Tan, Jingxing Gao, Bingqiang Wei, Zheqiong Fan, Qizhong Huang, Kejian He, *Comparison of pyrolitic graphite spheres from propylene with spheroidal graphite nodules in steel*, Carbon 111 (2017) 428-438. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.018

[16] R. Ghergu, L. Magnusson Åberg, J. Lacaze, *A possible mechanism for the formation of exploded graphite in nodular cast irons*, Materials Science Forum 790-791 (2014) 435-440. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.790-791.435

[17] W.B. Hillig, *A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws*, Acta metall. 14 (1966) 1868-1869.

[18] J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.W. Sears, *The molecular mechanism of solidification*, Acta metall. 12 (1964) 1421-1439.

[19] D. Turnbull, J.C. Fisher, *Rate of nucleation in condensed systems*, The Journal of Chemical Physics 17 (1949) 71-73.

[20] J. Lacaze, G. Lesoult, M. Castro, *Solidification of spheroidal graphite cast iron. Part II : numerical simulation*, Acta mater. 46 (1998) 997-1010.

[21] U. de la Torre, J. Lacaze, J. Sertucha, *Chunky graphite formation in ductile cast irons: effect of silicon, carbon and rare earths*, Int. J. Mater. Res. 107 (2016) 1041-1050. DOI: 10.3139/146.111434

[22] M. Hillert, V.V. Subba Rao, *Grey and white solidification of cast iron*, The Institute of Metals, ISI P110, pp. 204-212.

[23] S.D. Peteves, R. Abbaschian, *Growth kinetics of solid-liquid Ga interfaces: Part II. Theoretical*, Metall. Trans. A 22A (1991) 1271-1286.

[24] W.A. Tiller, *The science of crystallization – Microscopic interfacial phenomena*, Cambridge University Press, 1991, p. 81

[25] R.D. Doherty, B. Cantor, *Computer modelling of ledge growth kinetics*, in: H.I. Aaronson (Ed.), Solid-state phase transformations, Met. Soc. AIME, Warrendale, 1982, pp. 547-553; and R.D. Doherty, *Diffusive phase transformations in the solid state*, in: R.W. Cahn, P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, Elsevier Science Publishers, 1983, pp.933-1030

[26] M. Hillert, *The role of interfacial energy during solid state phase transformations*, Jernkont. Ann. 141 (1957) 757-789.

[27] R. Trivedi, *The role of interfacial free energy and interface kinetics during the growth of precipitate plates and needles*, Metall. Trans. 1 (1970) 921-927.

[28] W.P. Bosze, R. Trivedi, *On the kinetic expression for the growth of precipitate plates*, Metall. Trans. 5 (1974) 511-512.

[29] N. Cabrera, D.A. Vermilyea, *The growth of crystals from solution, in Growth and perfection of crystals*, Int. Conf. on Crystal Growth, ed. R.H. Dorelus, Wiley and Sons, 1958, pp. 393-410.

[30] N. Albon, J. Dunning, *Growth of sucrose crystals: determination of edge energy from the effect of added impurity on rate of step advance*, Acta Cryst. 15, 1962, 474-476.

<u>Annexe 7.</u> Evolution de la microstructure le long des pièces centrifugées.

Les tuyaux coulés durant cette étude ont un diamètre extérieur de 150 mm, une épaisseur de 3 mm pour une longueur de 220 mm. Le prélèvement des échantillons pour les observations métallographiques est fait au milieu de la longueur du tuyau afin de s'affranchir d'éventuels effets de bords. Une étude a cependant été réalisée afin de savoir s'il est indispensable de prélever les échantillons à mi-longueur ou si la microstructure observée dans d'autres zones est aussi représentative que celle analysée au centre.

Protocole expérimental

Deux tuyaux présentant une dégénérescence du graphite le long de l'épaisseur ont été analysés après traitement thermique. Pour chaque tuyau trois échantillons ont été prélevés à 1/4 (zone A), 1/2 (zone B) et 3/4 (zone C) de la longueur (Figure A7.1). Les trois échantillons ont été préparés pour une observation métallographique classique.

La classification du graphite a été réalisée par analyse d'image à l'aide du logiciel Image J. Pour chaque échantillon, cinq images ont été prises au bord extérieur, à mi-épaisseur et au bord intérieur à un grossissement de x50 (la surface des images est de 250x190 μm^2). Le graphite a été réparti en trois classes : VI, V et III à l'aide du facteur de forme SSF (Sphericity Shape Factor) d'équation : SSF = (4.π. Surface)/(Périmètre)^2. Le Tableau A7.1 précise la répartition des différentes classes de graphite en fonction de la valeur du facteur de forme.

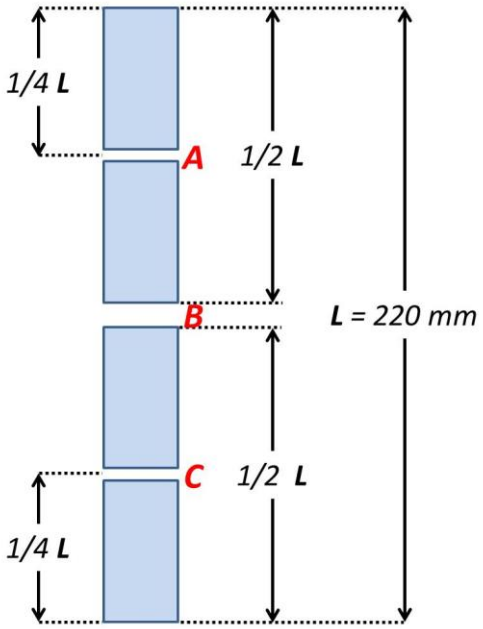


Figure A7.1. *Schéma de prélèvement des échantillons pour chaque tuyau dans les trois zones repérées A, B et C.*

	Graphite de forme III	*Graphite de forme V*	*Graphite de forme VI*
SSF	SSF ≤ 0,6	0,6 < SSF ≤ 0,8	0,8 < SSF

Tableau A7.1. *Classes de graphite en fonction de la valeur du facteur de forme SSF*

Résultats

Les figures des pages suivantes présentent une micrographie caractéristique de chacune des différentes zones (bord extérieur, mi-épaisseur et bord intérieur) des deux tuyaux et les mesures faites en analyse d'image (les données reportées sont les moyennes faites sur les cinq images).

Pour les deux tuyaux, tous les échantillons montrent une évolution de la forme du graphite entre le bord extérieur et le bord intérieur. Aucune différence significative n'est visible et les trois prélèvements apparaissent identiques dans les deux cas. Pour le tuyau 2 ceci est confirmé par les mesures en analyse d'image. Dans le cas du premier tuyau une seule différence est notable sur les mesures faites : la proportion surfacique de particules de forme V est plus importante au bord intérieur pour l'échantillon B, ce qui est compensé par une proportion surfacique plus faible pour les particules de forme III. Les pourcentages numériques sont similaires pour les trois échantillons. Cette simple différence s'explique par le fait que pour cet échantillon les particules classées de forme V ont une taille plus importante. Ceci entraine donc une augmentation de leur proportion surfacique qui est visible sur les photos.

Conclusion

Les observations et mesures réalisées montrent que pour les trois zones de prélèvement les microstructures analysées sont similaires et représentatives de la microstructure des tuyaux. Il est toujours nécessaire de faire attention à un effet de bord lors de la sélection des échantillons mais la zone de prélèvement possible apparaît assez large.

Tuyau 1

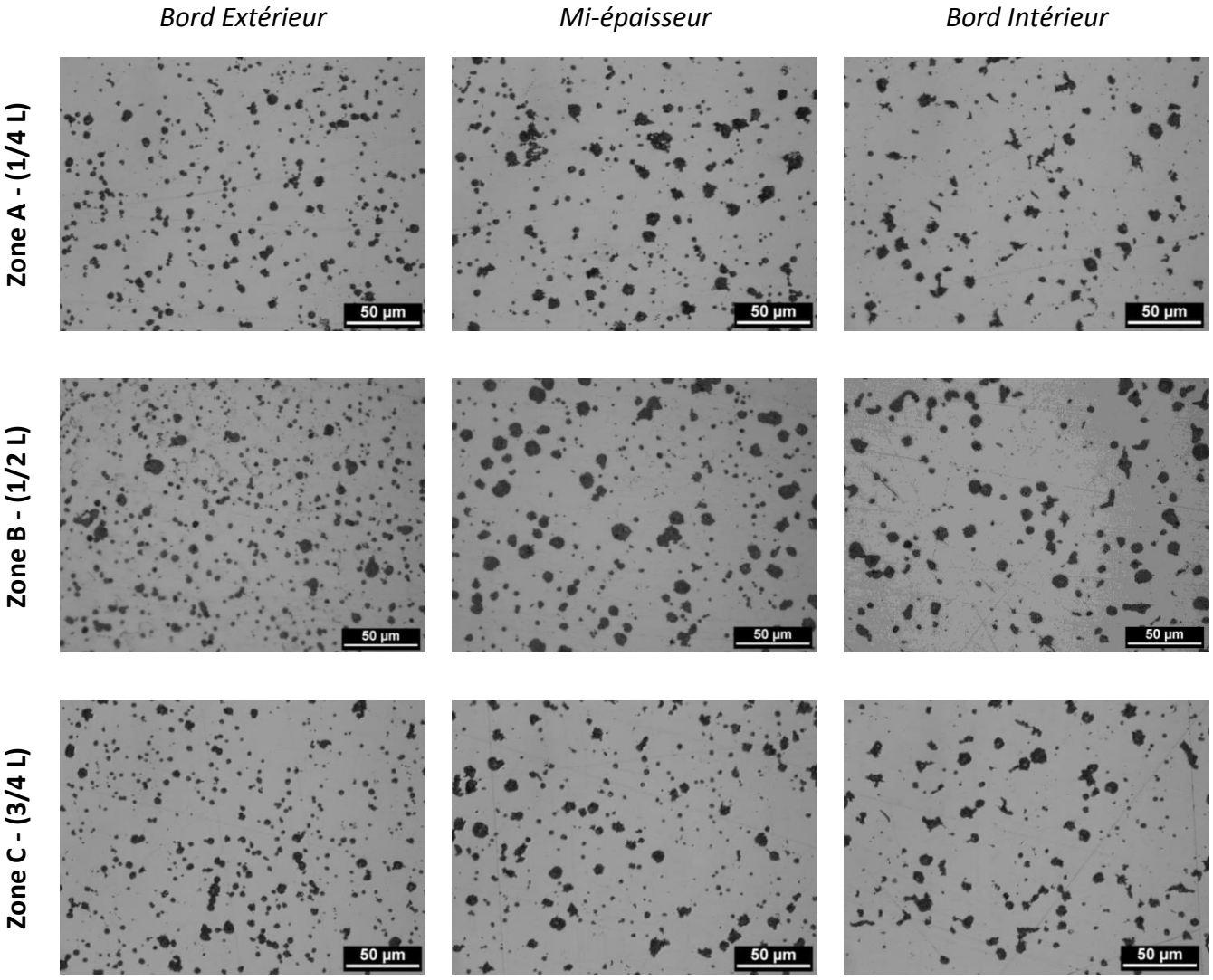


Figure A7.2. *Observations au microscope optique des différents échantillons prélevés sur le premier tuyau.*