



**HAL**  
open science

# Formation des microstructures dans la fonte à graphite spheroidal aux premiers instants de la solidification

Shuyan Wang

► **To cite this version:**

Shuyan Wang. Formation des microstructures dans la fonte à graphite spheroidal aux premiers instants de la solidification. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0338 . tel-01749479

**HAL Id: tel-01749479**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749479v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy (ENSMN)  
Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux (EMMA)  
Institut Jean Lamour – Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie  
(IJL – SI2M)

Présentée par

**Shuyan WANG**

Pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

**FORMATION DES MICROSTRUCTURES  
DE LA FONTE A GRAPHITE SPHEROÏDAL  
AUX PREMIERS INSTANTS DE LA SOLIDIFICATION**

Soutenue publiquement le 28 novembre 2012

Devant la commission d'examen composée de :

Président :	S. DENIS	Professeur, IJL Université de Lorraine
Rapporteurs :	J. LACAZE	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT-ENSIACET
	H. NGUYEN THI	Professeur, IM2NP et Université Aix-Marseille
Examineurs :	A. JACOT	Docteur, EPFL STI IMX LSMX
	A. TOURNIER	Docteur, CRD SG PAM
	D. DALOZ	Professeur, IJL Université de Lorraine
Invité	G. LESOULT	Professeur

## ***Remerciements***

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Gérard LESOULT et Dominique DALOZ, directeurs de ma thèse, qui ont été des guides précieux pour moi.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Marie Dubois, directeur de l'Institut Jean Lamour, pour m'avoir accueilli à l'Institut Jean Lamour ; et Madame Sabine Denis, chef du département SI2M, qui est aussi responsable de ma formation à l'université Henri Poincaré, pour ses aides précieuses.

Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur Alain TOURNIER, directeur du Centre de Recherches et Développement de Saint-Gobain PAM à Maidières, Messieurs Claude BAK et Fabien BRUNESSEUX, mes encadrants du Centre de Recherches et Développement Saint-Gobain PAM, responsables du service métallurgie, pour leur dévouement et pour tous leurs précieux conseils.

Je voudrais également remercier toute les membres de l'équipe solidification, l'ensemble du personnel de l'Institut Jean Lamour, particulièrement, Madame Géraldine GEORGES-FRIANT et Monsieur Claude BOURGRAFF, pour l'aide qu'ils m'ont apportée, pour leur disponibilité et pour leur sympathie. Je les remercie pour m'avoir facilement acceptée, pour m'avoir aidée, et considérée comme l'une des leurs.

Je tiens à remercier Messieurs Jacques LACAZE et Henri NGUYEN-THI, rapporteurs de ma thèse, et l'ensemble du jury, pour leurs travaux portés sur ma thèse.

Je tiens au cœur les soutiens de mes parents et de ma sœur cadette ; sans eux, je n'aurais jamais réussi mes études en France.

## *Sommaire*

<b>Chapitre 1 : Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 2 : Connaissances sur la centrifugation et la solidification des fontes.....</b>	<b>4</b>
2.1 : Connaissance de la centrifugation.....	6
2.1.1 : Procédé de centrifugation pour la formation de tuyaux.....	6
2.1.2 : Description des transferts de chaleurs pour deux procédés de coulée centrifuge..	11
2.2 : Connaissances de la solidification des fontes.....	19
2.2.1 : Généralités.....	19
2.2.2 : Solidification des fontes GS.....	23
2.2.3 : Croissance forcée de l'eutectique métastable.....	34
2.2.4 : Compétition de croissance entre les deux eutectiques, stable et métastable.....	36
2.2.5 : Compétition entre l'eutectique stable et métastable sous fort gradient thermique et forte vitesse de solidification.....	41
2.3 : Conclusions partielles.....	42
<b>Chapitre 3 : Etudes des microstructures des tuyaux centrifuges en fonte GS.....</b>	<b>43</b>
3.1: Préparation des échantillons.....	45
3.2 : Descriptions qualitatives des microstructures de tuyaux centrifuges.....	46
3.2.1 : Microstructures des tuyaux centrifuges élaborés par le procédé De Lavaud.....	46
3.2.2 : Structures des tuyaux élaborés par le procédé Wet Spray.....	51
3.3 : Analyses quantitatives des microstructures des tuyaux.....	51
3.3.1 : Microstructures élaborées par le procédé De Lavaud.....	54
3.3.2 : Microstructures des tuyaux obtenues par le procédé Wet Spray.....	60
3.4 : Discussions et proposition d'un modèle physique de la solidification.....	64
<b>Chapitre 4 : Expérience « chute de goutte ».....</b>	<b>67</b>
4.1 : Description de la technique de « chute de goutte ».....	69
4.1.1 : Description du dispositif.....	69
4.1.2 : Description du déroulement d'un essai.....	70
4.1.3 : Mesure de la température.....	71
4.1.4 : Reproduction des microstructures type GS.....	75

4.1.5 : Préparation des échantillons.....	77
4.2 : Caractérisation des microstructures obtenues.....	78
4.2.1 : Description qualitative des structures obtenues.....	78
4.2.2 : Analyses quantitatives des microstructures obtenues.....	86
4.3 : Acquisitions thermiques par photodiode.....	92
4.3.1 : Courbes tension-temps.....	92
4.3.2 : Caractéristiques des courbes température-temps.....	94
4.4 : Discussion et établissement du modèle physique de solidification.....	95
<b>Chapitre 5 : Modélisation de la solidification de la peau.....</b>	<b>99</b>
5.1 : Modèle physique.....	101
5.1.1 : Températures d'équilibre thermodynamique.....	102
5.1.2 : Croissance forcée de l'eutectique métastable.....	103
5.1.3 : Germination des nodules de graphite.....	103
5.1.4 : Croissance des nodules de graphite.....	104
5.2 : Modèle numérique de la solidification unidirectionnelle.....	104
5.2.1 : Modèle unidirectionnel.....	105
5.2.2 : Procédure itérative physique.....	108
5.3 : Solution numérique et procédure d'itération.....	112
5.3.1 : Transformation de système dimensionnel à adimensionnel.....	112
5.3.2 : Résolution numérique.....	113
5.3.3 : Procédure d'itération numérique.....	115
5.3.4 : Initialisation du début de la solidification.....	116
5.4 : Résultats relatifs à la progression de l'eutectique métastable.....	117
5.4.1 : Champs de température.....	121
5.4.2 : Températures d'interface solide/liquide.....	122
5.4.3 : Gradients de température à l'interface solide/liquide.....	122
5.4.4 : Vitesse de solidification.....	124
5.5 : Résultats relatifs à la solidification dans le système stable.....	125
5.5.1 : Germination et croissance des nodules de graphite dans la fonte liquide devant le front de solidification métastable.....	125
5.5.2 : Résultats calculés de la germination et de la croissance des nodules de graphite dans la fonte liquide devant le front de solidification métastable.....	127
5.6 : Comparaison et discussion entre les résultats expérimentaux et la modélisation.....	130

5.6.1 : Croissance de l'eutectique métastable.....	130
5.6.2 : Germination et croissance du graphite.....	132
5.7 : Conclusions partielles.....	135
<b>Chapitre 6 : Conclusions générales.....</b>	<b>138</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>142</b>
<b>Tableaux des symboles et valeurs utilisées.....</b>	<b>147</b>
<b>Annexe1 : Quelques principes concernant les analyses d'image effectuées.....</b>	<b>154</b>
<b>Annexe2 : Technique de la mesure de la température.....</b>	<b>160</b>
<b>Annexe 3 : Détermination des conditions de la refusion.....</b>	<b>170</b>
<b>Annexe 4 : Influence de la température initiale de l'interface solide/liquide sur les résultats de la modélisation.....</b>	<b>181</b>
<b>Annexe 5 : Composition chimique des inoculants.....</b>	<b>185</b>

# Chapitre 1

## Introduction



## Chapitre 1 : Introduction

Les conditions thermiques et le traitement du métal liquide réalisé par Pont à Mousson pour la coulée centrifuge des tuyaux permettent d'obtenir une solidification sous forme de fonte à graphite sphéroïdal sur l'ensemble de l'épaisseur mais il est parfois observé des zones solidifiant selon le mode blanc, principalement en peau. Ces zones induisent des différences de réponses métallurgiques qui sont problématiques au cours du traitement thermique ultérieur.

L'obtention de graphite sphéroïdal au cours de la solidification des fontes « GS » est contrôlée par la préparation du métal liquide (traitement au magnésium + traitement d'inoculation) ainsi que par le mode de refroidissement. Sous des conditions de refroidissement modéré, l'influence et l'efficacité de ces traitements est connue et différents modèles sont disponibles dans la littérature pour décrire la solidification. Quand la vitesse de refroidissement augmente, on observe une transition microstructurale conduisant à la formation de fonte blanche. Cette transition est traditionnellement expliquée en termes de surfusion maximale atteinte permettant la germination de cémentite (compétition de germination) et par une compétition de croissance entre graphite et cémentite. La transition gris/blanc est bien documentée dans des articles de la littérature qui traitent principalement de l'influence de la vitesse de refroidissement comme variable « responsable de la transition ». Cette variable, d'emploi pratique quand les gradients de température sont modérés ou faibles, ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante des mécanismes à l'origine des microstructures sous très fort gradient de température.

Les *objectifs scientifiques* de la thèse sont de :

- comprendre le mécanisme de la formation des microstructures dans la fonte GS pour les premières centaines de micromètres formés durant les premières millisecondes de la solidification ;
- reconstruire l'évolution des conditions thermiques locales de solidification (découpler la vitesse de refroidissement en gradient de température et vitesse de solidification) dans les premières centaines de micromètres de l'épaisseur et établir un modèle physique de la solidification de « la peau » ;
- Utiliser le modèle pour comprendre la formation de « la peau » du tuyau, afin de proposer à terme des conditions de coulée permettant de mieux contrôler le procédé.

Pour atteindre ces objectifs, la *démarche de l'étude* a été construite selon un schéma en quatre chapitres.

Le chapitre 2 propose un recensement bibliographique et documentaire des travaux expérimentaux portant sur la transition blanc/gris en termes de vitesse de refroidissement et en terme de gradient de température et vitesse de solidification. Le point des connaissances sur les mécanismes et les cinétiques de germination et de croissance des différentes phases en compétition est présenté. Ceci nous permet d'appréhender les différents modèles de solidification relatifs à la fonte GS.

Dans le chapitre 3, nous abordons la caractérisation des microstructures de produits centrifugés. L'attention est focalisée sur les premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée, zone qui a été peu abordée jusqu'à cette étude. L'analyse métallographique de ces microstructures constituera une base pour l'établissement d'un modèle physique de la solidification de « la peau ».

La reproduction au laboratoire de la solidification d'échantillons dans une configuration thermique proche de celle de la coulée centrifuge durant la solidification des premières centaines de micromètres fait l'objet du chapitre 4. Pour cela un dispositif de chute de goutte de fonte liquide sur un substrat refroidissant et instrumenté avec une photodiode a été utilisé. Dans cette partie une attention importante a été portée sur la caractérisation des microstructures formées pendant les premières centaines de millisecondes de la solidification. En comparant les microstructures de la goutte avec celles du tuyau, les caractéristiques des microstructures dans « la peau » sont mises en évidence ce qui nous permettra d'établir le modèle physique de solidification de « la peau ».

Dans le cinquième chapitre nous présentons la mise au point et les résultats d'un programme de modélisation unidimensionnelle de la solidification pour adapter le modèle physique proposé au chapitre précédent. Nous avons également porté une attention soutenue à la reconstitution de l'évolution des conditions thermiques locales de solidification (gradient de température, vitesse de solidification), ces estimations constituant la base nécessaire pour la prédiction de microstructures.

Le dernier chapitre s'emploiera à dresser une synthèse générale des mécanismes de formation des microstructures aux premiers instants de la solidification lorsqu'une fonte GS liquide est projetée sur une paroi métallique et refroidissante. Ceci nous permettra de proposer des conditions de coulée afin d'améliorer le procédé de la centrifugation.

## Chapitre 2

### Connaissances sur la centrifugation et la solidification des fontes

## Chapitre 2 : Connaissances sur la centrifugation et la solidification des fontes

### Objectifs

- Présenter en détail la centrifugation, procédé industriel en question dans le cadre de la thèse ;
- Décrire les conditions thermiques de la coulée centrifuge selon les données industrielles disponibles ;
- Recenser les travaux expérimentaux portant sur la transition gris/blanc en termes de vitesse de refroidissement, de gradient de température et de vitesse de solidification ;
- Faire le point des connaissances sur les mécanismes et les cinétiques de germination et de croissance des différentes phases en compétition ;
- Présenter les différents modèles de solidification relatifs à la fonte GS.

La centrifugation consiste à couler du métal liquide dans une coquille cylindrique animée de deux mouvements : rotation autour de son axe et translation parallèle à son axe. Le métal liquide est soumis à une force centrifuge tendant à l'éloigner de l'axe de rotation et à le plaquer contre la paroi de la coquille généralement métallique. La coulée centrifuge permet de fabriquer des tubes sans noyau comme les tuyaux de canalisation.

Le traitement du métal liquide réalisé industriellement pour la coulée centrifuge des tuyaux et les conditions thermiques de la solidification et du traitement thermique postérieur permettent d'obtenir une microstructure de fonte à graphite sphéroïdal (GS) sur l'ensemble de l'épaisseur. Cependant, on observe parfois des zones contenant des carbures, principalement en peau. Ce phénomène est traditionnellement expliqué en terme de surfusion maximale atteinte permettant la germination de la cémentite (compétition de germination) et par une compétition de croissance entre graphite et cémentite pendant la solidification.

Dans la première partie de ce chapitre, nous donnons une présentation détaillée de la centrifugation ainsi que les données thermiques et microstructurales disponibles au niveau industriel et documentaire. La seconde partie est consacrée aux travaux expérimentaux concernant la compétition entre mode stable et métastable de la solidification de la fonte, phénomène souvent désigné par l'expression : transition gris/blanc. Elle sert à éclairer l'essentiel de notre problème et la direction de nos études. Nous y décrivons le mécanisme de la germination et de la croissance des différentes phases dans la dernière partie dont l'importance aura été prouvée dans la partie précédente.

## **2.1 : Connaissance de la centrifugation**

Les produits industriels considérés dans le cadre de la thèse sont des tuyaux en fonte à graphite sphéroïdal. Ces tuyaux sont obtenus par un procédé de centrifugation du métal liquide sur une coquille métallique. Une présentation détaillée nous aidera à mieux comprendre le mécanisme de formation des microstructures au cours de l'élaboration des tuyaux.

### **2.1.1 : Procédé de centrifugation pour la formation de tuyaux**

La coulée centrifuge consiste à couler du métal liquide dans une coquille cylindrique animée d'un mouvement de rotation autour de son axe.

Le métal liquide est soumis à une force centrifuge tendant à l'éloigner de l'axe de rotation et à le plaquer contre la paroi de la coquille.

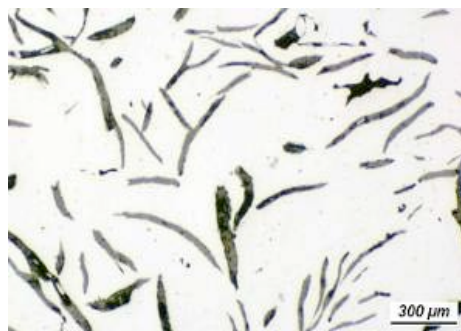
Il existe trois catégories de machines à centrifuger :

- les centrifugeuses à axe horizontal ;
- les centrifugeuses à axe oblique ;
- les centrifugeuses à axe vertical.

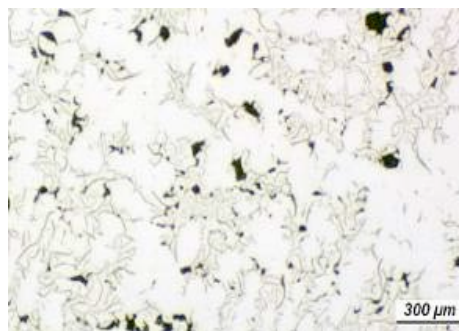
La coulée centrifuge permet de fabriquer des tubes sans noyau et d'obtenir d'excellentes qualités physiques et mécaniques du métal. La force centrifuge s'exerce pendant toute la solidification de l'alliage, limite les défauts, élimine les inclusions de toutes sortes en les confinant vers l'alésage. La microstructure du métal est donc plus fine, plus compacte et plus homogène que dans la coulée par gravité (*voir la figure 2-1*). Les caractéristiques mécaniques des produits s'en trouvent considérablement améliorées.

#### **2.1.1.1 : Paramètres du procédé de coulée centrifuge pour fabrication de tuyaux**

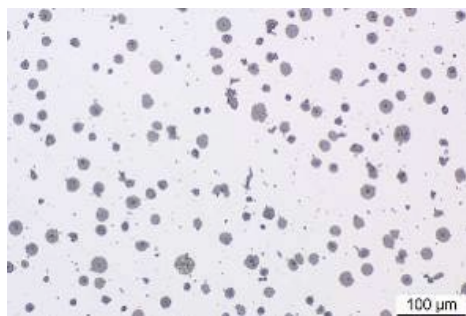
Les paramètres du procédé influent fortement sur la formation des microstructures du tuyau. Ce paragraphe a pour objectif de présenter les différentes étapes de préparation du métal liquide et les paramètres de production spécifiques du procédé de centrifugation par rapport à la coulée conventionnelle.



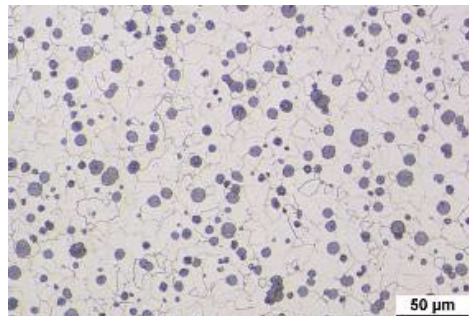
(a) Fonte GL : moulée en sable



(b) Fonte GL : centrifugation



(c) Fonte GS : moulée en sable



(d) Fonte GS : centrifugation

**Figure 2-1** : Configuration du graphite obtenue par différents procédés  
(fournis par CRD SG PAM)

### 2.1.1.2 : Traitement de sphéroïdisation de la fonte liquide

Le traitement de sphéroïdisation de la fonte liquide est nécessaire pour obtenir une fonte à graphite sphéroïdal à la fin du cycle de fabrication. Il se fait par l'introduction de magnésium dans la fonte liquide. Cette opération est réalisée juste avant la coulée centrifuge pour être le plus efficace possible.

Ce traitement peut être réalisé de plusieurs façons. Il existe divers produits sphéroïdisants (principalement composés de Fe, Si, Mg ou de terres rares) et différentes méthodes d'introduction. Au sein de l'usine de Pont à Mousson, le magnésium est introduit à l'état pur par une tête d'immersion (voir la figure 2-2), environ 10 à 15 min avant la coulée centrifuge. La fourchette de la teneur en magnésium résiduel visée est de 0,2 % à 0,5 % massique par rapport à la pièce coulée.



**Figure 2-2 :** Tête d'immersion pour introduction de Mg (après traitement) (1cm photo = 15cm réel)

### 2.1.1.3 : Inoculation de la fonte

Pour favoriser une germination abondante du graphite dans la fonte en cours de solidification, il est nécessaire d'introduire un inoculant dans le métal liquide. Cette opération est appelée inoculation de la fonte.

L'apport de l'inoculant dans la fonte au cours de la centrifugation est réalisé par pulvérisation d'un produit sur la surface interne de la coquille quelques instants avant l'arrivée de la fonte liquide sur cette même surface (voir la figure 2-3). L'inoculant est un alliage de FeSi à différents pourcentages de Si et contenant en teneurs contrôlées des métaux réactifs comme Al, Ca ou Ba. C'est un produit pulvérulent avec une taille de grain de poudre de l'ordre de  $10^2 \mu\text{m}$ . La quantité de produit déposée sur la surface interne de la coquille est de l'ordre de  $10^2 \text{ g.m}^{-2}$ .

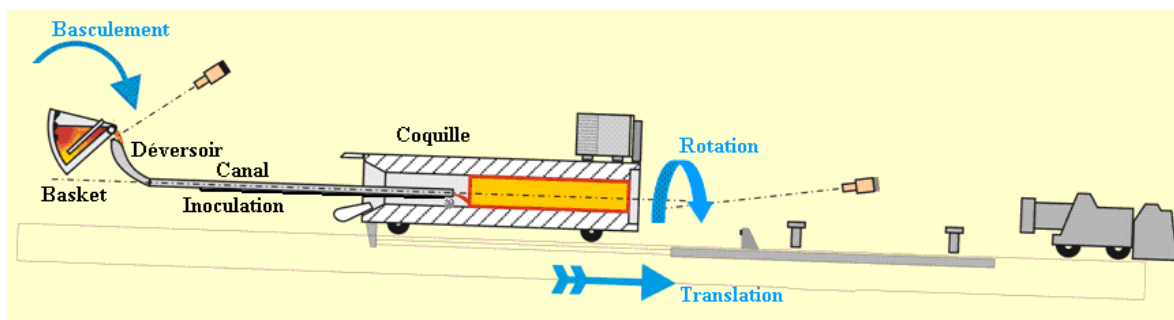
### 2.1.1.4 : Coulée centrifuge du tuyau

La coulée centrifuge du tuyau se fait dans une machine de centrifugation décrite sur la figure 2-3. La machine est constituée d'un ensemble de coulée du métal : basket, déversoir, canaux de coulée et d'inoculation, et d'un moule métallique – la coquille.

La coquille subit deux mouvements (voir la figure 2-3) au cours de la fabrication du tuyau:

- Une rotation de façon à plaquer la fonte sur les parois de la coquille sous l'action de la force centrifuge. Pour ce faire, la vitesse de rotation est généralement de 700 tours/min;

- Une translation directe permettant dans un premier temps de placer le moule en position de départ de coulée, puis dans un second temps après le début de la coulée, une translation inverse qui permet de répartir uniformément la fonte liquide sur toute la longueur de la coquille.



*Figure 2-3 : Les deux mouvements de la coquille*

Lors de la coulée de la fonte, ces deux mouvements sont à l'origine de la formation d'une hélice de fonte liquide dont la largeur représente le pas de centrifugation. La fonte du pas «  $n$  » se combine dans l'état liquide à la fonte des pas «  $n - 1$  » et «  $n + 1$  » de manière à fournir une continuité du métal.

Le refroidissement de la coquille se fait par circulation d'eau de manière à ce que la température de la coquille reste à 200 °C environ à l'arrivée de la fonte liquide à chaque coulée de tuyau.

Le réglage de la vitesse de basculement du basket donne un débit contrôlé de fonte liquide. Le débit moyen dépend du diamètre et de l'épaisseur du tuyau à fabriquer. La vitesse de la fonte liquide dans le canal de coulée est d'environ 1 m/s et dépend principalement de la position et de l'état de surface du déversoir et du canal de coulée.

Un tube situé en dessous du canal de coulée permet l'acheminement de l'inoculant et son dépôt sur la coquille juste avant l'arrivée de la fonte liquide.

La force centrifuge entraîne plusieurs phénomènes importants :

- la fonte liquide se solidifie sous la pression induite par la force centrifuge;
- les inoculants dispersés sur la paroi de la coquille avant coulée tendent à se répartir à travers l'épaisseur du tuyau au cours de la solidification ;
- la finesse des microstructures solidifiées qui donnent des propriétés mécaniques meilleures que celles obtenues par la coulée conventionnelle.



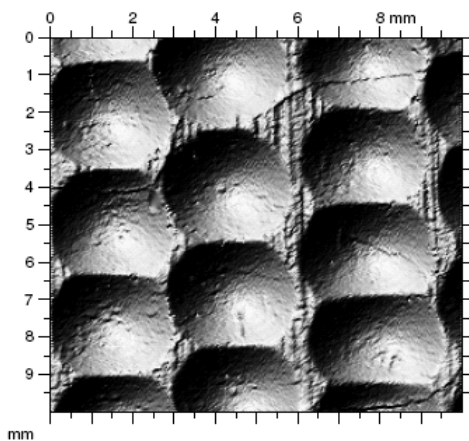
Ce procédé de fabrication de tuyaux est à ce jour le plus efficace en terme de rentabilité. Il permet un gain important concernant les moules (temps de fabrication et coût matière : moule permanent non détruit à chaque fabrication de tuyau) et le temps de refroidissement des tuyaux par le biais de divers systèmes d'arrosage, inutilisables en moulage sable.

### 2.1.1.5 : La coquille et sa surface interne

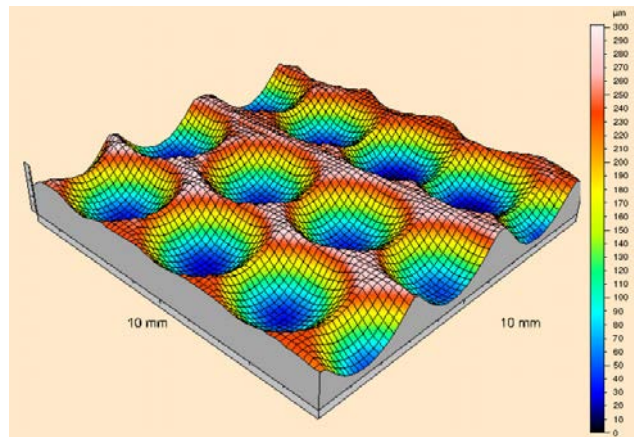
La nature et l'épaisseur de la coquille ont des influences importantes sur l'extraction de la chaleur. Pour garder un régime permanent, la température de la coquille est régulée par son mode de refroidissement au cours de la fabrication.

Une coquille de centrifugation est ainsi caractérisée par :

- la nature de son métal : en acier ;
- son épaisseur : fixée d'après les différents diamètres de tuyaux ;
- son mode de refroidissement : circulation d'eau;
- son état de surface interne : un relief appelé peening est créé sur sa surface intérieure (voir la figure 2-4).



(a) Photo de la surface, prise en vue de dessus



(b) Représentation tridimensionnelle maillée

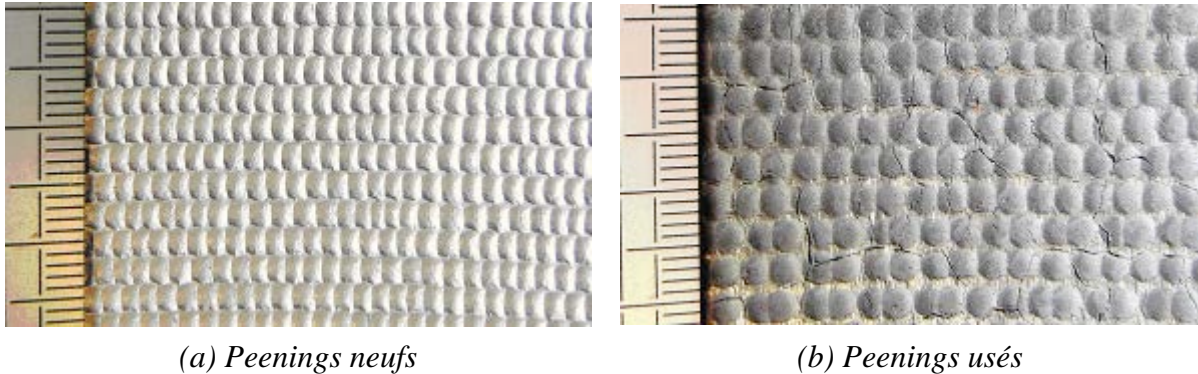
**Figure 2-4 : Peenings de la surface intérieure d'une coquille**

Le relief créé sur la surface interne de la coquille est indispensable pour :

- entraîner la fonte en rotation et éviter le défaut dit de placage ;
- retenir l'inoculant déposé sur la coquille avant l'arrivée de la fonte.

La nature et l'épaisseur d'une coquille ne change jamais : seul l'état de sa surface interne évolue progressivement (voir la figure 2-5) par :

- l'usure des peenings ;
- la formation d'un dépôt au fond des peenings (produit des réactions entre la fonte et les inoculants) ;
- l'ouverture de criques dans la coquille.



*Figure 2-5 : Evolution des peenings*

### **2.1.2 : Description des transferts de chaleurs pour deux procédés de coulée centrifuge**

Deux procédés de coulée centrifuge sont employés pour fabriquer les tuyaux : le procédé De Lavaud et le procédé Wet Spray. Dans ce paragraphe, nous présenterons ces deux procédés du point de vue de leurs thermiques respectives durant la solidification, selon les données industrielles disponibles.

Dans le procédé De Lavaud, la fonte liquide est versée dans une coquille nue en acier. Elle subit ainsi un refroidissement très rapide. Les tuyaux obtenus par ce procédé subissent systématiquement un traitement de recuit après la coulée centrifuge.

Le traitement thermique des tuyaux de Lavaud sert à

- décomposer la cémentite formée au cours de la solidification et l'austénitiser ;
- transformer l'austénite en ferrite et graphite.

Le but du traitement est d'obtenir à la fin du procédé métallurgique une fonte à graphite sphéroïdal avec matrice ferritique proche de l'équilibre thermodynamique.

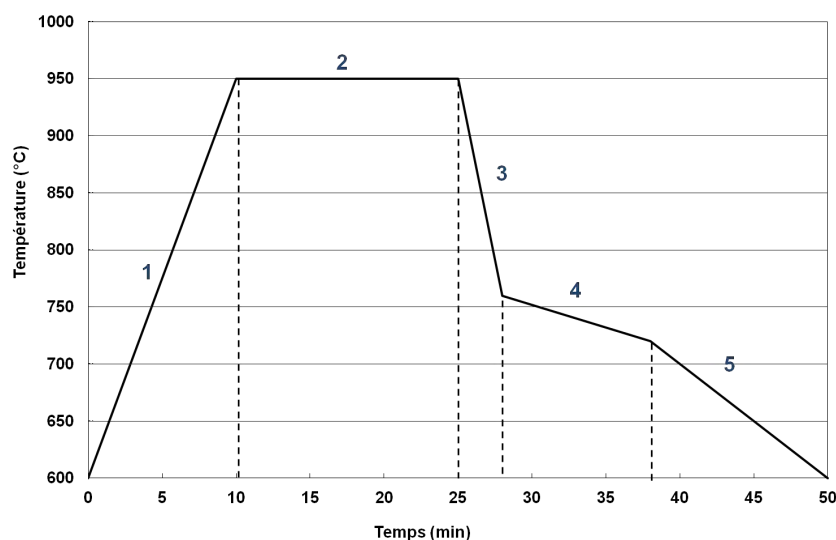
La figure 2-6 montre le cycle du traitement thermique des tuyaux fabriqués par le procédé de Lavaud. Le cycle dure environs 50 minutes, séparé en cinq phases :

- 1) Echauffement jusqu'à 950 °C, pour atteindre la température d'austénitisation ;
- 2) Maintien à 950 °C - 15 minutes, dans le but de décomposer la cémentite ;

- 3) Refroidissement rapide jusqu'avant le début de la transformation eutectoïde stable (austénite → ferrite + graphite) ;
- 4) Refroidissement lent pour que la transformation eutectoïde suive l'équilibre stable, et que l'austénite puisse se transformer complètement en ferrite et graphite ;
- 5) Refroidissement rapide une fois que la transformation eutectoïde stable est achevée.

Ce procédé est utilisé généralement pour fabriquer des tuyaux de petit diamètre ( $D \leq 600$  mm).

Le procédé Wet Spray est utilisé dans la fabrication des tuyaux de grand diamètre (jusqu'à 2000 mm). La surface interne de la coquille est recouverte au préalable d'un réfractaire à base de silice (Wet Spray). Cette couche de réfractaire agit comme un matériau isolant ralentissant la vitesse de refroidissement du tuyau. Après la coulée centrifuge, les tuyaux sont refroidis à l'air sans être soumis à un traitement de recuit.

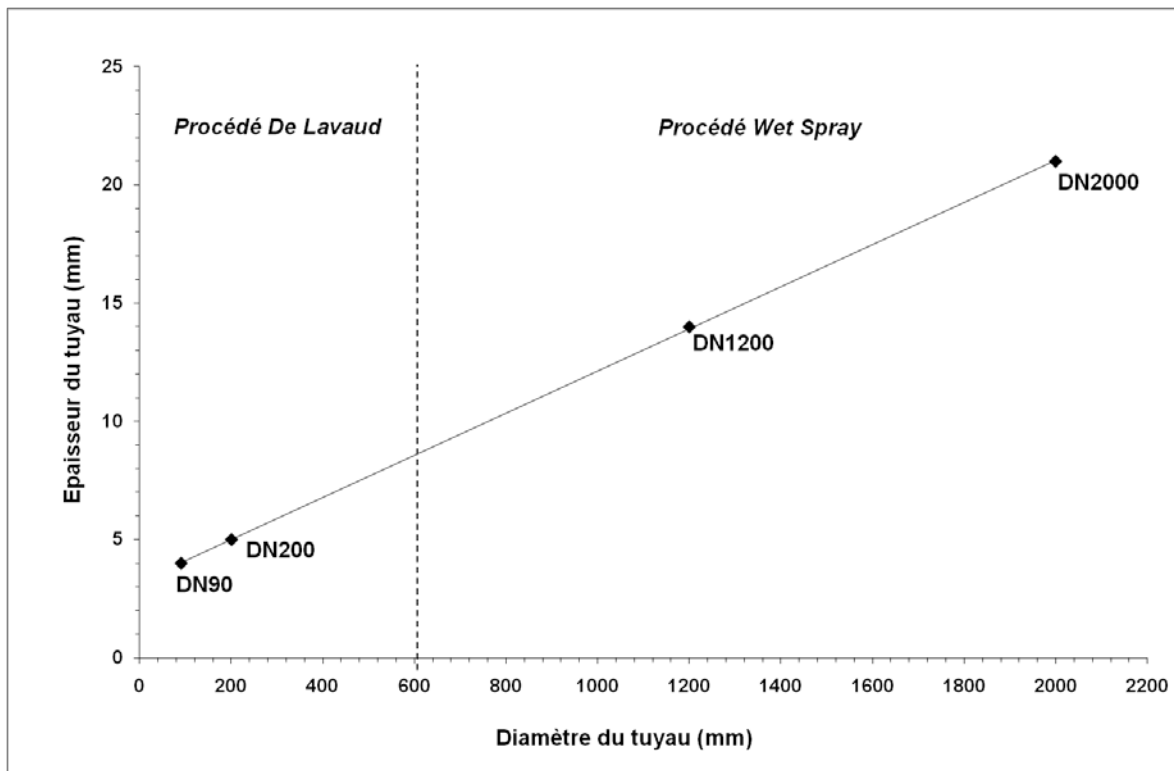


**Figure 2-6 :** Cycle du traitement thermique des tuyaux de Lavaud

La figure 2-7 illustre la corrélation entre l'épaisseur et le diamètre des tuyaux pour les deux procédés. Nous pouvons constater que l'épaisseur du tuyau est en rapport direct avec le diamètre. Le procédé De Lavaud est utilisé pour fabriquer des tuyaux dont l'épaisseur est moins importante ( $e < 10$  mm) que celle des tuyaux fabriqués avec le procédé Wet Spray ( $e$  jusqu'à 20 mm).

Les différences essentielles entre les deux procédés sont :

- le revêtement de la surface interne de coquille (avec ou sans la couche réfractaire) ;
- l'épaisseur du tuyau.



*Figure 2-7 : Correspondances entre l'épaisseur des tuyaux et leurs diamètres et les procédés de coulée*

Les données thermiques industrielles de la coulée centrifuge sont disponibles sous forme de courbes température-temps (T-t), respectivement pour la surface extérieure et la surface intérieure du tuyau. Ces courbes sont issues de calculs faits avec une courbe enthalpique toujours décroissante. Elles sont calibrées avec des relevés expérimentaux réalisés au cours des cycles de fabrication :

- Température de la coulée ;
- Composition chimique de la fonte liquide ;
- Épaisseur et diamètre du tuyau ;
- Épaisseur de la coquille ;
- Température de la coquille avant la coulée ;
- Température et débit de l'eau refroidissant ;
- Instant de mise en route l'arrosage ;
- Épaisseur de la couche d'inoculant ;
- Épaisseur de la couche de réfractaire (Wet Spray) ; etc.

Nous disposons des données industrielles pour quatre tuyaux de tailles différentes : les tuyaux DN90 et DN200 fabriqués avec le procédé De Lavaud, et les tuyaux DN1200 et DN2000 fabriqués avec le procédé Wet Spray (*voir la figure 2-6*).

La composition chimique des tuyaux est légèrement hypereutectique : 3,8 % massique de C et 2,37 % massique de Si. La température de coulée est 1320 °C, à  $t = 0$ .

### **2.1.2.1 : Courbes T-t calculées pour le procédé De Lavaud**

*La figure 2-8* illustre l'évolution de la température des surfaces interne et externe pour deux tuyaux (DN90 et DN200) fabriqués avec le procédé De Lavaud.

Le caractère le plus clair de ces courbes est que l'évolution de la température de surface extérieure est beaucoup plus rapide que celle de surface intérieure, du moment de la coulée aux environs de 0,4 s. Dans la même période de 0,4 s, les températures des surfaces internes des tuyaux n'évoluent que d'une dizaine de degrés Celsius. A l'issue de cette période, les températures des surfaces externes des tuyaux ont déjà diminué plus de deux cents degrés Celsius. Pendant ces 0,4 s au début de la solidification, le rapport entre les vitesses de refroidissement de la surface interne et de la surface externe d'un tuyau est environ de 20.

A partir de 0,4 s, nous pouvons constater que l'évolution de la température de la surface interne du tuyau DN90 est plus rapide que celle du tuyau DN200. Au bout de 3 s, la différence entre les températures des surfaces internes de deux tuyaux de différents diamètres atteint une centaine de degrés Celsius.

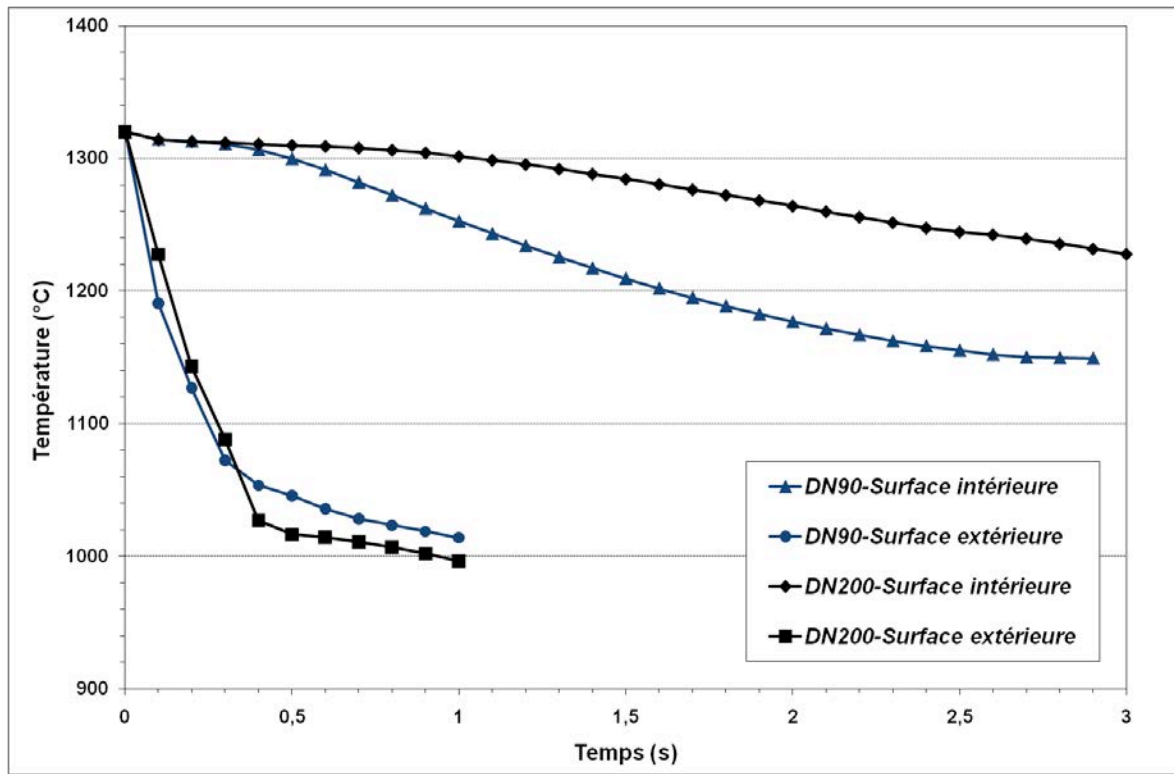
Aux environs de 0,4 s, les évolutions des températures des surfaces extérieures se ralentissent. De cet instant jusqu'à la fin des données disponibles (à  $t = 1$  s), les températures externes des tuyaux n'évoluent que de quelques dizaines de degrés Celsius. Dans cette période, les vitesses de refroidissement des surfaces externes des tuyaux s'approchent de celui des surfaces internes des tuyaux.

Les courbes de température-temps calculées pour le procédé De Lavaud peuvent être considérées en deux étapes :

Etape 1 – les surfaces externes des tuyaux se refroidissent beaucoup plus rapidement que les surfaces internes. Cette étape dure quelques centaines de millisecondes (~ 300 à 400 ms). Dans cette étape :

- les surfaces internes des tuyaux sont à l'état liquide, puisque leur température reste tout proche de la température de la coulée ;

- les surfaces externes des tuyaux se sont solidifiées à la fin de cette étape, puisque leur température est proche de 1000 °C.



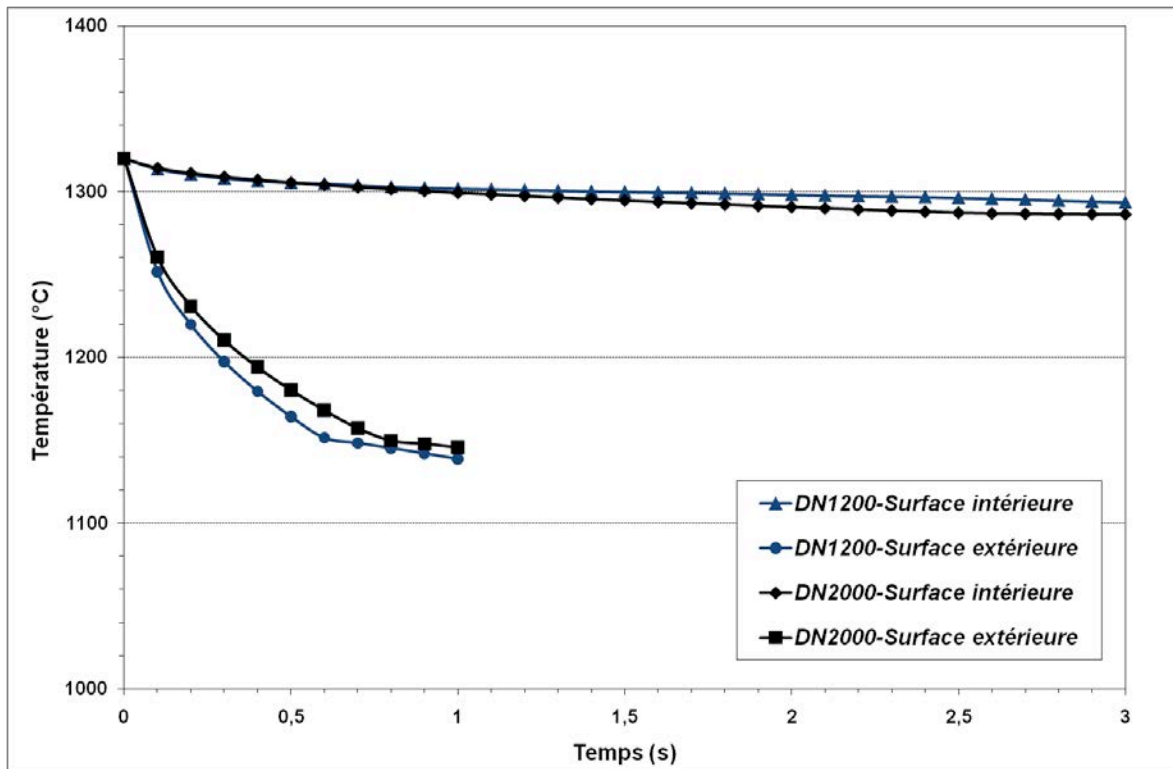
**Figure 2-8 :** Courbes température-temps pour les tuyaux DN90 et DN200 (procédé De Lavaud)

Etape 2 – les vitesses de refroidissement des surfaces externes des tuyaux s’approchent de celles des surfaces internes, cette étape va jusqu’à la fin des calculs selon les données industrielles disponibles. Durant cette étape, les refroidissements des surfaces externes solides et des surfaces internes liquides accordent leurs rythmes.

### 2.1.2.2 : Courbes T-t calculées pour le procédé Wet Spray

La figure 2-9 illustre l’évolution de la température des surfaces interne et externe pour deux tuyaux (DN1200 et DN2000) fabriqués avec le procédé Wet-Spray.

Dans cette figure, nous constatons également la différence entre les évolutions des températures des surfaces extérieure et intérieure, qui diffèrent de manière moins importante en raison de l’effet réfractaire du Wet Spray. Nous arrivons à distinguer les deux étapes du refroidissement comme dans le procédé De Lavaud :



**Figure 2-9 :** Courbes température-temps pour les tuyaux DN1200 et DN2000 (procédé Wet Spray)

Etape 1 – les vitesses de refroidissement des surfaces externes sont environ 10 fois plus rapides que celles des surfaces internes. Cette étape dure quelques centaines de millisecondes (~ 500 à 600 ms). Dans cette étape,

- les surfaces internes des tuyaux sont aussi à l'état liquide, puisque leur température reste tout proche de la température de la coulée.
- les surfaces externes des tuyaux se refroidissent avec des vitesses environ deux fois moins élevées que dans le procédé De Lavaud. A la fin de cette étape, leurs températures sont aux alentours de 1150 °C.

Etape 2 – cette étape va jusqu'à la fin des calculs selon les données industrielles disponibles. Dans cette étape, les vitesses de refroidissement des surfaces externes des tuyaux s'approchent de celles des surfaces internes.

### 2.1.2.3 : Résumé

Thermodynamiquement, le phénomène élémentaire dissipatif de la coulée centrifuge est la conduction de la chaleur. Dans la coulée centrifuge, l'écart de température entre la source chaude (la fonte liquide) et la source froide (la coquille métallique) est imposé par le contrôle

du processus de la production. Cet écart possède sa plus grande valeur au premier moment de la coulée et diminue progressivement au cours de la solidification.

- Dimension spatiale : de l'extérieur du tuyau vers l'intérieur ;
- Dimension temporelle : au cours du refroidissement.

Par conséquent, l'évolution de la vitesse de refroidissement du tuyau montre les mêmes caractères :

- Le plus grand écart est au premier moment de la coulée, entre la surface externe et la surface interne ;
- Décroissance de la surface externe du tuyau vers la surface interne et au cours du temps.

L'extraction de la chaleur est fortement influencée par l'état de la surface interne de coquille : avec (procédé Wet Spray) ou sans (procédé De Lavaud) la couche de réfractaire sur la surface interne de la coquille conduit à différentes cinétiques de refroidissement (*voir la figure 2-10*). La surface externe d'un tuyau De Lavaud se refroidit deux fois plus rapidement que celle d'un tuyau Wet Spray pendant les premières centaines de millisecondes de la coulée. C'est ce qui compte essentiellement pour les surfaces externes des tuyaux : d'un diamètre à l'autre, la vitesse de refroidissement est voisine à même état de la surface intérieure de la coquille (*voir les figures 2-8 et 2-9*).

La direction de solidification est théoriquement supposée de la surface extérieure du tuyau vers la surface intérieure (opposée de la direction de chaleur). Par hypothèse, nous considérons que la vitesse de solidification possède la même tendance d'évolution que la vitesse de refroidissement : diminution de l'extérieur du tuyau vers l'intérieur et au cours du temps.

Les gradients de température sont très importants dans la peau d'un tuyau aux premiers moments de la coulée centrifuge d'après l'estimation d'EBISU <sup>[EBISU 1977]</sup>. Ils diminuent rapidement de la surface externe vers la surface interne. *La figure 2-11* montre les champs de température calculés pour un tuyau centrifuge en acier de 2 cm de l'épaisseur. Le gradient de température est de l'ordre de  $10^5$  K/m après quelques secondes du refroidissement, près de la surface externe. Simultanément, à la surface interne, le gradient de température est pratiquement nul et évolue de la même manière que la vitesse de refroidissement et la vitesse de solidification en deux dimensions :

- dimension spatiale : de la surface externe de la pièce à sa surface interne ;
- dimension temporelle : au cours du refroidissement.



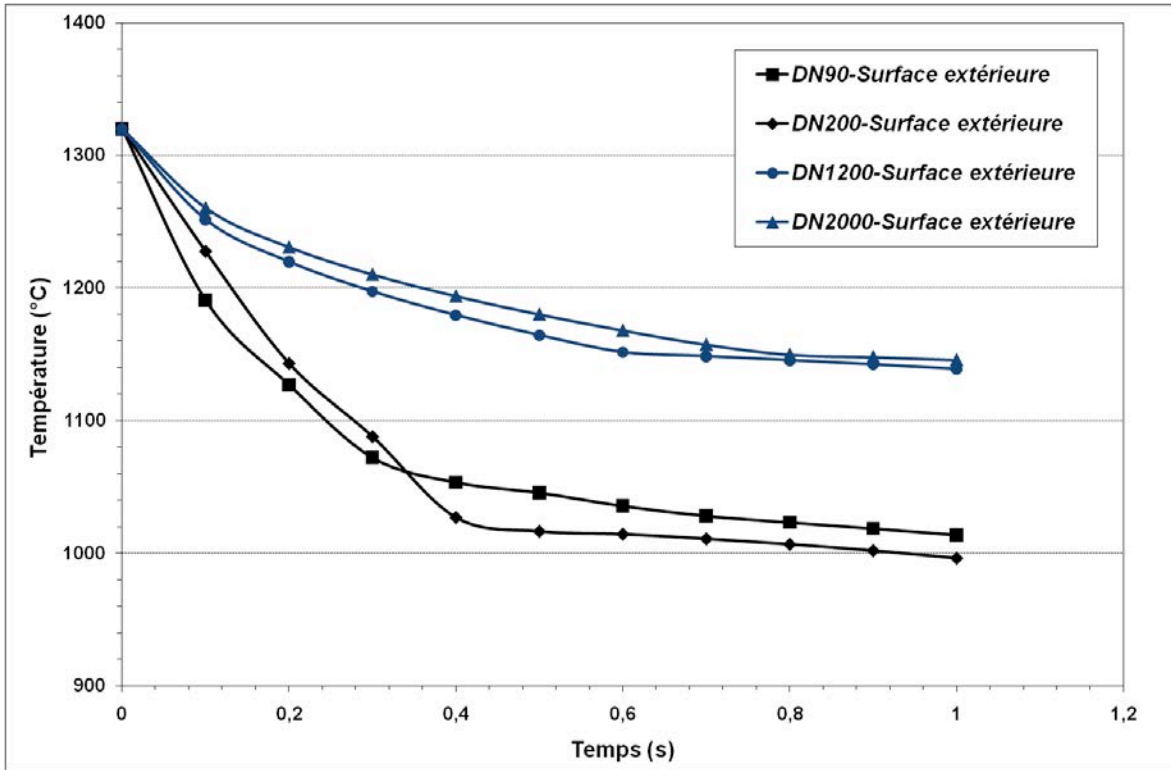


Figure 2-10 : Courbes température-temps pour les surfaces extérieures des tuyaux (procédé De Lavaud et procédé Wet Spray)

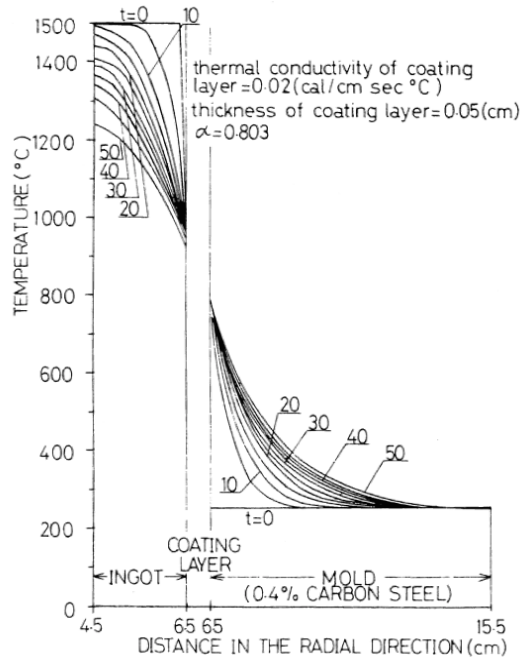


Figure 2-11 : Estimation des champs de température dans un tuyau centrifugé (en acier) et dans sa coquille (en acier de 0,4 %mass. de C) [EBISU 1977]

Ce que nous voudrions comprendre dans cette thèse, c'est la thermique locale et précise dans la peau d'un tuyau centrifugé en fonte à graphite sphéroïdal. Nous supposons que cette zone se solidifie durant l'étape 1 du refroidissement mentionnée précédemment. La solidification de cette partie est supposée avoir trois caractères :

- unidirectionnelle, de la surface externe vers la surface interne ;
- vitesse de solidification rapide ;
- gradient de température important.

Les deux derniers caractères conduisent à la formation de la fonte blanche pour une composition chimique de la fonte grise (GS). Donc deux points sont importants à étudier pour mieux comprendre l'influence de la thermique locale et précise de cette étape : solidification de la fonte GS et transition microstructurale gris/blanc. Dans les parties suivantes de ce chapitre, nous porterons notre attention sur ces deux points incontournables.

## **2.2 : Connaissances de la solidification des fontes**

### **2.2.1 : Généralités**

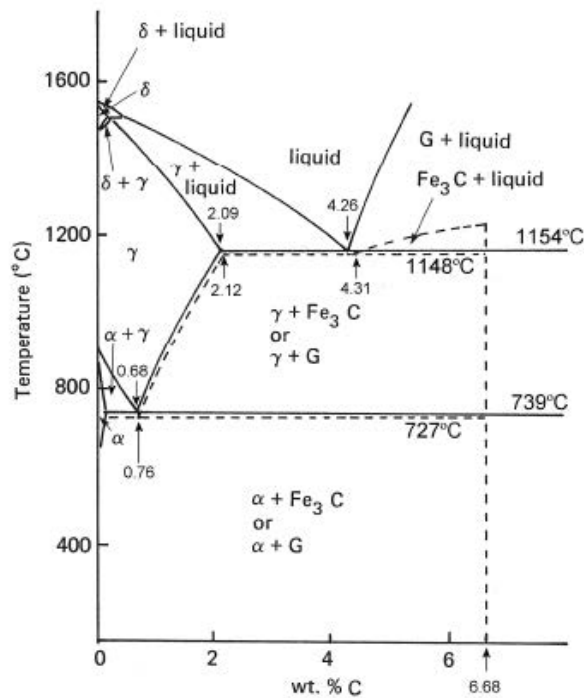
Les fontes usuelles sont des alliages du système ternaire Fe-C-Si, c'est le cas de la fonte à graphite sphéroïdal. La première partie de ce paragraphe sera consacrée à la description du diagramme de phases Fe-C-Si.

Avant d'entrer précisément dans la solidification de la fonte GS, nous parlerons d'abord de la solidification des fontes en général avec un exemple (une fonte à graphite lamellaire) qui présente toutes les étapes de la solidification d'une fonte grise.

Dans la dernière partie de ce paragraphe, nous allons décrire la solidification de la fonte GS.

#### **2.2.1.1 : Thermodynamique – Diagrammes de l'équilibre.**

Les cinétiques de la germination et de la croissance dépendent de la force motrice thermodynamique qui se rapporte au diagramme des phases approprié. Dans le cadre de la thèse, il s'agit essentiellement du diagramme des phases Fe-C (*voir la figure 2-12*), sur lequel nous pouvons constater la superposition de deux réactions eutectiques : stable et métastable. Dans le système stable, le métal liquide donne l'austénite et le graphite lors de la solidification ; dans le système métastable, les produits de la solidification sont l'austénite et la cémentite.



**Figure 2-12 : Diagramme d'équilibre des phases Fe-C** [ELLIOTT 1988]

Nous pouvons également constater que, dans le cas du système binaire Fe-C, l'écart entre les deux températures d'équilibre eutectique est faible et égal à 6 °C. Les fontes industrielles peuvent être considérées comme des alliages ternaires Fe-C-Si. L'ajout du Si (et d'autres éléments d'alliage éventuellement) entraîne la modification des températures de liquidus et des températures d'équilibre eutectique [LACAZE 1998] :

- Température de liquidus austénitique (°C)

$$T_L^\gamma = 1569 - 97,3 \cdot (\%C + 0,23 \cdot \%Si) \quad (2.1)$$

- Température de liquidus graphitique (°C)

$$T_L^g = 389 \cdot (\%C + 0,28 \cdot \%Si) - 534,5 \quad (2.2)$$

- Température eutectique stable (°C)

$$T_{Es} = 1154 + 4,67 \cdot \%Si \quad (2.3s)$$

- Température eutectique métastable (°C)

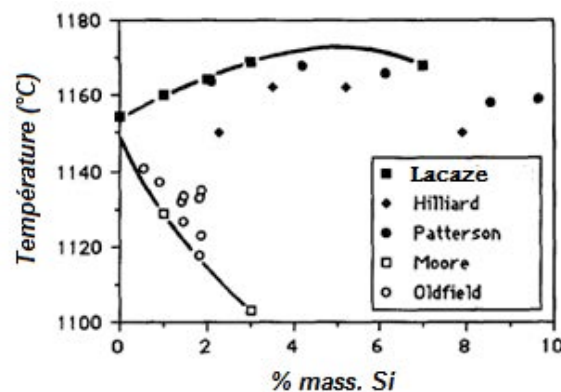
$$T_{Em} = 1148 - 15 \cdot \%Si \quad (2.3m)$$

En conséquence, la différence entre les deux températures d'équilibre eutectique peut être fortement augmentée par un faible ajout de silicium :

$$T_{Es} - T_{Em} = 6 + 19,67 \cdot \%Si \quad (2.4)$$

LACAZE et coll. [LACAZE 1991] ont schématisé dans leurs travaux l'influence du Si sur les deux températures eutectiques stable et métastables (voir la figure 2-13). Les résultats expérimentaux et de calculs sont très proches les uns des autres : avec l'ajout d'environ 2,4 % massique de Si comme pour la fonte de tuyau centrifugé, l'écart entre les eutectiques stable et métastable s'élargit de 6 °C à environ 40 °C.

Au-dessus de la température eutectique stable, la fonte est liquide. En dessous de la température eutectique stable, la fonte liquide solidifie en austénite + graphite. Lorsque la température atteint la température eutectique métastable, la cémentite peut apparaître.



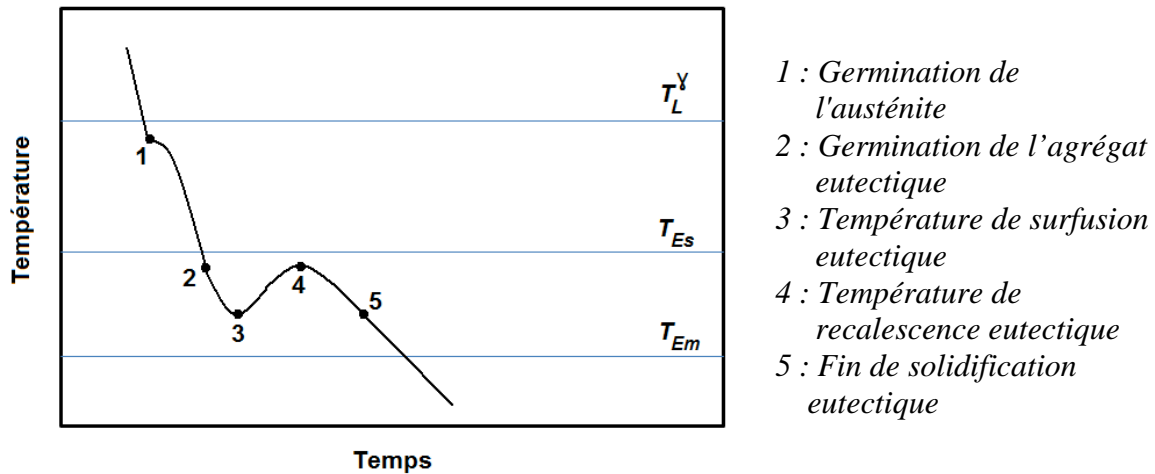
**Figure 2-13 :** Evolution des températures de l'eutectique stable (ligne en haut) et de l'eutectique métastable (ligne en bas) du diagramme : études expérimentales pour faible teneur en silicium [LACAZE 1991]

L'ajout de Si (et d'autres éléments d'alliage éventuellement) influence aussi le point eutectique. Conventionnellement, on calcule le « carbone équivalent » avec la concentration de Si et de P dans la fonte [HEINE 1971] :

$$CE = C\% + 0,317 \cdot Si\% + 0,33 \cdot P\% \quad (2.5)$$

Nous parlons de fonte hypoeutectique lorsque le CE est inférieur à 4,26 % massique, et de fonte hypereutectique lorsque le CE est supérieur à 4,26% massique (voir la figure 2-12).

### 2.2.1.2 : Solidification des fontes



**Figure 2- 14** : Courbe de refroidissement d'une fonte hypoeutectique à graphite lamellaire de composition fixée : [ELLIOTT 1988]

$T_{Es}$  : Température de l'eutectique stable,

$T_{Em}$  : Température de l'eutectique métastable,

$T_L^\gamma$  : Température du liquidus austénitique

Les fontes se solidifient en deux étapes successives : solidification d'une phase primaire, puis solidification eutectique. Chacune de ces étapes s'effectue en deux temps : germination et croissance. La figure 2-14 illustre une courbe de refroidissement d'une fonte hypoeutectique à graphite lamellaire :

- Lorsque la température descend en dessous de la température du liquidus austénitique, l'apparition de l'austénite se manifeste et ralentit la vitesse de refroidissement ;
- Lorsque la température descend en dessous de la température de l'eutectique stable, la formation de l'agrégat eutectique stable se manifeste ;
- La recalescence est provoquée par le dégagement de la chaleur latente de la solidification eutectique ;
- La solidification finit au-dessus de la température de l'eutectique métastable, donc ici nous parlons d'une solidification eutectique stable.

Le graphite est la première phase formée dans une fonte liquide hypereutectique. Il possède une structure hexagonale (voir la figure 2-15 (a)), avec des liens forts entre les atomes dans la même couche et de plus faibles liens entre les couches. Les cristaux de graphite ont une forte anisotropie et présentent généralement des facettes. Dans la fonte liquide, le carbone peut précipiter comme graphite sous différentes formes au cours de la solidification (voir la figure 2-15 (b)).

Des expériences de solidification d'un alliage Fe-C-Si de grande pureté ont montré que la croissance naturelle du graphite serait sous forme sphéroïdale. [MINKOFF 1974] Par nature, la vitesse de croissance selon la direction C, «  $v_c$  », serait plus élevée que «  $v_a$  ». C'est à cause des éléments actifs comme l'oxygène et le soufre qui réagissent sur le plan  $(10\bar{1}0)$  et modifient la vitesse de croissance de manière telle que  $v_a > v_c$  que dans des conditions normales, les deux éléments étant présents dans la fonte liquide, le graphite se solidifie sous forme lamellaire.

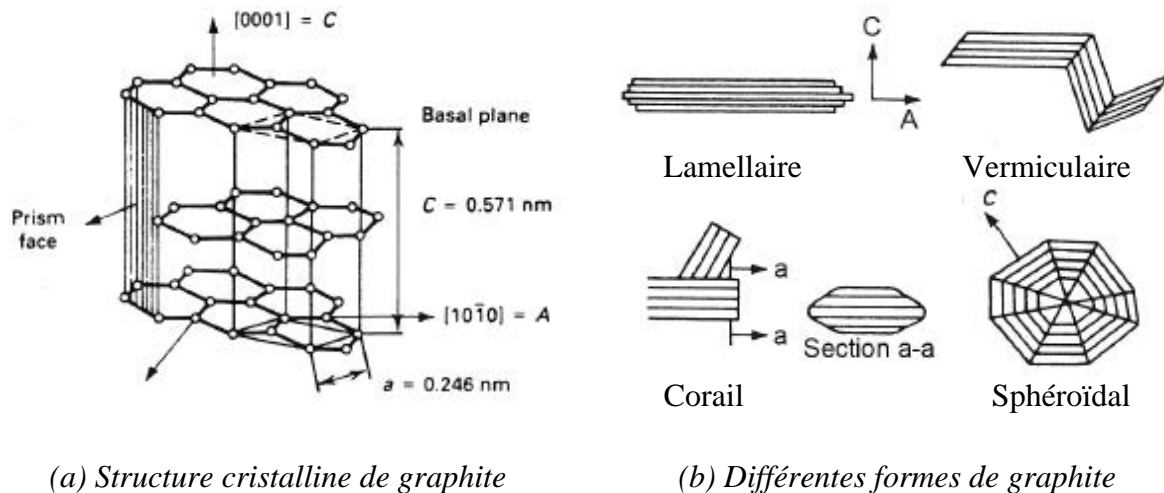


Figure 2-15 : Croissance du graphite [ELLIOTT 1988]

## 2.2.2 : Solidification des fontes GS.

### 2.2.2.1 : Vue Globale

Les études réalisées soit par trempe en cours de solidification, soit par moulage, ont montré que cinq phénomènes se produisent successivement lors de la solidification des fontes à graphite sphéroïdal (GS) :

- La germination et la croissance de la phase primaire austénitique, dans le cas des fontes hypoeutectiques et même légèrement hypereutectique, ou la croissance de nodules de graphite primaire dans le cas des fontes très hypereutectiques ;
- La germination et la croissance libre des nodules au sein du métal liquide ;
- La formation d'une coquille d'austénite autour des nodules de graphite ;
- La croissance de l'ensemble constitué par les nodules et leur coquille d'austénite ;
- L'empiétement des différentes cellules eutectiques et la cristallisation des dernières poches de liquide.

La nature de la fonte GS est généralement différenciée comme hypoeutectique, eutectique et hypereutectique. La figure 2-16 illustre schématiquement les chemins de la solidification suivant que la composition de la fonte est hypoeutectique ou hypereutectique.

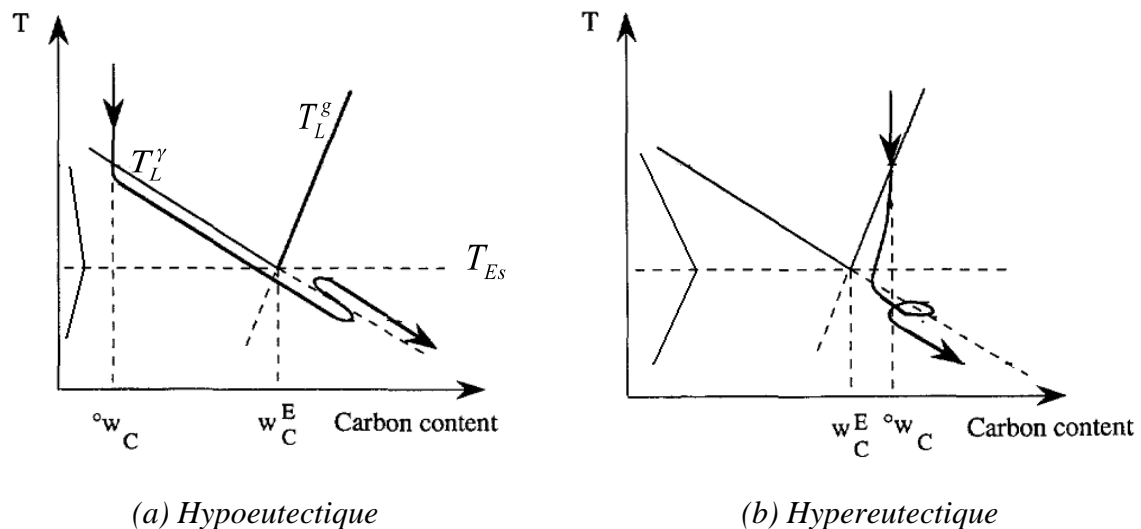
En ce qui concernant les réactions proeutectiques austénitique (hypoeutectique) ou graphitique (hypereutectique) :

- la barrière de la germination et de la croissance de l'austénite proeutectique peut être négligeable. Les dendrites d'austénite sont supposées apparaître dès que la température passe au-dessous du liquidus austénitique.
- la solidification d'une fonte GS hypereutectique commence par la germination et la croissance libre des nodules de graphite. Cette germination exige des conditions précises (voir le paragraphe suivant) : en particulier, elle nécessite un certain écart vis-à-vis de l'équilibre. Le chemin de solidification proeutectique graphitique se trouve quelque part au-dessous du liquidus graphitique.

Au-dessous de la température stable, le phénomène de recalescence apparaît à cause de :

- la germination des nodules de graphite primaires pour une fonte hypoeutectique ;
- la germination des nodules de graphite secondaires pour une fonte hypereutectique ;

et surtout de la réaction eutectique qui s'ensuit.



**Figure 2-16** : Chemin de la solidification d'une fonte GS [LESOULT 1998]

$T_L^g$  : Température du liquidus graphitique

### 2.2.2.2 : Germination du graphite

Les tuyaux centrifugés en fonte GS contiennent environ 3,8 % massique de C et environ 2,4 % massique de Si. Les tuyaux sont en fonte hypereutectique. Les phases proeutectiques sont :

- des nodules de graphite primaires de l'équilibre stable ;
- de la cémentite de l'équilibre métastable.

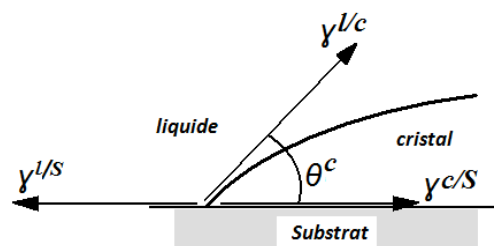
Les microstructures eutectiques sont :

- des cellules eutectiques (des nodules de graphite secondaires avec une coquille austénitique) dans l'équilibre stable ;
- de la cémentite et de l'austénite dans l'équilibre métastable.

Nous allons décrire la germination des différentes phases dans ce paragraphe et la croissance dans le paragraphe suivant.

#### Théorie classique des germinations homogène et hétérogène

La germination des nodules de graphite (primaires ou secondaires) est une germination hétérogène. Contrairement à la germination homogène, qui réclame une surfusion importante (typiquement supérieure à 200°C), la germination hétérogène n'a besoin que d'une surfusion de quelques dizaines de degrés, voire moins, [PEDERSEN 2005] car au lieu d'apparaître spontanément au sein du métal liquide (germination homogène), les germes se forment sur des petites particules solides préexistantes dans le métal liquide. La figure 2-17 illustre la germination hétérogène sur un substrat solide : une partie de l'interface cristal/liquide est remplacée par une interface solide/solide de faible énergie entre le cristal et une particule étrangère. Il se forme une calotte sur le substrat de même rayon que le rayon critique de la sphère de germination homogène.



**Figure 2-17 :** Energies interfaciales dont l'équilibre mécanique définit l'angle de contact  $\theta^c$  [LESOULT 2010]



L'angle de mouillage entre le germe et la particule est tel que :

$$\cos\theta^c = \frac{\gamma^{l/s} - \gamma^{c/s}}{\gamma^{l/c}} \quad (2.6)$$

La barrière d'énergie,  $\Delta G_{calotte}$ , et le nombre d'atomes impliqués dans le germe,  $n_{het}^0$  sera réduit par un facteur  $f(\theta^c)$ . Le rayon «  $r^*$  » du germe critique n'est pas affecté par l'angle  $\theta^c$ . Si  $\theta^c = 0^\circ$ , il n'y a pas de barrière de germination, et la croissance des germes peut se produire immédiatement. Si  $\theta^c = 180^\circ$ , il n'y a pas de mouillage, la situation correspond à la germination homogène.

$$\Delta G_{calotte} = \Delta G_{sphère} \times f(\theta^c) \quad (2.7)$$

$$n_{het}^0 = n_{hom}^0 \times f(\theta^c) \quad (2.8)$$

$$f(\theta^c) = \frac{(2 + \cos\theta^c)(1 - \cos\theta^c)^2}{4} \quad (2.9)$$

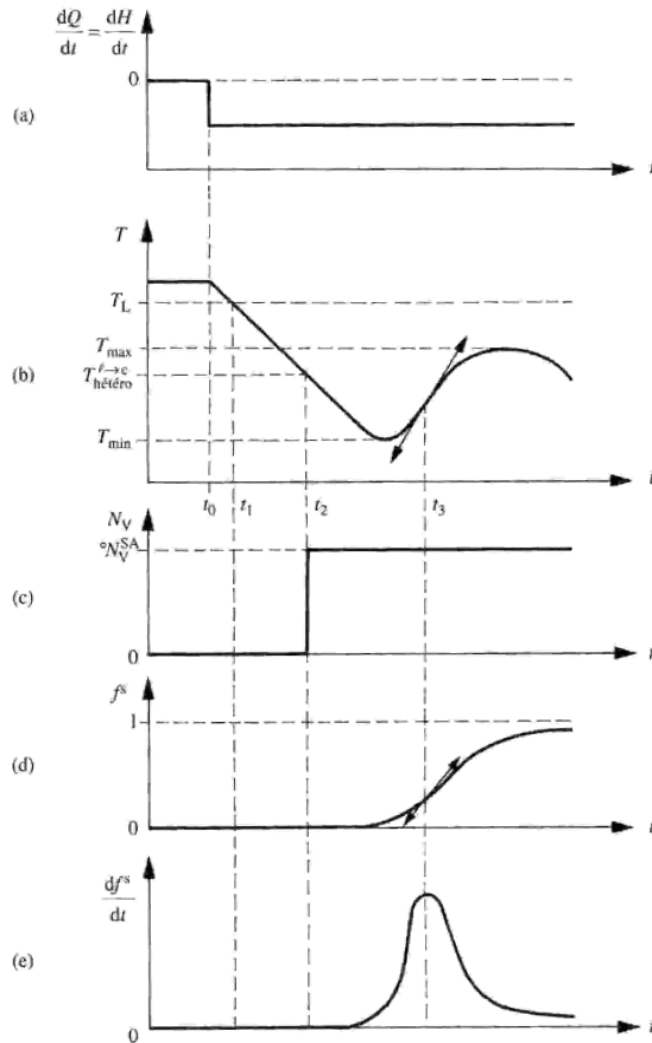
Dans ces conditions, la vitesse de germination  $I_{het}^{l \rightarrow c}$  est donnée par [LESOULT 2010] :

$$I_{het}^{l \rightarrow c} \approx N_V^{SA} \cdot \exp\left(-f(\theta^c) \cdot \frac{\Delta_l G_{sphère}}{kT_0}\right) \cdot S^* \cdot N_\Sigma^l \cdot v^* \quad (2.10)$$

Avec  $N_V^{SA}$  le nombre de sites de germinations actifs par unité de volume correspondant à l'angle de contact  $\theta^c$ ,  $S^*$  un facteur géométrique lié au rayon du germe critique,  $N_\Sigma^l$  le nombre d'atomes de la phase liquide par unité d'aire d'interface à la frontière liquide embryon cristallin et  $v^*$  la probabilité qu'un atome « liquide » au contact de l'embryon cristallin franchisse le col énergétique associé à l'étape irréversible. Le nombre de sites de germination actifs diminue durant le processus de germination de sorte que :

$$N_V^{SA} = {}^0N_V^{SA} - \int_0^t I_{het}^{l \rightarrow c} dt \quad (2.11)$$

LESOULT a présenté dans ses travaux une description simplifiée de la germination hétérogène lors d'une cristallisation (voir la figure 2-18). Chaque type de substrat est caractérisé par un potentiel catalytique, repéré par  $\theta^c$  ou  $f(\theta^c)$  et par une densité initiale de site,  ${}^0N_A^{SA}$ .



**Figure 2-18 :** Histoire réelle d'un alliage liquide inoculé durant un refroidissement continu ;  
 $t_0$  = temps initial pour le refroidissement :  
 (a) loi de refroidissement imposée ;  
 (b) évolution de la température ;  
 (c) évolution du nombre de cristaux apparus dans le liquide ;  
 (d) évolution de la fraction solide ;  
 (e) évolution de la vitesse de solidification  $df^s/dt$ .  
 [LESOULT 2010]

Si on impose le flux de chaleur extrait, donc une vitesse de refroidissement du liquide, on peut prévoir à partir des équations (2.10) et (2.11) que :

- la température d'abord diminue linéairement jusqu'à un niveau inférieur à la température critique  $T_{\text{hétéro}}^{l \rightarrow c}$  où se produit la germination hétérogène ;
- tous les sites de germination de la même famille (définie par  $\theta^c$  et  ${}^\circ N_A^{SA}$ ) sont alors épuisés dans une période de temps très court au temps  $t = t_2$  et ceci dans une gamme de température très étroite (voir la figure 2-18 (c)) ;

- la température critique  $T_{\text{hétéro}}^{l \rightarrow c}$  ne dépend pratiquement que de l'angle  $\theta^c$  et ne dépend ni de la densité initiale de sites  ${}^\circ N_A^{SA}$  ni de l'intensité du refroidissement  $dQ/dt$  ;
- la différence entre la température critique  $T_{\text{hétéro}}^{l \rightarrow c}$  et la température de liquidus nominale  $T_L(w_\infty^l)$  est appelée surfusion de germination ;
- l'apparition rapide d'un grand nombre de très petits cristaux n'entraîne pas nécessairement une modification de la vitesse de refroidissement du métal.

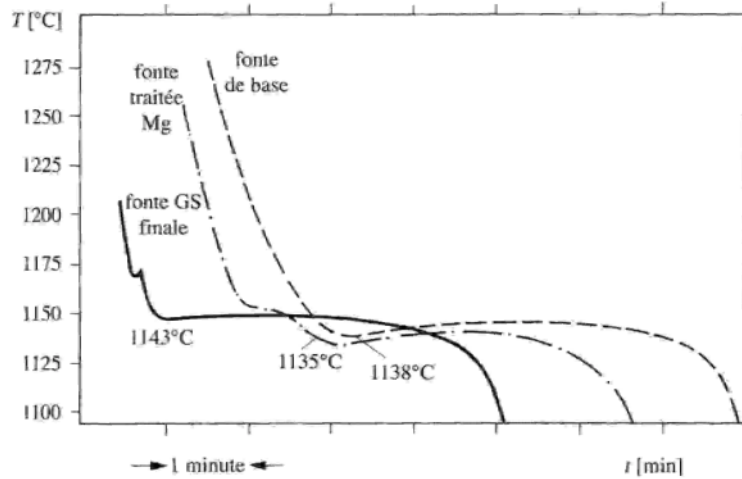
La théorie brièvement présentée ci-dessus permet de montrer que, par le biais de l'angle de contact, le substrat contrôle la surfusion pour la germination hétérogène, éventuellement la température minimale. Le nombre de grains est principalement contrôlé par le nombre de sites actifs dispersés dans le liquide :  $N_V^{SA}$ . Dans ces conditions, avec un seul type de substrat la vitesse de refroidissement n'a que peu d'effet sur la température critique de germination ni sur le nombre de grains.

### **Influence de la granulométrie du substrat**

Dans le cas très particulier des fontes grises à graphite sphéroïdal, l'inoculation est d'autant plus nécessaire que le traitement de sphéroïdisation de la forme de graphite, à base d'addition de magnésium, favorise l'apparition de carbures. *Le tableau 2-1 et la figure 2-19* donnent quelques informations sur le comportement du métal liquide, sa solidification et la microstructure résultante à différents stades de la préparation d'une fonte GS. Le traitement au magnésium est réalisé par addition d'un alliage MgFeSi.

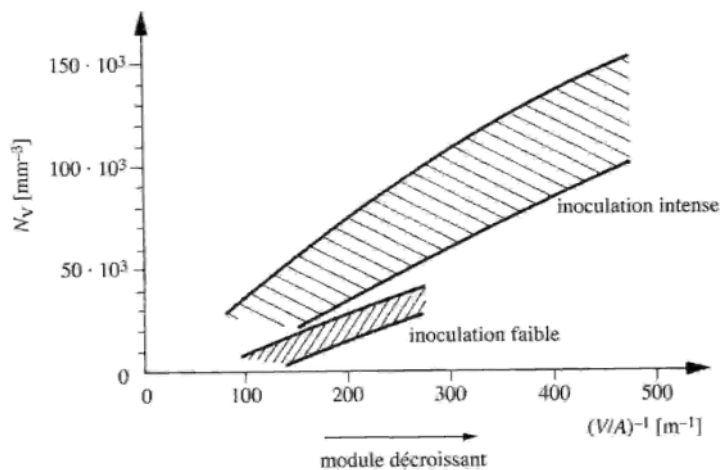
Type de fonte	% C	% Si	% CE	% Mg	Densité des nodules de graphite (mm <sup>-2</sup> )	Carbures
Fonte de base	4,10	1,06	4,45	-	-	-
Traitée Mg mais non inoculée	3,86	2,05	4,54	0,058	100	oui
Traitée Mg et inoculée	3,75	2,63	4,63	0,057	212	non

**Tableau 2-1 : Composition et microstructure du métal à différents stades d'élaboration d'une fonte GS** <sup>[LOPER 1974]</sup>



**Figure 2-19** : Courbes de refroidissement du métal liquide à différents stades de préparation de la fonte GS commerciale [LOPER 1974]

La prédiction selon laquelle l'intensité de refroidissement n'aurait aucun effet sur le nombre de particules de graphite est mise en défaut par l'expérience. La figure 2-20 montre l'effet du module  $V/A$  observé en pratique, à densité de flux constant, avec la même fonte liquide. C'est la preuve indirecte que l'intensité de refroidissement influe sur le nombre de grains à partir de la fonte liquide. Pour comprendre ce résultat il est nécessaire de prendre en compte la distribution en taille de l'inoculant.



**Figure 2-20** : Corrélation empirique entre la densité volumique de sphères de graphite et le module de l'éprouvette d'analyse thermique,  $V/A$ , pour deux familles de fonte différant par l'intensité de l'inoculation [LESOULT 2010]

## Modélisation pratique de la germination du graphite avec inoculation

LESOULT et coll. [LESOULT 1998] ont supposé que la germination des nodules de graphite dans le liquide est hétérogène et ont proposé que, en complément de la théorie classique, la température critique de germination soit fonction d'une part de l'angle  $\theta^\circ$  mais également des dimensions des particules du substrat avec une condition géométrique pour qu'il soit actif, condition exprimant que les dimensions de la surface soient supérieures à une limite de l'ordre de grandeur du rayon critique de germination défini par la théorie classique.

Pour rendre compte de l'influence apparente de la vitesse de refroidissement, ils ont alors proposé de prendre en compte une distribution en taille de particules de substrat suivant une loi en puissance :

$$dN^S = B_n \cdot (R^S)^{-n-1} \cdot dR^S \quad (2.12)$$

$dN^S$  : distribution en taille des particules

$B_n$  et  $n$  : constantes caractérisant la granulométrie de l'inoculant

$R^S$  : rayon de la particule de substrat supposée de forme circulaire.

En combinant le critère d'activation associé à la taille des substrats et leur distribution de taille, la cinétique de la germination des nodules de graphite peut être décrite par les équations ci-dessous :

$$dN_V = A_n (\Delta T_L^g)^{n-1} (g^l V^{off}) \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} dt \quad \text{lorsque} \quad \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} > 0 \quad (2.13)$$

$$dN_V = 0 \quad \text{lorsque} \quad \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} < 0 \quad (2.14)$$

$N_V$  : Nombre des nodules de graphite à l'instant  $t$  ;

$A_n$  : Constante reliée à  $B_n$  et relative aux propriétés de l'inoculant ;

$n$  : Constante caractéristique du mécanisme et de l'efficacité de l'inoculation ;

$g^l$  : Fraction volumique de liquide dans le volume hors-eutectique  $V^{off}$  ;

$\Delta T_L^g$  : Surfusion locale du liquide relative à la germination des nodules de graphite, égale à l'écart entre la température du liquidus graphitique  $T_L^g$  et la température locale de la fonte liquide  $T^l$ .

### 2.2.2.3 : Croissance du graphite

#### Influence du traitement au magnésium sur la morphologie

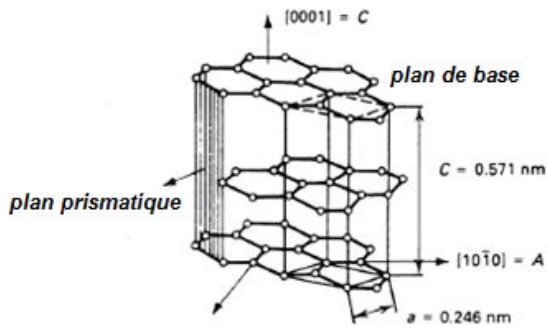
La fonte à graphite sphéroïdal se distingue des autres fontes grises par la forme sphéroïdal du graphite. Cette forme est obtenue par le traitement de sphéroïdisation précédant la solidification (autrement dit - traitement au magnésium (pur ou mélange)) ainsi que par l'inoculation. Ce traitement est incontournable pour l'élaboration industrielle de la fonte GS.

Du point de vue de la croissance cristalline, il est admis que les interfaces graphite/fonte liquide sont facettées quelle que soit leur nature : plan de base ou plan prismatique (*voir la figure 2-21*). Une croissance préférentielle selon le plan de base conduira à une morphologie sphéroïdale du graphite alors qu'une croissance préférentielle suivant les plans prismatiques conduit à une morphologie du type lamellaire. D'un point de vue cinétique, la croissance basale est favorisée par la possibilité d'émergence de dislocation vis permettant une croissance en spirale. Selon les plans prismatiques seul le mécanisme de germination bidimensionnelle permet de produire les marches nécessaires à la croissance latérale, mécanisme nécessitant un grand écart à l'équilibre.

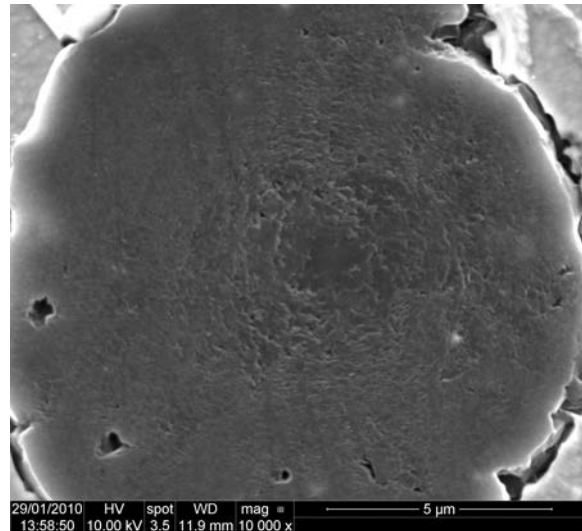
L'observation courante montre qu'en présence de traces de constituants tels que l'oxygène ou le soufre, le graphite croît le plus souvent sous forme lamellaires ce que l'on peut expliquer par une activation de la cinétique de croissance selon les plans prismatiques.

L'introduction de magnésium (traitement au magnésium) dans une fonte liquide industrielle a deux effets qui permettent le changement de morphologie du graphite primaire et secondaire <sup>[LESOULT 2010]</sup> : sur la chimie et sur la cinétique de croissance sur les plans de base.

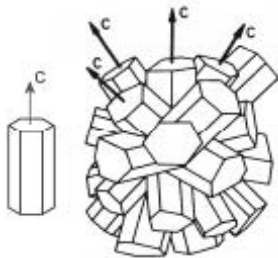
Le magnésium agit d'abord à l'état liquide comme un puissant désoxydant et désulfurant ; il permet d'abaisser l'activité chimique des constituants qui peuvent agir comme surfactants sur les mécanismes de croissance des plans prismatiques du graphite. Il contribue donc indirectement à diminuer considérablement la vitesse de croissance de ces plans. La croissance en spirale sur les plans de base redevient le mode de croissance dominant, comme pour les fontes ultrapures.



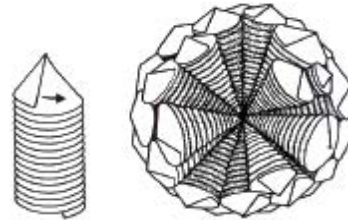
(a) Structure cristallographique du graphite [ELLIOTT 1988]



(b) Trace de croissance d'un nodule de graphite



(c) Croissance de graphite sphéroïdal, modèle en cônes à structure hélicoïdale [MINKOFF 1974]



(d) Croissance de graphite sphéroïdal, modèle avec cristaux croissant selon l'axe C [ELLIOTT 1988]

Figure 2-21 : Différents modèles de croissance du graphite sphéroïdal

### Cinétique de croissance des nodules de graphite

Une fois que les nodules ont germé, leur croissance se poursuit au cours du refroidissement du liquide. LESOULT et coll. [LESOULT 1998] ont indiqué que la cinétique de croissance des nodules de graphite est alors contrôlée par la diffusion du C dans le liquide, d'une part, par la réaction chimique interfaciale, d'autre part.

La figure 2-22 illustre le profil de la fraction massique de C autour d'un nodule de graphite en train de croître. La densité du flux de C résultant de la croissance du graphite est donnée par :

$$\phi = -\rho^g \cdot (w_C^g - w_C^{l/g}) \cdot \frac{dr^g}{dt} \quad (2.14)$$

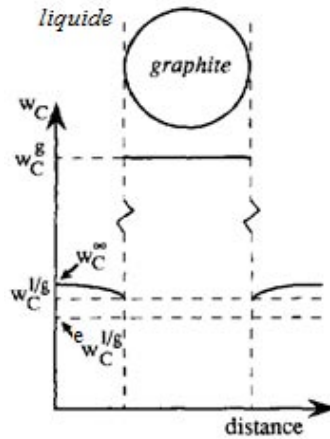
avec

$\phi$  : Flux de carbone ;

$w_C^g$  : Fraction massique de C dans le graphite ;

$w_C^{l/g}$  : Fraction massique de C à l'interface liquide/graphite de côté liquide ;

$r^g$  : Rayon du graphite.



**Figure 2-22** : Etape proeutectique de la solidification d'une fonte GS hypereutectique [LESOULT 1998]

Le transfert du carbone au graphite peut être décomposé en deux étapes en série : diffusion dans la phase liquide, suivie de la réaction interfaciale d'attachement. Le flux de carbone est identique pour ces deux étapes mais les forces motrice sont différentes :

- Pour la diffusion

$$\phi = -D_C^l \cdot \rho^l \cdot \left. \frac{\partial w_C^l}{\partial r} \right|_{r^g} \quad (2.15)$$

- Pour la réaction chimique interfaciale

$$\phi = -K \cdot \rho^l \cdot (w_C^{l/g} - w_C^{l/g})^2 \quad (2.16)$$

avec

$D_C^l$  : Coefficient de diffusion de C dans le liquide ;

$\left. \frac{\partial w_C^l}{\partial r} \right|_{r^g}$  : Gradient de C dans le liquide à l'interface liquide/graphite par distance ;

$K$  : Constante caractéristique de la réaction chimique interfaciale ;



${}^e w_C^{l/g}$  : Fraction massique de C du liquide en équilibre local avec le graphite.

Pour les nodules les plus petits  ${}^e w_C^{l/g}$  est affecté par la tension interfaciale. Cet effet devient négligeable pour des rayons de nodules de la taille du micromètre et, dans ce cas, la composition d'équilibre donnée par le diagramme de phase est valide. Concernant la cinétique interfaciale, une relation parabolique permet de décrire la cinétique de croissance du graphite perpendiculairement aux plans (0001). Par ailleurs, des éléments traces, tel que le magnésium peuvent être adsorbés sur l'interface graphite/liquide et contrôler partiellement la cinétique de croissance atomique. Cet effet, relié par exemple à l'efficacité du traitement au magnésium peut être pris en compte en prenant différentes valeur de la constante K : des valeurs élevées de K correspondant à un traitement inefficace, de faibles valeurs de K correspondant à un traitement réussi [LACAZE 1998].

### 2.2.3 : Croissance forcée de l'eutectique métastable

#### 2.2.3.1 : Théorie de la croissance eutectique lamellaire

Dans le cas d'une croissance forcée, en tout point où la température de la fonte liquide devient inférieure à la température eutectique métastable,  $T_{Em}$ , la germination et la croissance de l'eutectique métastable (cémentite + austénite) sous forme lamellaire peuvent se produire. Supposons que l'apparition des lamelles eutectiques métastables soit instantanée. La cinétique de croissance et la microstructure eutectique de ces lamelles est déterminée par les interactions plus ou moins fortes entre quatre facteurs :

- l'énergie interfaciale ;
- la diffusion de soluté ;
- les réactions chimiques à l'interface solide/liquide ;
- le transfert de chaleur par conduction.

Considérons le cas particulier où la solidification eutectique métastable se déroulerait en régime permanent ; la zone de transformation solide/liquide est considérée comme uniforme en température. Une analyse thermodynamique partant de l'affinité globale de cristallisation permet d'établir une relation entre température de transformation, vitesse de solidification et taille de la microstructure (distance interlamellaire) [LESOULT 2010] :

$$T_{Em} - T^* = \Delta T_{Em} \approx K_I^{\alpha/\beta} \cdot \frac{1}{d_L} + K_D \cdot v_s \cdot d_L + \Delta T_R^I(v_s, d_L) \quad (2.17)$$

avec

$$K_I^{\alpha/\beta} = \frac{2 \cdot \gamma^{\alpha/\beta} \cdot V_m^{\alpha+\beta}}{-\Delta_l^{\alpha+\beta} S_m} \quad (2.18)$$

$$K_D = \frac{g^\alpha \cdot g^\beta}{D_C^l} \cdot \frac{x_E^\beta - x_E^\alpha}{\left( \frac{1}{m^\beta} - \frac{1}{m^\alpha} \right)} \quad (2.19)$$

et

$$\Delta T_R^I(v_s, d_L) = \frac{V_m^{\alpha+\beta}}{-\Delta_l^{\alpha+\beta} S_m} \cdot {}^V \Pi_R^I(v_s, d_L) \quad (2.20)$$

$\alpha, \beta$  : austénite et cémentite ;

$T^*$  : température d'interface solide/liquide ;

$\Delta T_{Em}$  : surfusion locale de la croissance eutectique métastable ;

$K_I^{\alpha/\beta}$  : coefficient de la « surfusion de capillarité » ;

$K_D$  : coefficient de la « surfusion chimique » ;

$\Delta T_R^I(v_s, d_L)$  : surfusion cinétique ;

$d_L$  : distance interlamellaire ;

$v_s$  : vitesse de solidification ;

$\gamma^{\alpha/\beta}$  : énergie interfaciale associée à l'interface  $\alpha/\beta$  ;

$V_m^{\alpha+\beta}$  : volume molaire de l'eutectique ;

$-\Delta_l^{\alpha+\beta} S_m$  : entropie molaire de la cristallisation ;

$g^\alpha, g^\beta$  : fractions volumiques ;

$x_E^\alpha, x_E^\beta$  : titres molaires ;

$m^\alpha, m^\beta$  : pentes de liquidus ;

$D_C^l$  : coefficient de diffusion de carbone dans le liquide ;

${}^V \Pi_R^I(v_s, d_L)$  : travail non compensé associé aux réactions chimiques interfaciales.

Dans les calculs suivants de cette thèse, on négligera le travail non compensé associé aux réactions chimiques interfaciales.

Par ailleurs, on admettra, comme la plupart des auteurs, que le régime de croissance forcée réel est le régime « optimal » et qu'il coïncide donc avec la surfusion de croissance

minimale du front de réaction eutectique à vitesse donnée. Sous ces conditions, et donc, en négligeant la contribution des réactions chimiques interfaciales à la surfusion de croissance, la surfusion locale de l'eutectique métastable est reliée à la vitesse de croissance du front eutectique métastable par la relation suivante :

$$\Delta T_{Em} = 2 \cdot \sqrt{K_I^{\alpha/\beta} \cdot K_D \cdot v_s} \quad (2.21)$$

Quand on en a besoin, on peut calculer aussi la distance interlamellaire (caractère morphologique) comme suit :

$$d_L = \sqrt{\frac{K_I^{\alpha/\beta}}{K_D \cdot v_s}} \quad (2.22)$$

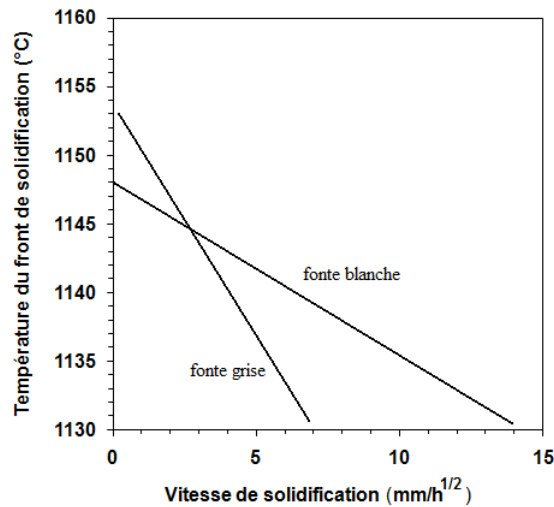
#### 2.2.4 : Compétition de croissance entre les deux eutectiques, stable et métastable

Dans le système Fe-C-Si, deux réactions eutectiques différentes peuvent se produire, à composition identique, selon les conditions thermiques imposées pendant la solidification. Les deux eutectiques possibles sont : austénite et graphite (eutectique stable, dit gris) et austénite plus cémentite (eutectique métastable, dit blanc).

LESOULT a cité dans ses travaux [LESOULT 2010] que l'effet de l'intensité du refroidissement passait par l'effet de la vitesse de solidification. *La figure 2-23* montre l'effet de la vitesse de solidification sur la température du front de transformation eutectique pour chacun des eutectiques, stable et métastable. Au-delà d'une vitesse de 0,1 mm/min, la température d'interface associée à la solidification de l'eutectique métastable est supérieure à celle de la solidification de l'eutectique stable ; la situation est inversée pour les vitesses inférieures. De ce fait, dans le cas d'une solidification directionnelle, c'est-à-dire, en croissance forcée, on s'attend à observer l'eutectique stable à faible vitesse, et l'eutectique métastable à forte vitesse (la peau des tuyaux centrifuges).

L'effet de l'intensité de refroidissement peut également être dû en partie à un effet du gradient de température, en plus de l'effet de la vitesse de solidification : il a été montré expérimentalement qu'un fort gradient thermique à vitesse de solidification donnée favorisait l'eutectique métastable [FAVREAU 1974]. Les données industrielles disponibles qui sont exprimées en fonction de la vitesse de refroidissement (courbes température-temps) ne permettent pas de rendre compte de manière satisfaisante des mécanismes à l'origine des

microstructures pour une composition donnée. Pour cela, il est nécessaire de découpler l'influence du gradient thermique et de la vitesse de solidification.



**Figure 2-23 :** *Température d'interface en fonction de la vitesse du front de transformation pendant les solidifications eutectiques respectivement métastable et stable du système Fe-C [HILLERT 1968]*

Ayant décrit la solidification de la fonte à graphite sphéroïdal et les mécanismes de la formation des phases concernées dans ce paragraphe, nous recenserons dans le paragraphe suivant les travaux expérimentaux portant sur la transition gris/blanc en terme de gradient thermique et vitesse de solidification, pour quelques compositions chimiques données.

#### 2.2.4.1 Transition microstructurale gris/blanc

Dans les cas industriels, aussi bien que dans les études de laboratoire, on peut observer une transition de la croissance eutectique du système stable vers le système métastable. L'apparition de cémentite est sensible à de nombreux paramètres liés soit à l'élaboration du métal, soit aux conditions thermiques de refroidissement, soit aux ségrégations.

#### Vitesses critiques de transition gris/blanc

Il existe deux vitesses critiques de transition de la fonte gris/blanc : la vitesse critique pour la transition de la fonte grise à la fonte blanche,  $V_{g \rightarrow b}$  et celle pour la transition inverse,  $V_{b \rightarrow g}$ . Selon les expériences effectuées, l'ordre de grandeur de ces deux vitesses critiques varie avec la composition chimique de la fonte et les conditions expérimentales (*voir la figure*

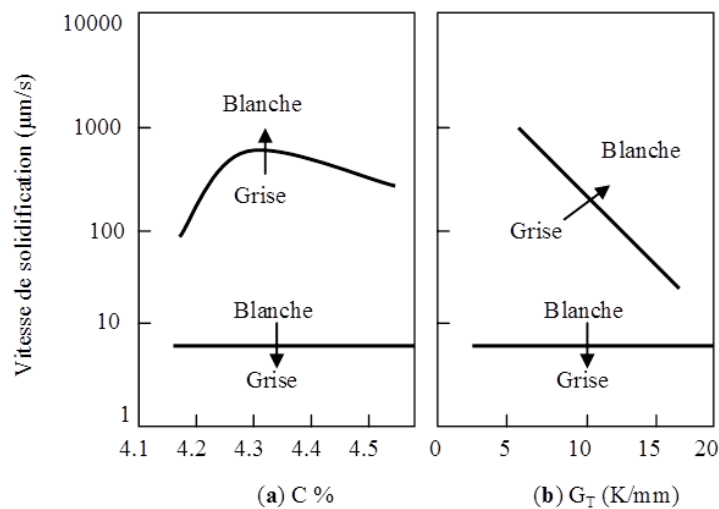
2-24 (a)). MAGNIN et coll. [MAGNIN 1998] ont étudié la solidification d'une fonte « pure » dont la concentration en éléments d'alliage (Si, P, Cr, Mn, Ti, Al et S) a été contrôlée en dessous de 1 % massique.

La croissance de l'eutectique lamellaire est selon eux caractérisée par les relations suivantes :

$$\Delta T = K\sqrt{v_s} \quad (2.23)$$

$$\lambda = K'/\sqrt{v_s} \quad (2.24)$$

Où  $v_s$  est la vitesse de solidification,  $\Delta T$  est la surfusion de croissance, et  $\lambda$  l'espace interlamellaire.  $K$  et  $K'$  sont deux constantes reliées aux propriétés du matériau. Ces relations sont valables à la fois pour la fonte blanche et la fonte grise, avec des constantes toutefois différentes.



**Figure 2-24 :** Influence de la concentration de C (a) et du gradient de température (b) sur les vitesses de transition [MAGNIN 1998]

Il existe deux différentes valeurs :  $K_g$  et  $K_b$  ( $K_g \gg K_b$ ), dans l'équation (2.23), respectivement pour une solidification « grise » ou « blanche ». Par conséquent, pour une vitesse de croissance fixée, la surfusion de la fonte grise est plus élevée que celle de la fonte blanche. Ce phénomène est dû à deux raisons :

- La différence de la concentration de C entre les deux phases solidifiées : la concentration de C est beaucoup plus élevée dans le graphite du système Fe-C que

celle dans la cémentite du système Fe-Fe<sub>3</sub>C. Cela exige un flux de C plus important pour la formation du graphite eutectique.

- La forme de croissance du graphite eutectique est irrégulière : cette croissance se produit avec un plus grand espacement et nécessite donc une plus haute surfusion que ce dont a besoin la cémentite eutectique.

Les vitesses de transition sont définies par les équations suivantes :

$$V_{g \rightarrow b} = \left( \frac{\Delta T_e + \Delta T_c^g}{K_g} \right)^2 \quad (2.25)$$

$$V_{b \rightarrow g} = \left( \frac{\Delta T_e}{K_g - K_b} \right)^2 \approx \left( \frac{\Delta T_e}{K_g} \right)^2 \quad (2.26)$$

### **Facteurs influençant la transition gris/blanc**

L'apparition de cémentite est sensible à de nombreux paramètres liés soit à l'élaboration du métal, soit aux conditions thermiques de refroidissement, soit encore aux ségrégations, etc. Dans les paragraphes suivants, nous résumons brièvement les études correspondantes.

- **Gradient de température**

Pour le système Fe-C « pur », MAGNIN et coll. [MAGNIN 1998] ont montré que le gradient de température influence la vitesse critique  $V_{g \rightarrow b}$ , mais pas la vitesse  $V_{b \rightarrow g}$  (voir la figure 2-24 (b)), et que l'augmentation du gradient de température favorise la formation de l'eutectique métastable. Cette information peut traduire une influence sur l'étape de germination de la cémentite ou sur celle de la croissance.

Cela a confirmé les études effectuées en 1974 par LESOULT et coll., [FAVREAU 1974] qui ont proposé trois explications :

- Fluctuations thermiques et chimiques au niveau de l'interface : des variations brusques de la température et de la composition chimique d'interface peuvent entraîner des accélérations instantanées favorables à la transition gris→blanc ;
- Effet carburigène d'un abaissement de la teneur en carbone : en cours de croissance, si tout ou partie d'interface se trouve au contact d'un liquide appauvri en carbone alors la germination de la cémentite s'en trouve favorisée et l'eutectique blanc apparaît ;

- Nature de l'eutectique obtenu : il existe une très forte différence de conductibilité thermique entre l'eutectique gris et l'eutectique blanc ; en extrapolant avec des hypothèses grossières, la conductibilité thermique de l'eutectique gris est de 0,08 cal/°C/cm/S, deux fois celle de l'eutectique blanc.

- **Effets des éléments d'alliage**

FAVREAU [FAVREAU 1974], MAGNIN [MAGNIN 1998], VERHOEVEN [VERHOEVEN 1989] et coll. ont étudié l'effet des éléments d'alliage sur la transition gris/blanc. Leurs résultats sont regroupés dans le tableau 2-2. Ils peuvent être regroupés en trois catégories :

- Eléments graphitisants : stabilisant le graphite ils défavorisent la transition gris→blanc ;
- Eléments carburigènes : ils favorisent la transition gris→blanc ;
- Eléments « hystérique » : ils retardent les deux transitions.

Eléments	Concentration utilisée	Effets
P	< 1000 ppm	< 100 ppm, diminue $V_{g \rightarrow b}$ , augmente $V_{b \rightarrow g}$ ; 100 à 1000 ppm, augmente les deux
S	< 100 ppm	diminue les deux vitesses critiques
Al	< 2000 ppm	< 500 ppm, diminue $V_{g \rightarrow b}$ , augmente $V_{b \rightarrow g}$ ; 500 à 2000 ppm, augmente les deux
Si	< 0,5 % mass	< 0,1 % mass, diminue $V_{g \rightarrow b}$ , augmente $V_{b \rightarrow g}$ ; 0,1 à 0,4 % mass, augmente les deux
Cr	< 0,5 % mass	diminue les deux vitesses critiques
Si + Cr (Si/Cr=1)	< 0,5 % mass	diminue $V_{g \rightarrow b}$ , pas de changement pour $V_{b \rightarrow g}$
Mn	< 0,6 % mass	< 0,1 % mass, diminue les deux vitesses ; 0,1 à 0,6 % mass, augmente $V_{g \rightarrow b}$ , diminue $V_{b \rightarrow g}$
	< 1,86 % mass*	< 0,76 % mass, pas beaucoup d'influence sur la transition ; > 0,76 % mass, favorise la transition
Ti	< 2000 ppm	< 100 ppm, diminue $V_{g \rightarrow b}$ , augmente $V_{b \rightarrow g}$ ; 100 à 2000 ppm, l'effet contraire
Te	~ 0,6 % mass**	diminue $V_{g \rightarrow b}$ de $10^2$ à $10^3$ fois

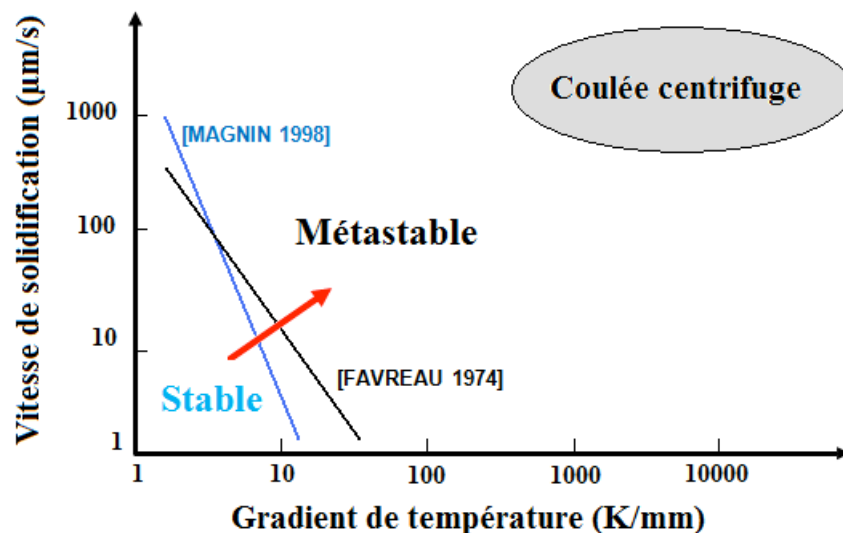
Tableau 2-2 : Effets des éléments d'alliage sur la transition gris/blanc, [FAVREAU 1974]\*  
[MAGNIN 1998] et [VERHOEVEN 1989]\*\*

## 2.2.5 : Compétition entre l'eutectique stable et métastable sous fort gradient thermique et forte vitesse de solidification

En faisant un point sur ce que nous avons recensé concernant la transition microstructurale gris/blanc des fontes, nous nous rendons compte que :

- Les travaux expérimentaux antérieurs portant sur la transition gris/blanc ont principalement été réalisés avec des gradients de température limités et des vitesses de solidification lente, bien en dessous des conditions thermiques de la coulée centrifuge (voir la figure 2-25) ;
- La morphologie des microstructures étudiées est principalement lamellaire ;
- La méthode employée de « trempe en cours de solidification dirigée » ne sera probablement pas le meilleur choix pour étudier le mécanisme de formation des microstructures dans la peau des tuyaux centrifuges (système Fe-C-Si).

En résumé, la solidification de la fonte à graphite sphéroïdal sous conditions thermiques extrêmes (gradient de température important et vitesse de solidification rapide) est peu documentée.



*Figure 2-25 : Conditions thermiques dans les études antérieures par rapport à la coulée centrifuge*



## 2.3 : Conclusions partielles

L'arrière-plan de la thèse s'appuie sur trois aspects :

- Le procédé de centrifugation ;
- La solidification de la fonte à graphite sphéroïdal (GS) ;
- La transition microstructurale gris/blanc des fontes.

L'objet de notre étude concerne la formation des microstructures de « la peau » d'une pièce de coulée centrifuge en fonte GS où :

- les conditions thermiques de solidification sont extrêmes : gradient de température important et vitesse de solidification rapide ;
- la transition gris/blanc peut avoir lieu.

Dans ce chapitre, nous avons présenté en première partie les détails de la centrifugation, en recensant les données thermiques et microstructurales disponibles aux niveaux industriel et documentaire. La seconde partie a permis de dresser l'état des lieux des connaissances de la solidification des fontes en termes d'expériences et de modélisation.

Les données concernant les conditions thermiques locales de la coulée centrifuge sont limitées, entre autres, pour ce qui concerne la peau des tuyaux. La solidification de la fonte GS est bien documentée, mais essentiellement pour des conditions thermiques conventionnelles. La transition microstructurale gris/blanc des fontes est également étudiée sous faible gradient de température et pour des vitesses de solidification relativement lente, peu comparables avec notre cas.

Le premier objectif scientifique de cette thèse est ainsi d'appréhender le mécanisme de formation des microstructures dans « la peau » d'une pièce de coulée centrifuge en fonte GS. Pour cela, nous allons commencer dans le chapitre suivant par :

*Caractériser des microstructures de « la peau » d'un produit de coulée centrifuge (précisément les tuyaux centrifugés) en fonte GS, et établir la relation entre microstructure et conditions de coulée.*

## Chapitre 3

### Etudes des microstructures des tuyaux centrifugés en fonte GS

## Chapitre 3 : Etudes des microstructures des tuyaux centrifuges en fonte GS

### Objectifs

- Faire le point des caractéristiques sur les microstructures des tuyaux centrifugés ;
- Etablir les relations microstructures-conditions de coulée ;
- Proposer un modèle physique de la solidification de « la peau » du tuyau.

La coulée centrifuge consiste à couler du métal liquide dans une coquille animée de deux mouvements : rotation autour de son axe et translation parallèle à son axe. Le métal liquide est soumis à une force centrifuge tendant à l'éloigner de l'axe de rotation et à le plaquer contre la paroi de la coquille, généralement métallique. La coulée centrifuge permet de fabriquer des tubes sans noyau comme les tuyaux de canalisation.

Ce procédé de fabrication de tuyaux, reste à ce jour le plus efficace en termes de rentabilité. Il permet un gain important concernant les moules (temps de fabrication et coût matière : moule non détruit à chaque fabrication de tuyau car nous sommes en présence d'un moule permanent – coquille) et permet de minimiser au maximum le temps de refroidissement des tuyaux par le biais de systèmes d'arrosage divers, lesquels sont inadaptables en moulage sable.

Les microstructures des tuyaux centrifugés obtenus par les procédés De Lavaud et Wet Spray (décrits dans le chapitre précédent) ne sont pas identiques à cause de leurs différentes cinétiques de solidification.

Pour le procédé De Lavaud, nous allons caractériser les microstructures brutes de coulée (BC : juste après centrifugation) et traités thermiquement (TT, après traitement de recuit). Le traitement de recuit a été fait au laboratoire pour assurer l'état d'équilibre le plus stable : ferrite + graphite.

Pour le procédé Wet Spray, nous possédons les microstructures formées sur une couche réfractaire lors de la centrifugation, suivie d'un refroidissement lent (sans traitement de recuit). Théoriquement, ces microstructures sont dans un état d'équilibre plus stable que celles de procédé De Lavaud (BC, sans traitement de recuit).

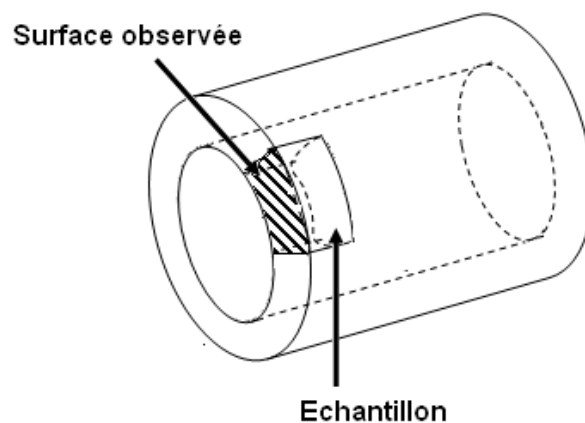
Dans ce chapitre, les microstructures obtenues par ces deux procédés seront analysées qualitativement et quantitativement. Nous établirons alors une relation entre les microstructures des tuyaux et les conditions de coulée et proposerons un modèle physique de solidification de « la peau » du tuyau.

### 3.1 : Préparation des échantillons

Les tuyaux observés ont été fabriqués à l'usine de Pont-à-Mousson. Les diamètres nominaux (DN) sont respectivement 90, 200, 1200 et 2000 mm. Les échantillons DN90 et DN200 sont fabriqués par le procédé De Lavaud et ont été fournis au laboratoire à l'état brut de coulée. DN1200 et DN2000 sont fabriqués par le procédé Wet Spray et sont fournis au laboratoire à l'état final de fabrication.

Une partie des tuyaux DN90 et DN200 a été coupée et traitée thermiquement dans un four électrique. Les pièces ont été chauffées jusqu'à 950 °C, maintenues pendant 15 min, puis refroidies dans le four.

La figure 3-1 illustre la coupe d'un échantillon d'un tuyau : les surfaces observées sont une partie des sections des tuyaux.



**Figure 3-1** : Coupe de l'échantillon et surface observée

Le tableau 3-1 résume les noms des échantillons observés dans ce chapitre, les diamètres nominaux, les procédés de fabrication, les compositions chimiques et l'état thermique.

Les échantillons ont été enrobés à chaud dans une résine dont la dureté est compatible avec celle des échantillons pour avoir de bonnes conditions de polissage. Les polissages ont été faits successivement sur des papiers de diamant (80, 150, 300, 500, 800 et 1200  $\mu\text{m}$ ). La finition est effectuée sur des feutres diamantés (6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ ) pour obtenir un état de surface « miroir ».

Les microstructures des échantillons ont été observées d'abord sans attaque chimique, dans le but de quantifier les nodules de graphite. L'attaque chimique a été faite avec du Nital

(4,5 %vol.), sur le tuyau DN200 pour mettre en évidence la morphologie de croissance de l'eutectique métastable à l'état brut de coulée.

Nom d'échantillon	DN (mm)	Procédé de fabrication	Composition chimique		Etat thermique
			C %mass.	Si %mass.	
DN90 BC	90	De Lavaud	3,81	2,40	Brut de coulée
DN90 TT	90	De Lavaud	3,81	2,40	Recuit
DN200 BC	200	De Lavaud	3,84	2,38	Brut de coulée
DN200 TT	200	De Lavaud	3,84	2,38	Recuit
DN1200	1200	Wet Spray	3,77	2,51	Final de fabrication
DN2000	2000	Wet Spray	3,79	2,40	Final de fabrication

*Tableau 3-1 : Description des échantillons (tuyaux)*

### **3.2 : Description qualitative des microstructures de tuyaux centrifugés**

Les deux procédés de la coulée centrifuge (De Lavaud et Wet Spray) possèdent différentes cinétiques de refroidissement ce qui donne probablement différentes microstructures à la fin de la solidification. Dans ce paragraphe, nous allons décrire qualitativement les microstructures obtenues par les deux procédés à la fin de la coulée centrifuge et les microstructures traitées thermiquement (TT) du procédé De Lavaud.

#### **3.2.1 : Microstructures des tuyaux centrifugés élaborés par le procédé De Lavaud**

Le procédé De Lavaud consiste à couler la fonte liquide sur un moule métallique nu en acier et refroidi par circulation d'eau. La forte vitesse de refroidissement de ce procédé donne la possibilité de germination et croissance de la cémentite, particulièrement dans les centaines de micromètres solidifiés aux premiers instants où la vitesse de refroidissement est la plus importante. Etant donnée la fragilité de cette phase, un traitement de recuit est nécessaire après la solidification pour obtenir la fonte dite ductile (matrice ferritique + nodules de graphite).

Dans ce paragraphe, nous décrirons qualitativement les microstructures des tuyaux bruts de coulée fabriqués par le procédé De Lavaud (DN90 BC et DN200 BC), puis les microstructures traitées thermiquement au laboratoire (DN90 TT et DN200 TT).

Avant attaque chimique, nous allons principalement caractériser l'évolution des nodules de graphite de la surface extérieure vers la surface intérieure pour les deux états thermiques différents mentionnés précédemment. L'attaque chimique au Nital nous permettra de montrer et analyser l'évolution de la croissance de l'eutectique métastable.

### 3.2.1.1 : Etat brut de coulée

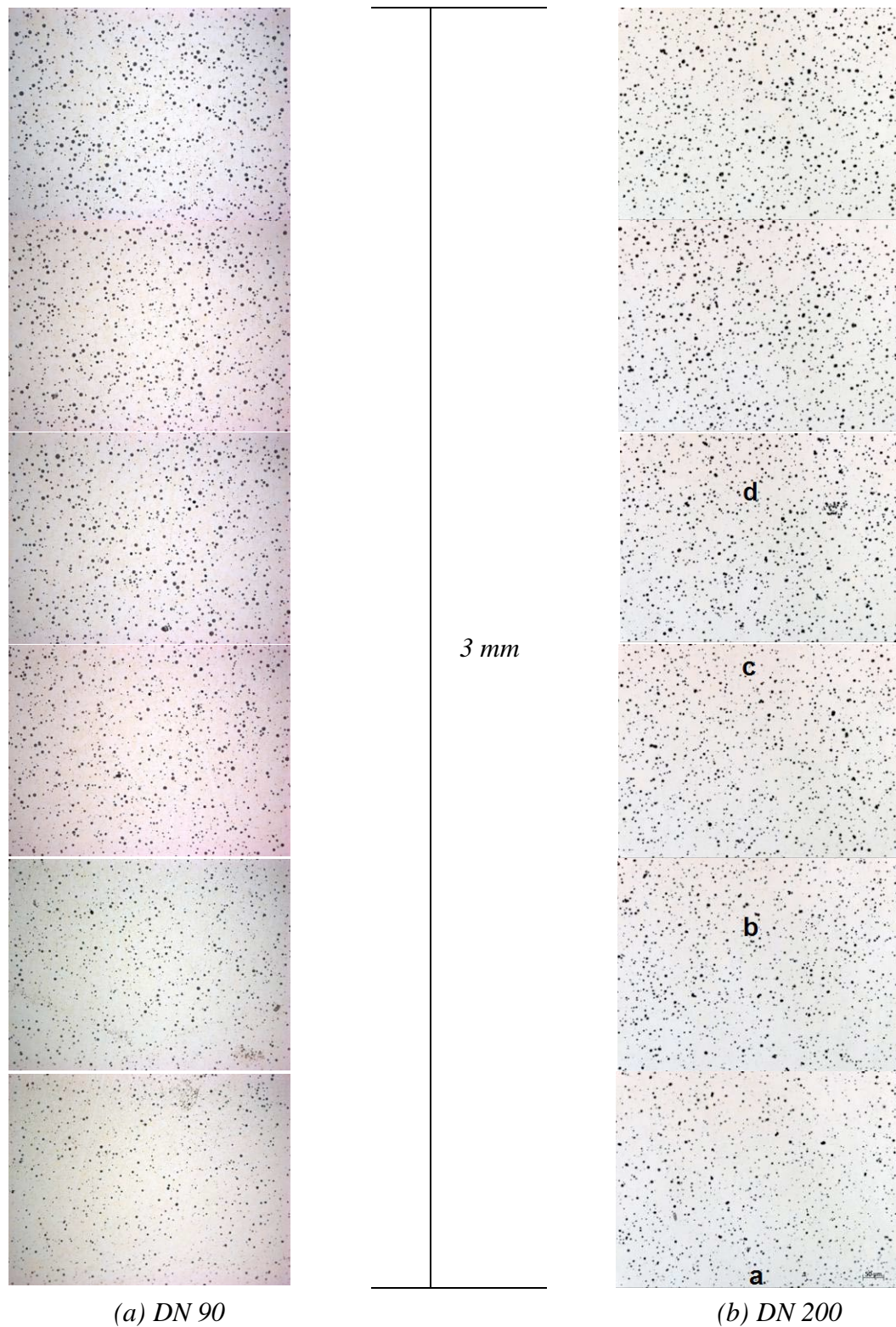
*La figure 3-2* représente une vue macroscopique des microstructures avant traitement de recuit (sans attaque chimique) de deux tuyaux (DN90 et DN200) fabriqués par le procédé De Lavaud. Les microstructures de ces deux tuyaux sont similaires.

La densité surfacique des nodules de graphite évolue peu selon l'épaisseur ; par contre la taille des nodules de graphite tend à augmenter en allant de la surface externe du tuyau vers la surface interne.

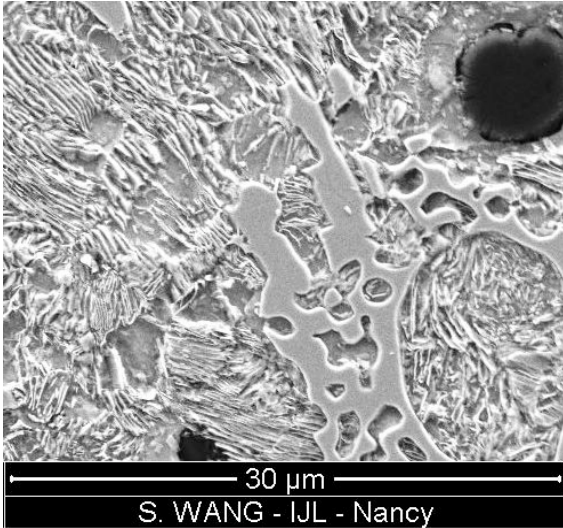
Ceci fait penser que les conditions de croissance des nodules de graphite sont probablement défavorables dans la peau des tuyaux. Plus les positions dans l'épaisseur sont proches des surfaces externes du tuyau, plus ce phénomène est évident. Pour avoir une idée préliminaire de la croissance des nodules de graphite, nous avons observé en microscopie électronique à balayage les microstructures du tuyau DN200 à partir de la surface extérieure. Les microstructures de quatre positions à différentes distances de la surface externe du tuyau DN200 sont présentées sur *la figure 3-3* : bord externe (*voir la figure 3-3 (a)*), 0,8 mm du bord externe (*voir la figure 3-3 (b)*), 1,4 mm du bord externe (*voir la figure 3-3 (c)*) et 1,8 mm du bord externe (*voir la figure 3-3 (d)*).

Au bord externe, la structure est composée de ferrite, cémentite et graphite. Après une première zone de 5 micromètres d'épaisseurs sans orientation particulière, la croissance de la cémentite apparaît régulière et orientée (de la surface extérieure vers l'intérieur). L'eutectique métastable lamellaire prédomine. Des nodules de graphite sont observés, entourés très rapidement par l'agrégat cémentite/ferrite. Avec un grandissement plus important, nous constatons deux types de croissance eutectique cémentitique métastable :

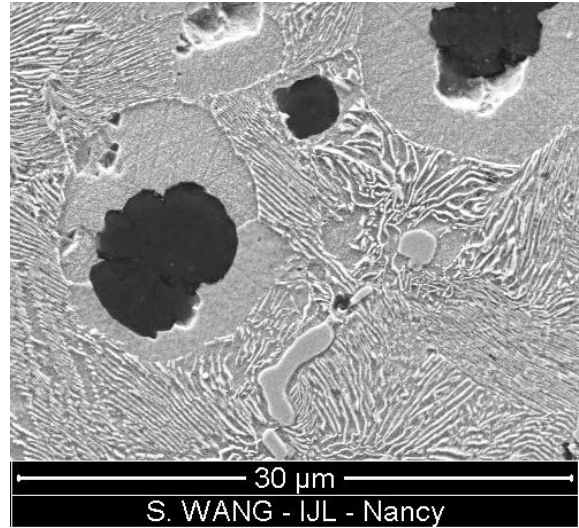
- Croissance en plaquettes de cémentite et d'austénite, la cémentite est la phase majoritaire ;
- Croissance en aiguille / lédéburitique : l'austénite forme une aiguille à l'intérieur de la phase cémentite et apparaît sous forme d'une section circulaire à l'intérieur de la cémentite (*voir la figure 3.3 (a)*).



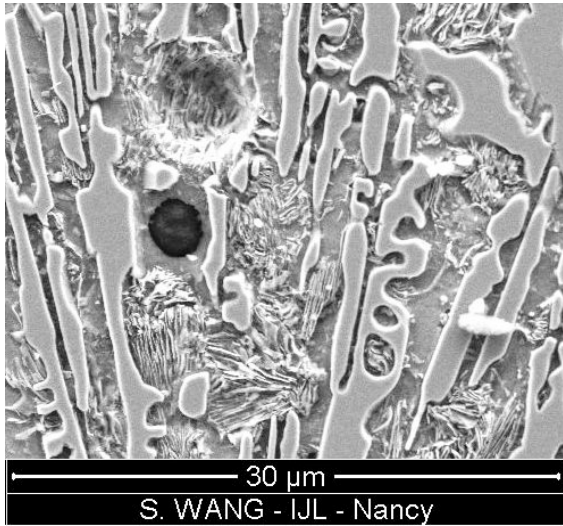
**Figure 3-2** : Vue globale des microstructures brutes de coulée (BC) des tuyaux fabriqués par le procédé De Lavaud, sur 3 mm d'épaisseur à partir de la surface externe du tuyau (en bas de l'image), sans attaque chimique



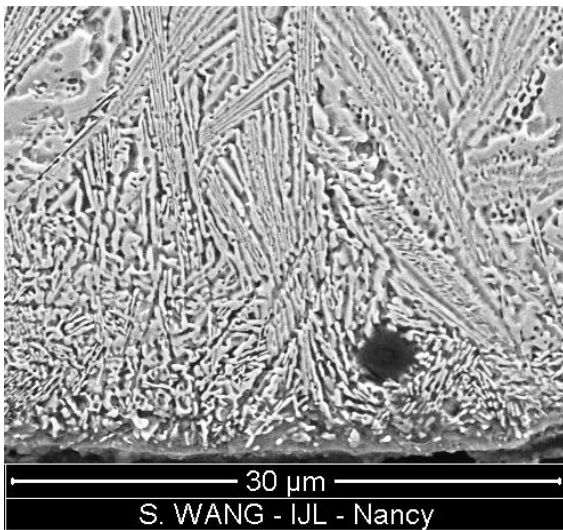
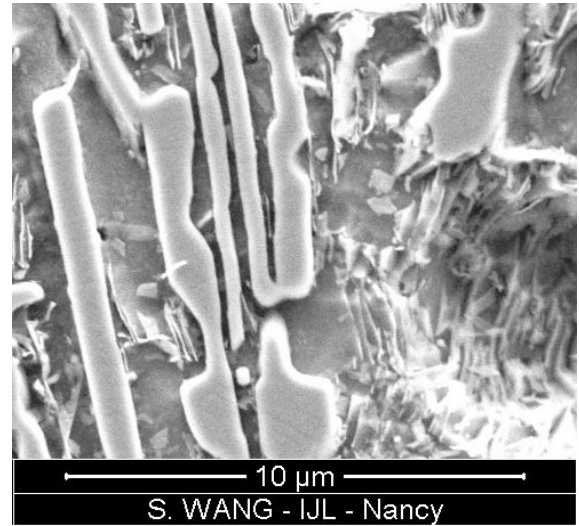
(c) A 1,4 mm du bord externe



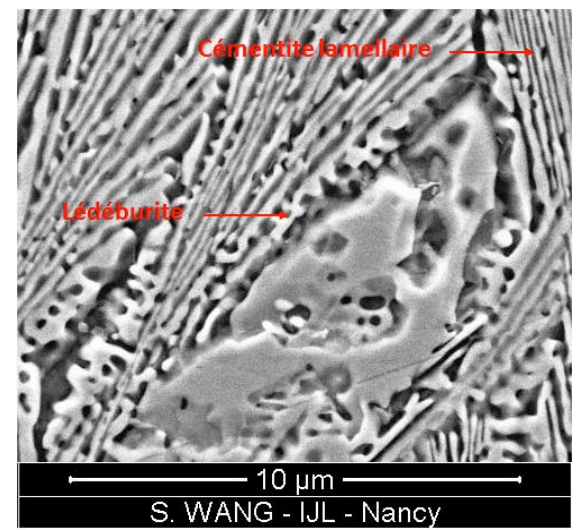
(d) A 1,8 mm du bord externe



(b) A 0,8 mm du bord externe



(a) Bord externe du tuyau



**Figure 3-3 :** Evolution des microstructures à partir de la surface extérieure du tuyau DN200 (attaqué au Nital 4,5%)



A 0,8 mm du bord externe, la distance entre les plaquettes de cémentite (distance interlamellaire) s'élargit considérablement. On observe la formation de perlite entre les plaquettes de cémentite. On observe également une croissance eutectique du type lédéburitique. Les nodules de graphite ne sont plus enrobés directement par la cémentite, mais par la perlite. Leur densité ne semble pas beaucoup évoluer, mais leur taille apparaît plus grande qu'en bord externe.

A 1,4 mm du bord externe, la « perlite » devient la structure majoritaire : on n'observe pratiquement plus de croissance de la cémentite en plaquette qui devient majoritairement de type lédéburitique. Les nodules de graphite dont la taille devient de plus en plus importante sont enrobés de perlite (*voir la figure 3.3 (c)*).

A 1,8 mm du bord externe, il reste un peu de croissance du type lédéburitique et la fraction surfacique de cémentite primaire diminue. La matrice devient principalement perlitique. Dans cette zone, les nodules de graphite sont enrobés soit par la perlite comme précédemment, mais aussi pour certains par une coquille de ferrite ce qui témoignerait de la compétition de croissance dans cette zone entre l'eutectoïde métastable austénite/cémentite/ferrite et l'eutectoïde stable austénite/graphite/ferrite.

Bien que la germination des nodules de graphite au cours du refroidissement du liquide se fasse selon le diagramme de phases avant l'apparition de l'eutectique métastable, il apparaît que la croissance de l'eutectique métastable (cémentite + austénite) est plus favorisée que celle des nodules de graphite dans la peau du tuyau. Au bord externe, la phase dominante est l'eutectique métastable. La croissance des nodules de graphite semble stoppée par la croissance de l'eutectique cémentitique.

La croissance de l'eutectique cémentitique est progressivement défavorisée de la surface extérieure du tuyau vers l'intérieur. De la surface extérieure vers la surface intérieure, la distance interlamellaire de la cémentite augmente progressivement. A 1,4 mm du bord externe, il n'existe plus de plaquettes régulières de cémentite : la croissance devient lédéburitique. A 1,8 mm du bord externe, la fraction de cémentite primaire devient pratiquement négligeable ; la densité et la fraction surfaciques de nodules de graphite augmentent : nous pouvons en déduire qu'à cette distance de la surface extérieure du tuyau, la solidification de l'eutectique stable est favorisée.

### **3.2.1.2 : Etat traité thermiquement**

*La figure 3-4* représente une vue macrographique des microstructures (sans attaque chimique) des deux tuyaux (DN90 et DN200) fabriqués par le procédé De Lavaud après le traitement de recuit fait au laboratoire. Après traitement thermique les microstructures de ces deux tuyaux sont composées de ferrite et de graphite avec une répartition homogène : la densité surfacique des nodules de graphite est macroscopiquement identique de la surface extérieure à la surface intérieure du tuyau.

La taille des nodules de graphite est visiblement plus grande après traitement thermique, particulièrement dans la partie proche de la surface extérieure.

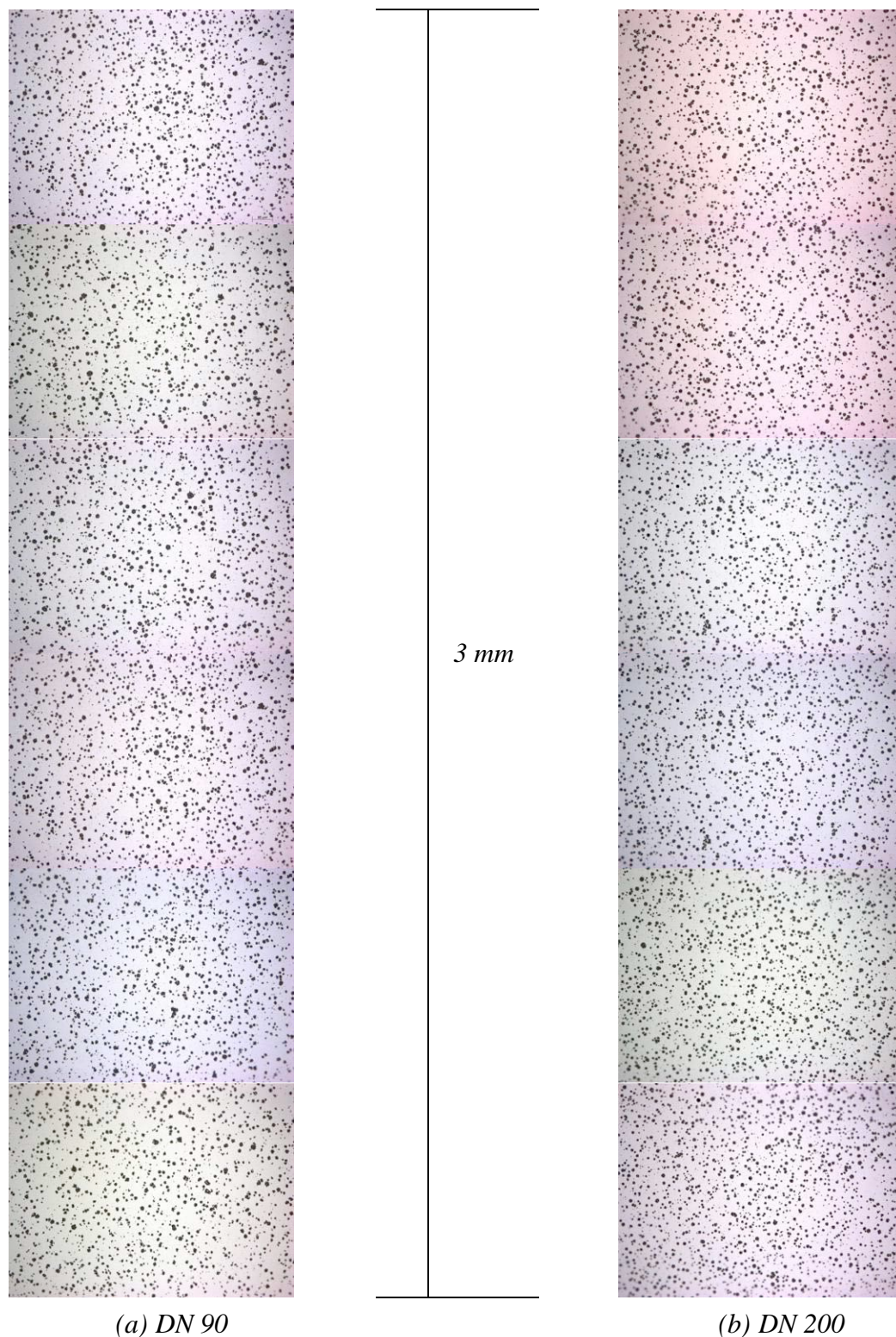
Nous détaillerons, dans la partie caractérisation quantitative des microstructures des tuyaux, l'évolution de la densité des nodules de graphite et de la fraction de graphite avant et après le traitement de recuit.

### **3.2.2 : Structures des tuyaux élaborés par le procédé Wet Spray**

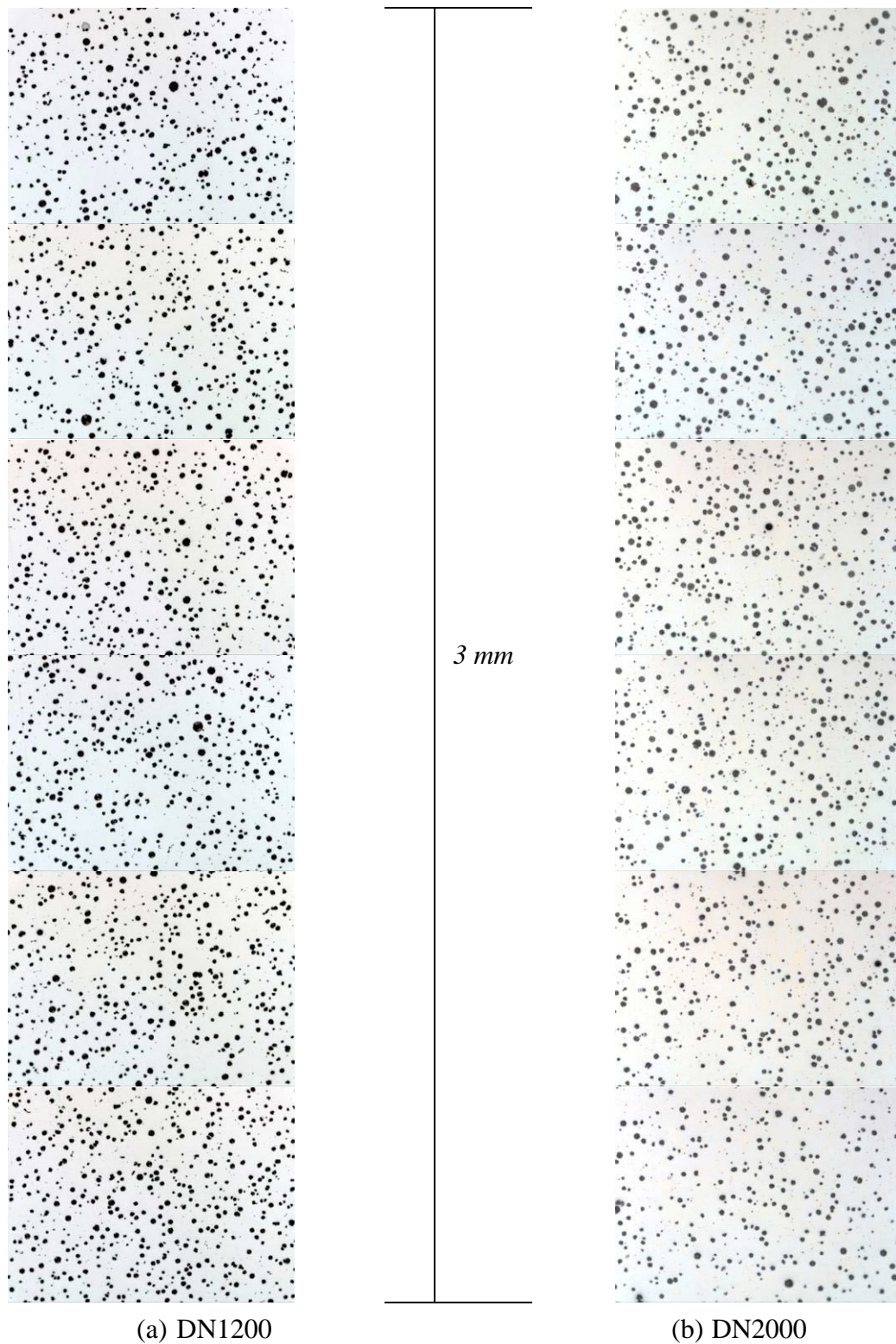
*La figure 3-5* présente une vue globale de la structure (sans attaque chimique) de deux tuyaux (DN1200 et DN2000) fabriqués par le procédé Wet Spray. Dans les deux cas, à l'état brut de coulée, les structures sont composées très majoritairement de graphite et de ferrite (un peu de cémentite perlitique est observée en peau de tuyau avec une fraction surfacique inférieure à 5% environ). Les structures de ces deux tuyaux sont similaires, le tuyau DN1200 apparaissant sans doute plus homogène dans toute l'épaisseur que ce soit pour la fraction ou la densité des nodules de graphite. A partir de la surface extérieure pour le tuyau DN2000, nous observons une légère augmentation de la fraction et de la densité des nodules de graphite.

### **3.3 : Analyses quantitatives des microstructures des tuyaux**

Pour compléter et préciser les observations qualitatives, deux séries d'analyses d'image quantitatives ont été faites avec le logiciel « Image J » (voir les détails de la technique de l'analyse d'image dans l'Annexe 1), respectivement pour le procédé De Lavaud et le procédé Wet Spray.



**Figure 3-4 :** *Vue globale des microstructures traitées thermiquement (TT) des tuyaux fabriqués par le procédé De Lavaud, de 0 à 3mm de hauteur à partir de la surface externe (en bas de l'image), sans attaque chimique*



*Figure 3-5 : Vue globale des microstructures des tuyaux fabriqués par le procédé Wet Spray, de 0 à 3mm de hauteur à partir de la surface externe (en bas de l'image), sans attaque chimique*

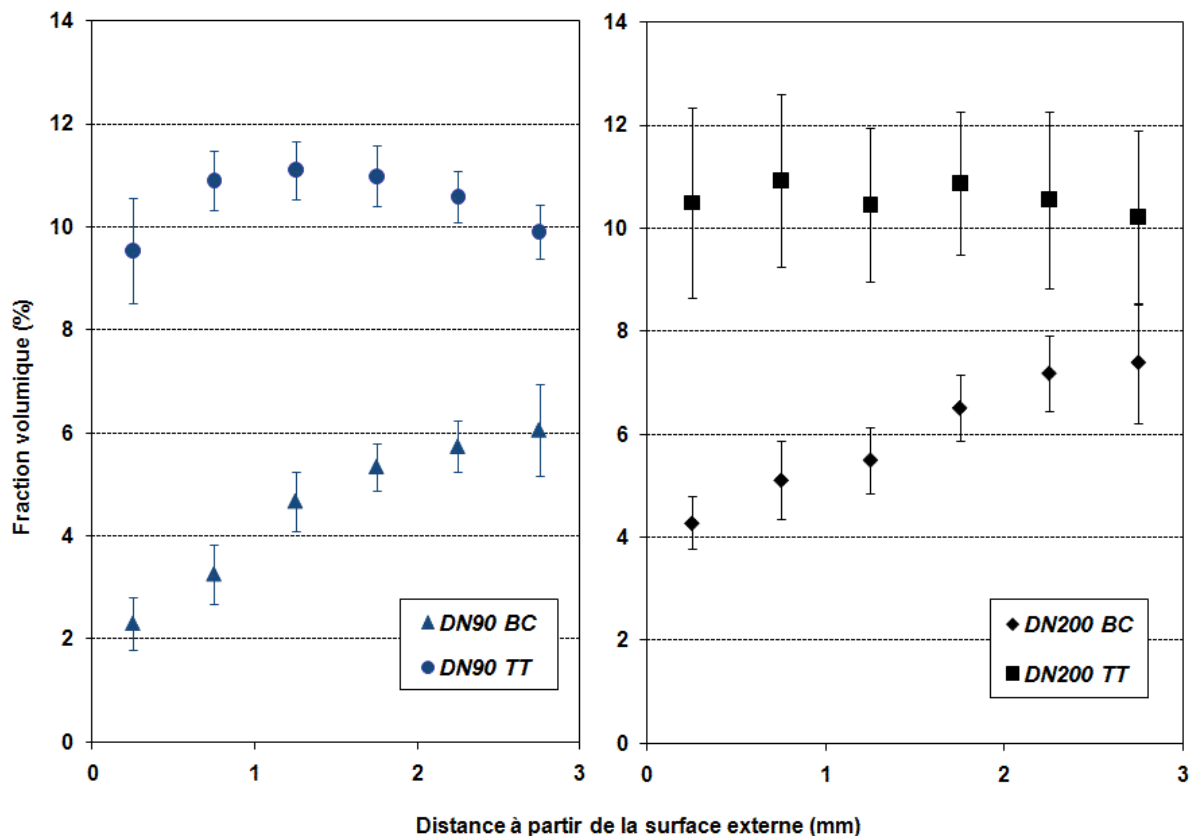
### 3.3.1 : Microstructures élaborées par le procédé De Lavaud

Chaque micrographie des *figures 3-2 et 3-4* a été analysée. Le champ d'analyse représente la surface totale de chacune des photos. Le diamètre minimal de particule considéré est de  $0,6 \mu\text{m}$ . Les analyses concernent :

- La fraction volumique de graphite (microstructures BC et TT) ;
- La densité surfacique des nodules de graphite (microstructures BC et TT) ;
- La distribution en taille des nodules (microstructures BC et TT) ;
- La distance interlamellaire (microstructure BC)

#### 3.3.1.1 : Fraction volumique de graphite

La *figure 3-6* représente les résultats de l'analyse d'image concernant la fraction volumique de graphite.



*Figure 3-6 : Fractions volumiques de graphite déterminées par analyse d'image*

Pour les échantillons bruts de coulée, les fractions volumiques de graphite évoluent avec la même tendance : une augmentation à partir de la surface extérieure du tuyau vers l'intérieur de 2% à 6% pour DN90 et de 4 à 7% pour DN200. Les fractions volumiques de graphite pour les deux échantillons traités thermiquement sont homogènes selon l'épaisseur et quasiment confondues pour les deux échantillons, aux alentours de 11%.

Si l'on suppose que tout le carbone apparaît sous forme de graphite et que la concentration de carbone est homogène dans l'épaisseur du tuyau alors pour une teneur nominale d'environ 3,8 % massique de C, la fraction volumique de graphite dans le tuyau à l'état d'équilibre le plus stable est de 11 à 12 %. Nous pouvons donc considérer que l'état traité thermiquement du tuyau est l'état d'équilibre le plus stable (ferrite + graphite sphéroïdal).

Le tuyau brut de coulée est dans un état moins stable : ferrite + cémentite + graphite sphéroïdal (*voir la figure 3-3*). L'écart entre l'état le plus stable et l'état métastable diminue de la surface extérieure du tuyau vers l'intérieur.

### **3.3.1.2 : Densité surfacique des nodules de graphite**

Les densités surfaciques des nodules de graphite illustrées dans *la figure 3-7* montrent qu'il y a plus de nodules de graphite dans les échantillons traités thermiquement que bruts de coulée.

Dans les tuyaux bruts de coulée, la densité surfacique des nodules près de la surface externe paraît moins importante que celle dans l'épaisseur. A contrario après traitement thermique, la densité surfacique des nodules de graphite diminue légèrement de la surface vers l'intérieur. Le nombre des nodules de graphite dans le tuyau DN200 est plus élevé que celui DN90, que ce soit à l'état brut de coulée ou après traitement thermique.

L'analyse des résultats montre que dans les tuyaux bruts de coulée, la taille d'une partie des nodules est très probablement de taille inférieure à 0,6  $\mu\text{m}$  et n'ont donc pas été pris en compte, ceci expliquant l'apparition des milliers de nodules après le traitement thermique que nous pouvons constater sur *la figure 3-7*.

La germination de ces petits nodules se fait dans le métal liquide lorsque la température de ce dernier atteint le liquidus graphitique mais leur croissance a été figée par la croissance rapide des phases métastables riches en C. La diminution de la température dans la peau est trop rapide pour que les nodules de graphite aient le temps de croître librement. Ils ont alors la possibilité de croître plus tard, à l'état solide, au cours du traitement thermique, la

décomposition de la phase métastable riche en C fournissant le carbone nécessaire à leur croissance.

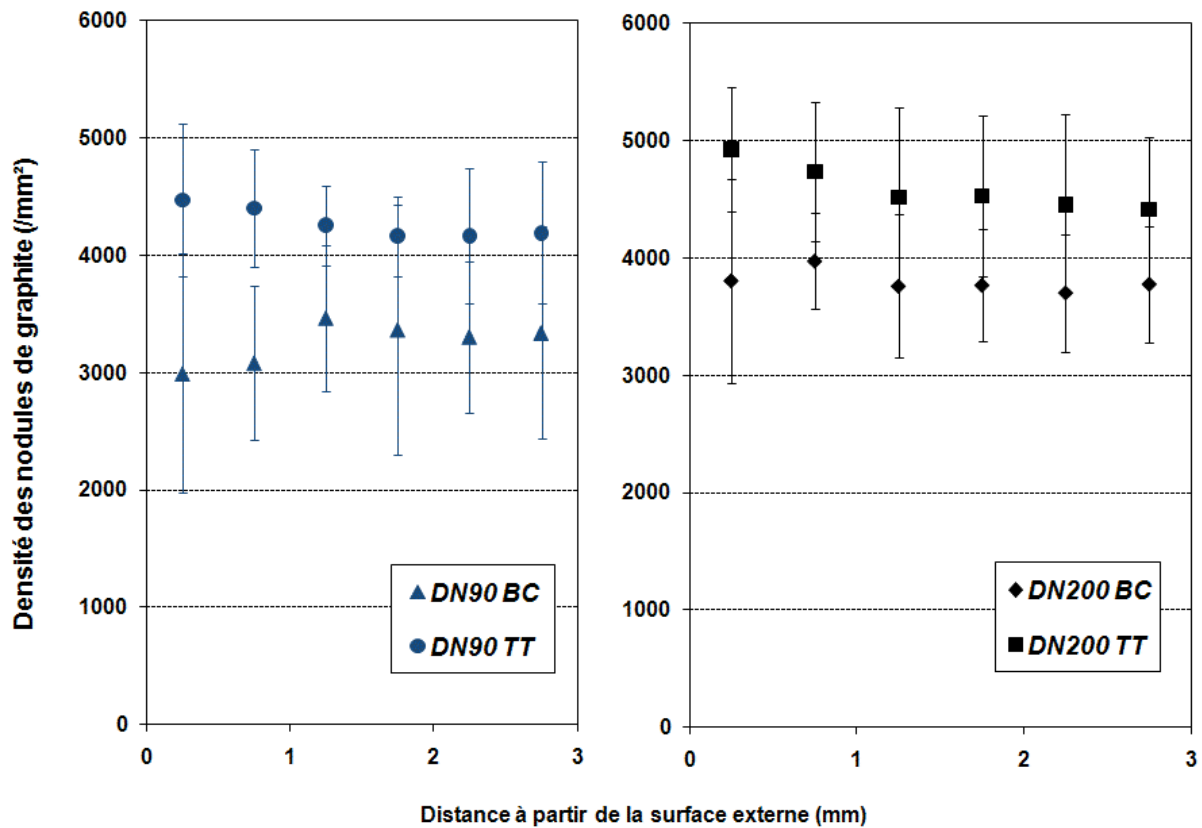


Figure 3-7 : Densités surfaciques des nodules de graphite mesurées avec « Image J »

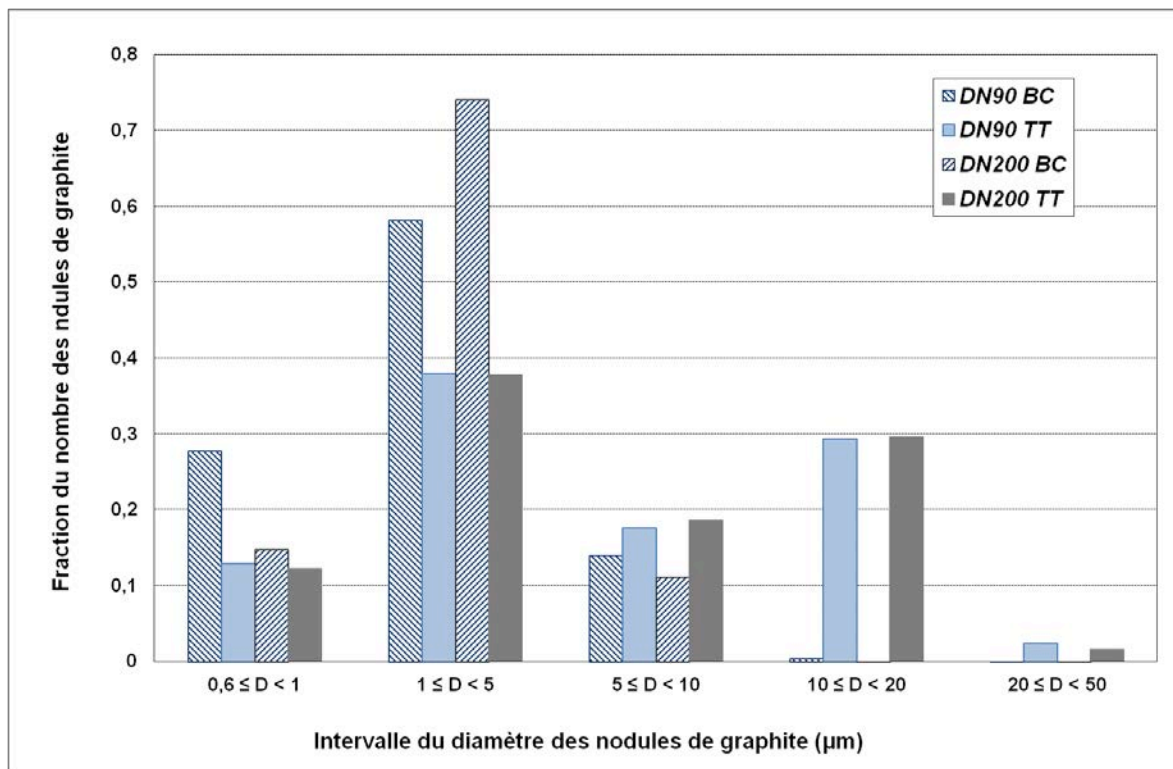
### 3.3.1.3 : Distribution en taille des nodules de graphite

La figure 3-8 illustre les résultats des analyses concernant la distribution en taille des nodules de graphite dans les premiers 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur solidifiée. Le diamètre des nodules minimal pris en compte est 0,6  $\mu\text{m}$ . Les analyses sont faites pour les deux tuyaux (DN90 et DN200) et les deux états (brut de coulée et traité thermiquement).

Dans l'état brut de coulée (BC), presque 100 % des nodules de graphite ont leur diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , la plupart étant compris dans l'intervalle  $1 \leq D < 5 \mu\text{m}$  (75 % pour le tuyau DN200 et 60 % pour le tuyau DN90).

Ceci est en accord avec les résultats des analyses de fraction volumique de graphite et de densité surfacique des nodules de graphite : la fraction volumique de graphite dans le tuyau DN90 est deux fois plus faible que celle du tuyau DN200, bien que la densité surfacique des

nodules de graphite de DN90 n'est que de 25 % inférieure à celle de DN200, mais concentré dans les plus petits diamètres.



**Figure 3-8 :** Distribution en taille des nodules de graphite dans les premiers 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur solidifiée ( $D \geq 0,6 \mu\text{m}$ )

Après le traitement thermique (TT), la taille des nodules se disperse dans toutes les classes, de 0,6  $\mu\text{m}$  jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ , avec plus de 95 % inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . Les distributions pour les deux tuyaux sont similaires. Comparant la figure 3-2 et la figure 3-4, nous pouvons constater, qu'après le traitement thermique, les microstructures des deux tuyaux de différents diamètres montrent les mêmes caractéristiques dans les premières centaines de micromètres de l'épaisseur.

### 3.3.1.4 : Distance interlamellaire

Nous avons vu que la solidification volumique dans « la peau » du tuyau élaboré par le procédé De Lavaud se fait selon le mode eutectique métastable (voir la figure 3-3). Cette solidification est « unidirectionnelle », de la surface extérieure du tuyau vers l'intérieur. Elle est réalisée dès les premiers instants par la croissance de l'eutectique métastable (cémentite + austénite) sous forme lamellaire. Si l'on suppose que la solidification eutectique métastable



puisse être comparée aux résultats connus en régime permanent, la relation entre vitesse de solidification et taille de microstructure (distance interlamellaire) est donnée par l'équation (2.22). La mesure de la distance interlamellaire nous donnera ainsi une idée approximative des conditions thermiques locales dans la « peau ».

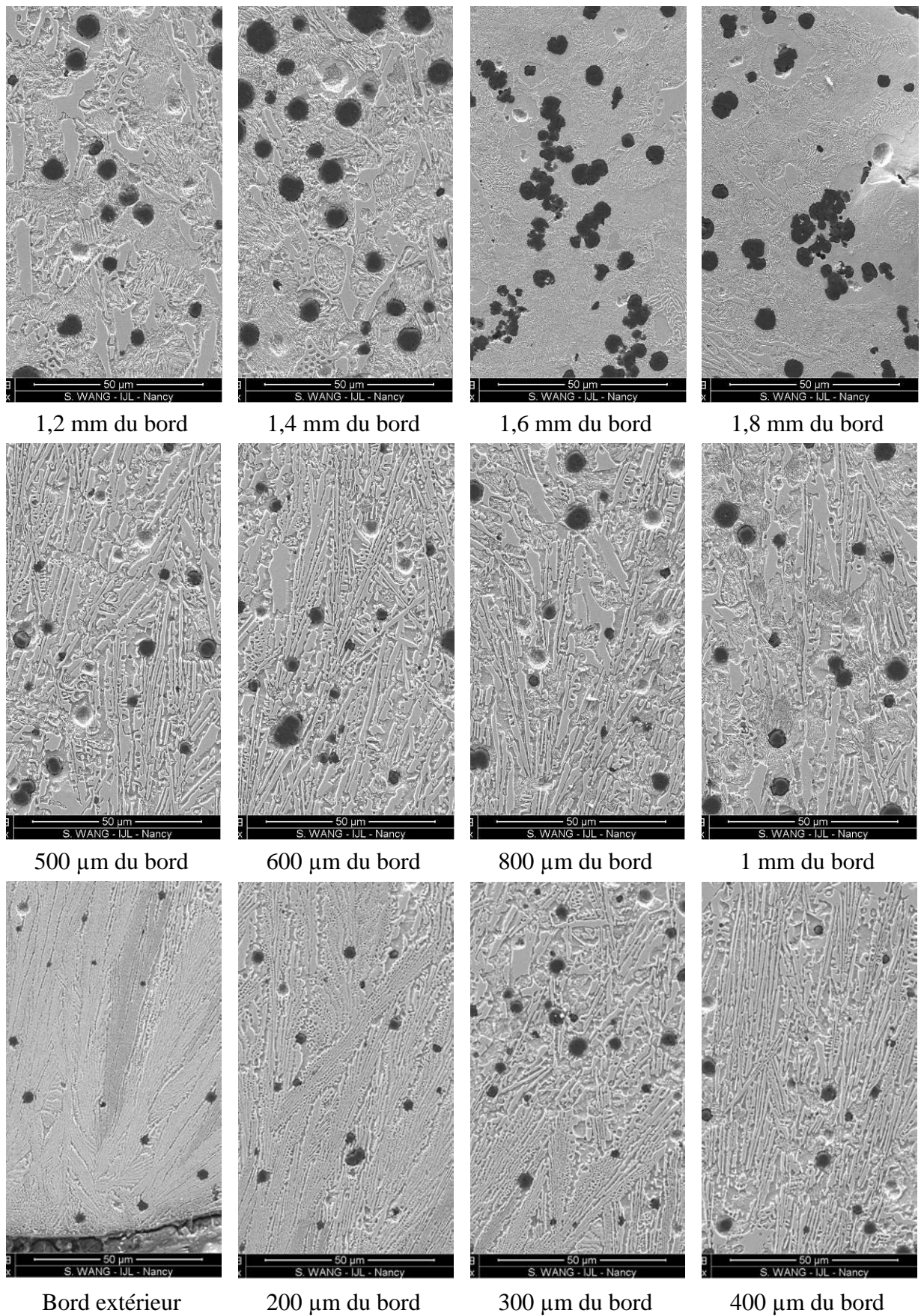
La figure 3-9 illustre l'évolution des microstructures du tuyau DN200 de la surface extérieure vers la surface intérieure. A 1,2 mm de la surface extérieure, les lamelles cémentitiques « régulières » ont quasiment disparu. Au-delà, les mesures de la distance « interlamellaire » n'ont plus de sens. Par conséquent, les mesures ont été faites respectivement pour 10 µm, 100 µm, 200 µm, 300 µm, 400 µm, 500 µm, 600 µm, 700 µm, 800 µm et 900 µm de la surface extérieure.

Les résultats sont présentés dans la figure 3-10. La distance interlamellaire de la cémentite augmente progressivement de la surface extérieure vers l'intérieur : avec une taille moyenne de 0,2 µm à une distance de 10 µm de la surface extérieure à 1,8 µm pour une distance de 0,9 mm de la surface extérieure. Au cours du premier millimètre solidifié, la distance interlamellaire de la cémentite augmente d'un facteur 10 avec une augmentation rapide au cours des 400 premiers micromètres solidifiés, plus lente ensuite.

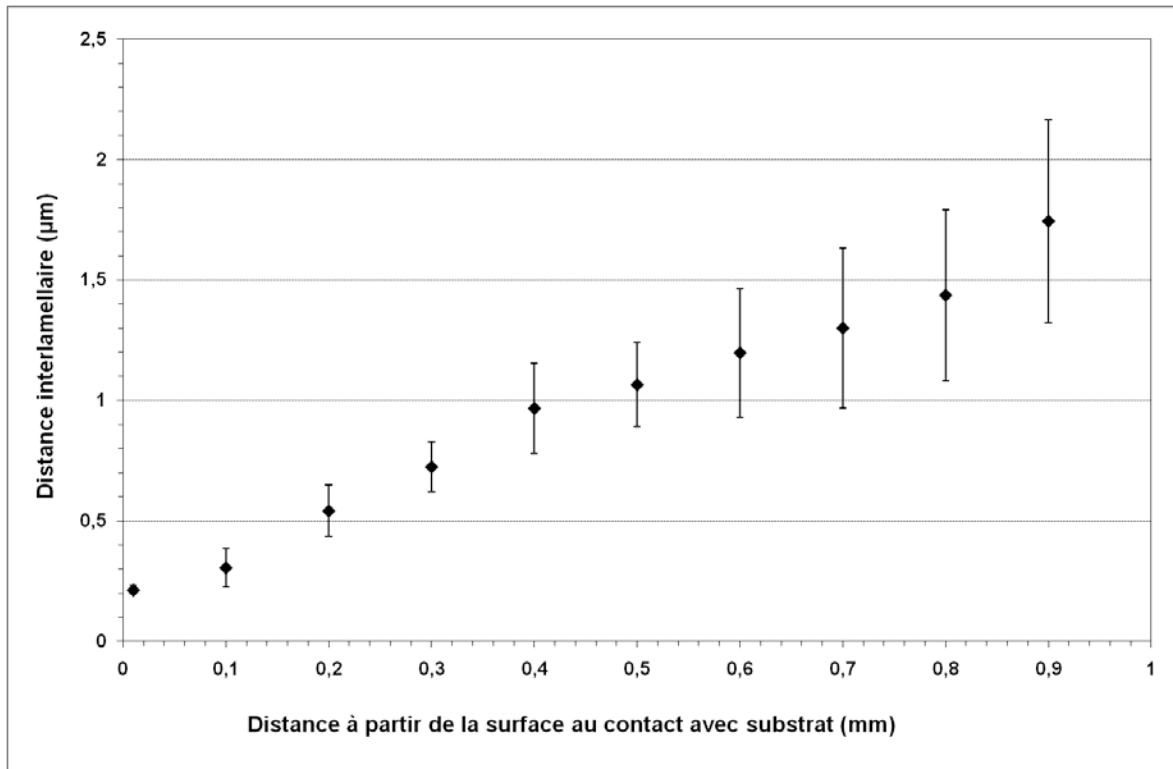
Selon l'équation (2.22), la relation entre la vitesse de solidification et la distance interlamellaire est :

$$v_s \propto \frac{1}{d_L^2} \quad (2.22\text{trans})$$

L'augmentation de 10 fois de la distance interlamellaire correspond à une diminution d'un facteur 100 de la vitesse de solidification, dans les 500 premiers microns.



**Figure 3-9 :** Microstructures à l'état brut de coulée (BC) du tuyau DN200 fabriqué par le procédé De Lavaud, après attaque Nital



*Figure 3-10 : Distance interlamellaire du DN200 BC*

### 3.3.2 : Microstructures des tuyaux obtenues par le procédé Wet Spray

La couche de réfractaire déposée dans le procédé Wet Spray sur la surface intérieure de la coquille ralentit considérablement la vitesse de refroidissement du tuyau. La probabilité d'apparition de la cémentite est ainsi pratiquement réduite à zéro. De plus, le refroidissement lent après la coulée centrifuge conduit à la décomposition de l'austénite au refroidissement majoritairement selon l'eutectoïde stable graphite plus ferrite. Dans ce cas, l'état brut de coulée est également l'état final, et aucun traitement thermique supplémentaire n'est nécessaire. Dans le cas idéal, les tuyaux sont en fonte ductile, dont l'état serait considéré comme état d'équilibre le plus stable.

Dans les paragraphes suivants, nous allons caractériser deux tuyaux fabriqués par le procédé Wet Spray - DN1200 et DN2000 en termes de :

- fraction volumique de graphite ;
- densité surfacique des nodules de graphite ;
- distribution de la taille des nodules de graphite.

### 3.3.2.1 : Fraction volumique de graphite

La figure 3-11 illustre les résultats d'analyse d'image concernant la fraction volumique de graphite dans les tuyaux DN1200 et DN2000. Nous constatons que la fraction volumique de graphite dans le tuyau DN1200 est plus homogène que dans le tuyau DN2000.

La fraction volumique de graphite dans le DN1200 est aux alentours de 11 %, de la surface extérieure vers l'intérieur. Celle dans le DN2000 augmente de ~ 7 % à la surface extérieure et atteint la valeur du DN1200 deux millimètres plus loin dans l'épaisseur. Ceci indique que l'état brut de solidification de « la peau » du tuyau DN2000 est moins stable que celui du DN1200. Ce fait s'accorde avec les observations du paragraphe suivant concernant la densité de nodules.

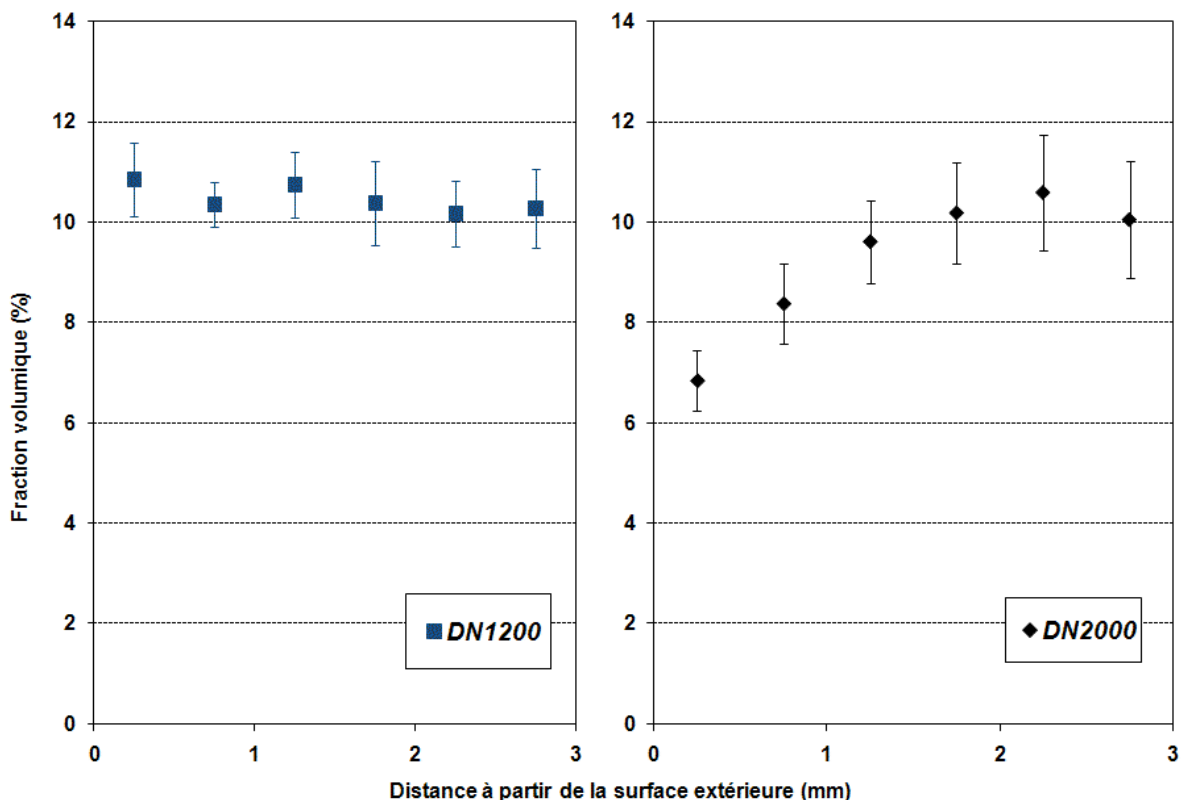


Figure 3-11 : Fractions volumiques mesurées de graphite

Ce phénomène met en avant l'influence de la couche réfractaire sur la cinétique du refroidissement. Cette couche déposée sur la surface intérieure de la coquille, ralentit considérablement la vitesse de refroidissement du tuyau. Alors que l'épaisseur importante du tuyau DN2000 devrait conduire à une cinétique de refroidissement plus lente que pour le

tuyau DN 1200, on observe que cet effet est ici du second ordre au regard de la qualité de la couche isolante qui n'est pas toujours assurée.

### 3.3.2.2 : Densité surfacique des nodules de graphite

La figure 3-12 illustre les résultats d'analyse d'image concernant la densité surfacique des nodules de graphite dans les tuyaux DN1200 et DN2000. Qualitativement, nous constatons les mêmes caractères dans ces résultats que ceux concernant la fraction volumique de graphite :

- la densité surfacique des nodules de graphite dans l'épaisseur de tuyau DN1200 est homogène ;
- une augmentation de la densité surfacique des nodules de graphite de la surface extérieure vers l'intérieur pour le tuyau DN2000.

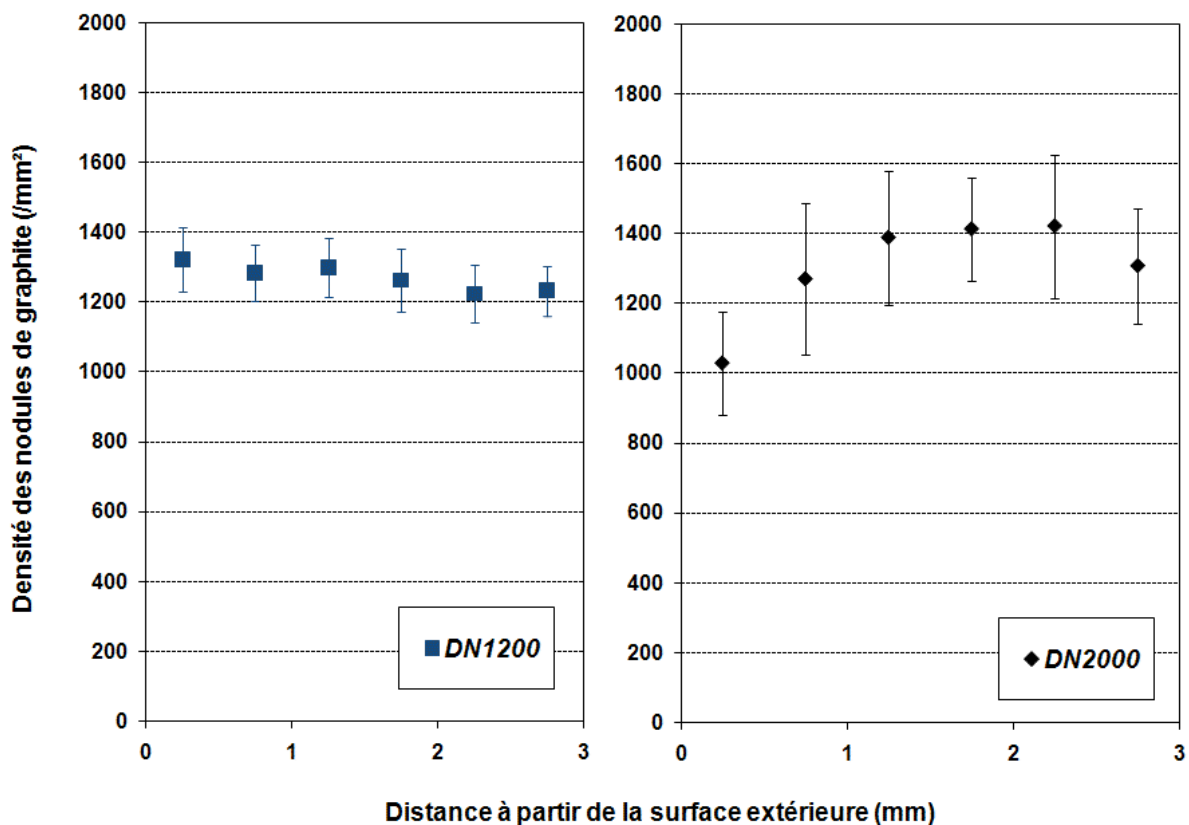


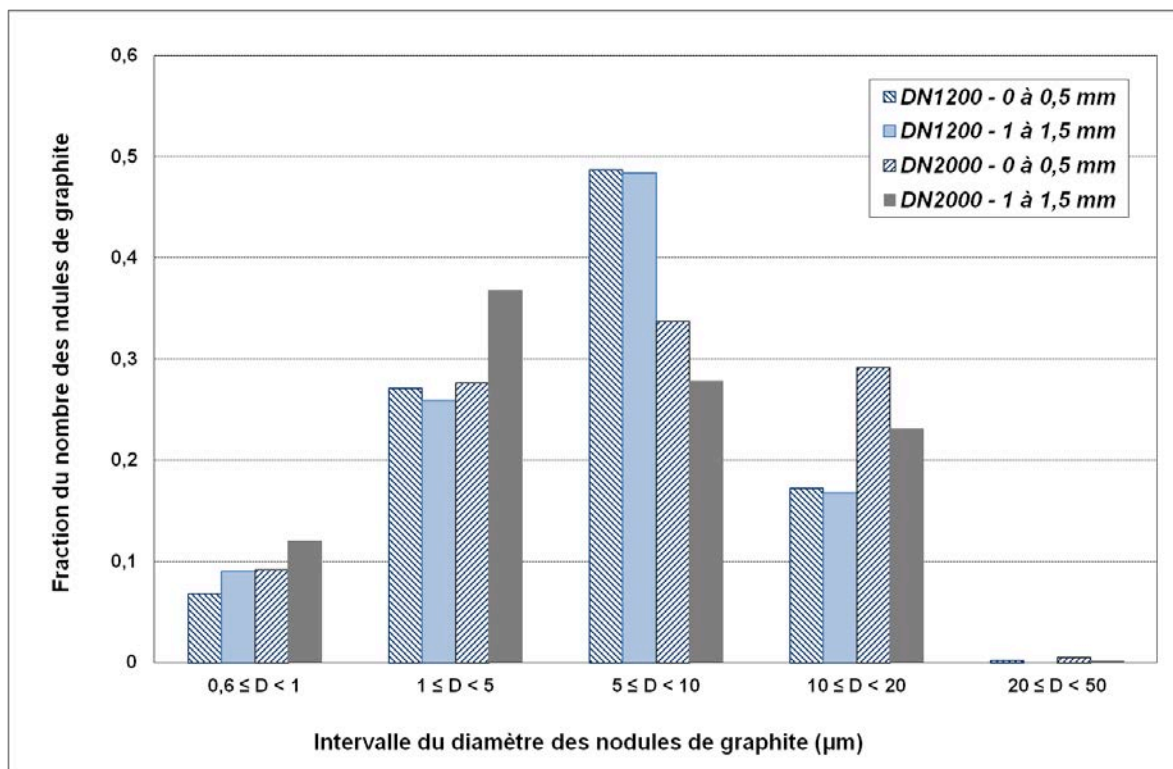
Figure 3-12 : Densités surfaciques des nodules de graphite mesurées avec « Image J »

Quantitativement, le plus grand écart (~ 28 % en considérant les moyennes) entre les densités surfaciques des nodules de graphite des deux tuyaux est moins élevé que celui entre

les fractions volumiques de graphite (~ 36 % en considérant les moyennes). Au bout de 1,5 mm, les moyennes des deux tuyaux se rejoignent, plus rapidement que les fractions volumiques (au bout de 2 mm). Pour expliquer cela l'analyse de la distribution en taille des nodules de graphite est nécessaire.

### 3.3.2.3 : Distribution en taille des nodules de graphite

La figure 3-13 illustre les résultats concernant la distribution de la taille des nodules de graphite des tuyaux DN1200 et DN2000, respectivement pour la première plage analysée (de 0 à 0,5 mm) et la troisième plage analysée de 1 à 1,5 mm à partir de la surface extérieure.



**Figure 3-13 :** Résultats des analyses concernant la distribution en taille des nodules de graphite ( $D \geq 0,6 \mu\text{m}$ )

Pour le tuyau DN1200, la distribution de la taille des nodules de graphite est similaire pour les deux plages analysées ce qui explique l'homogénéité de la fraction volumique vis-à-vis de la densité surfacique des nodules de graphite. Ce n'est pas le cas pour le tuyau de DN2000.

Pour le tuyau DN2000 : 49 % des nodules de graphite ont leur diamètre strictement inférieur à 5 μm dans la troisième plage analysée contre 37% dans la première plage. Les

nodules de graphite « apparaissant » progressivement dans l'épaisseur amènent la densité surfacique des nodules à rejoindre celle du tuyau DN1200 à 1,5 mm de la surface extérieure. Cependant, compte tenu de leur petite taille, la fraction volumique de graphite du DN2000 ne rejoint celle du DN 1200 que vers 2 mm de la surface externe.

« L'apparition » progressive de ces petits nodules de graphite dans l'épaisseur montre que le tuyau DN2000 n'est pas dans l'état d'équilibre le plus stable. Il existe une gamme très fine de nodules de graphite qui n'a pas pu être prise en compte à cause de la limite de taille détectable avec l'analyse d'image, surtout près de la surface extérieure. Cette gamme de nodules diminue progressivement selon l'épaisseur. On peut supposer que plus on s'éloigne de la surface extérieure, plus la cinétique de la solidification des phases métastables est lente, plus les nodules de graphites ont le temps de croître, jusqu'à ce que leur taille dépasse la limite de détection de nos observations.

### **3.4 : Discussions et proposition d'un modèle physique de la solidification**

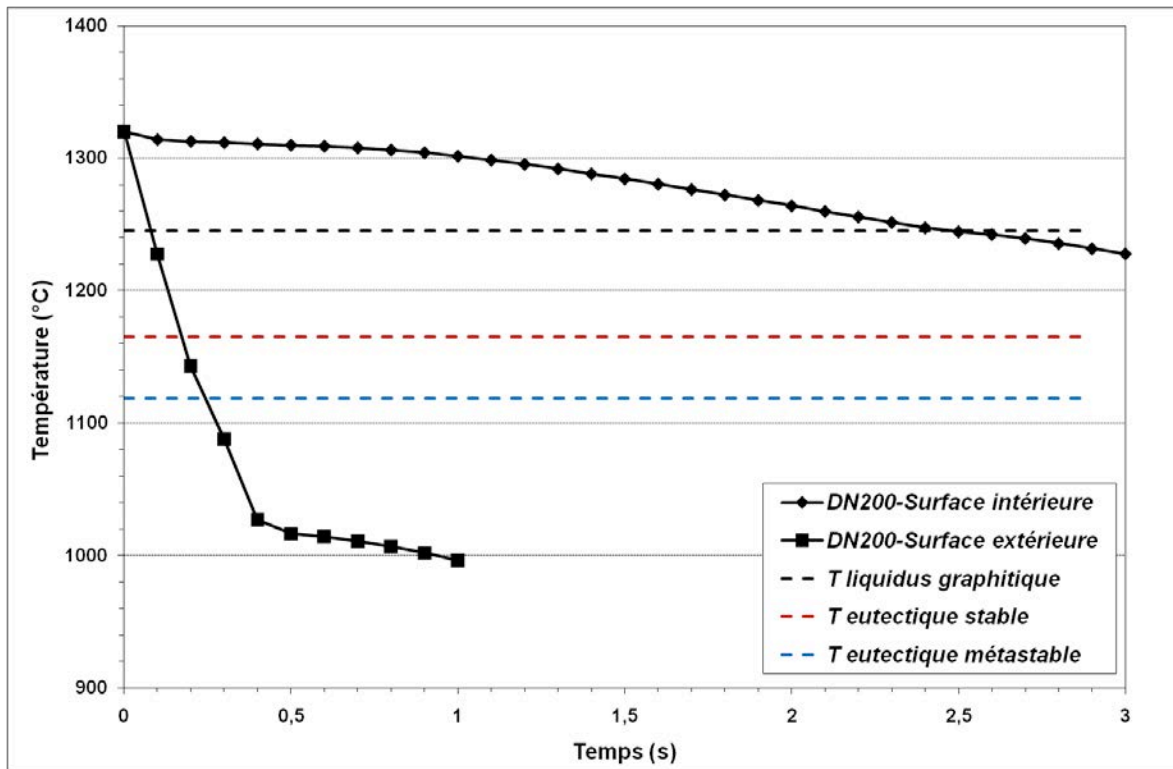
*Sur la figure 3-14* sont superposées les courbes de refroidissement calculées du tuyau DN200 et les températures d'équilibre calculées selon la composition chimique du tuyau et les équations (2.2), (2.3s) et (2.3m).

Nous pouvons constater que la température à la surface extérieure du tuyau descend rapidement en dessous de la température d'eutectique métastable alors que la surface intérieure est toujours à l'état liquide. En comparaison avec l'évolution de la fraction volumique du graphite de la surface externe vers la surface interne, les microstructures s'accordent bien avec la thermique de la solidification.

La microstructure finale du tuyau centrifugé en fonte ductile est : matrice ferritique + graphite sphéroïdal, soit l'état d'équilibre le plus stable d'un alliage ternaire Fe-C-Si. Deux procédés de fabrication sont utilisés pour arriver à cette fin.

Dans le procédé De Lavaud, un traitement de recuit est imposé après la coulée centrifuge. Il sert à décomposer les phases métastables (cémentite + perlite) formées au cours de la coulée.

Dans le procédé Wet Spray, une couche réfractaire est déposée à la surface intérieure de la coquille. Elle sert à empêcher la formation des phases (principalement la cémentite) métastables au cours de la coulée.



**Figure 3-14 :** Superposition des courbes température-temps pour le tuyau DN200 et des températures d'équilibres (procédé De Lavaud)

Le point faible de ces deux procédés vient d'une même origine : la cinétique de la solidification n'est pas homogène dans l'épaisseur du tuyau. De la surface intérieure à la surface extérieure, elle augmente exponentiellement. L'hétérogénéité de la cinétique de solidification est la raison pour laquelle deux procédés sont efficaces dans « l'épaisseur » du tuyau, mais pas complètement dans « la peau ».

Les phénomènes soutenant cette hypothèse sont :

- la fraction volumique de graphite beaucoup plus faible dans « la peau » du tuyau brut de coulée ;
- la densité des nodules de graphite probablement homogène dans l'épaisseur, mais avec une importante portion de nodules très fins dans la peau du tuyau brut de coulée ;
- la distance interlamellaire de la cémentite (formée dans la peau du tuyau brut de coulée) augmentant de la surface extérieure vers l'intérieur.

Le premier phénomène indique l'existence des phases métastables (principalement la cémentite) riches en C dans « la peau » du tuyau. La mesure de la distance interlamellaire de la cémentite nous a donné une estimation de sa vitesse de solidification : elle décroît exponentiellement dans le premier millimètre solidifié. Le deuxième phénomène et le troisième phénomène prouvent que les germes de nodules de graphite ont effectivement plus



de temps pour croître dans « l'épaisseur » puisque la vitesse de solidification de la cémentite ralentit.

Fondée sur les études des microstructures du tuyau centrifugé, notre proposition concernant un modèle physique de solidification de « la peau » du tuyau brut de coulée peut être explicitée comme suit :

*Admettant que toute la chaleur dégagée au cours de la solidification est extraite par la coquille refroidissante, la solidification commence donc à partir de la surface au contact avec la coquille. La solidification de « la peau » du tuyau se fait sous fort gradient de température et une compétition entre la croissance de l'eutectique métastable (cémentite) et la germination ainsi que la croissance de l'eutectique stable (graphite) existe dès tout début de la solidification.*

*Au cours du temps et dans la direction de l'intérieur du tuyau, la cinétique de la solidification diminue, ce qui freine la croissance de la cémentite et favorise la croissance des nodules de graphite.*

Pour reproduire les conditions thermiques locales de la solidification de « la peau » du tuyau centrifuge et comprendre davantage le mécanisme de la formation des microstructures de « la peau », nous avons besoin d'une technique qui puisse :

- reproduire les conditions thermiques locales dans « la peau » lors de la coulée centrifuge ;
- reproduire les microstructures de type graphite sphéroïdal ;
- donner les informations thermiques aux premiers instants de la solidification dans les premières centaines des micromètres solidifiés.

La technique « chute de goutte » a été choisie pour accomplir les tâches mentionnées ci-dessus. Dans le chapitre suivant, cette technique sera présentée en détail, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus. Un modèle physique de la solidification d'une fonte (GS) liquide projetée sur une paroi refroidissante, sera établi.

## Chapitre 4

### Expérience de « chute de goutte »

## Chapitre 4 : Expérience de « chute de goutte »

### Objectifs

- Présenter la technique de « chute de goutte », l'adaptation de cette technique pour l'élaboration des microstructures à graphite sphéroïdal.
- Etablir les caractéristiques des microstructures des échantillons de « chute de goutte », en particulier concernant les premières centaines de micromètres solidifiés.
- Connaître la thermique des premiers moments de la solidification associées à la projection d'un métal liquide sur une paroi froide.
- Etablir les relations entre microstructure et thermique de la solidification pour ces premiers moments.
- Etablir un modèle physique de la solidification de « la peau » d'une pièce coulée.

La méthode de « chute de goutte » permet l'étude des premiers instants de la solidification d'un alliage coulé sur un substrat métallique refroidissant. Le contact direct entre l'alliage coulé et le substrat refroidissant assure une solidification rapide et orientée. Cette technique a été utilisée pour étudier la solidification initiale lors de la coulée continue en bande mince de l'acier. Les résultats des études antérieures [LADEUILLE 2001] [MIZUKAMI 1993] et de l'étude bibliographique (chapitre 2) montrent que les conditions thermiques locales de la solidification obtenues par cette technique sont similaires à celles de la configuration de « la peau » du tuyau brut de coulée :

- La vitesse de solidification est de l'ordre de quelques millimètres par seconde ;
- Le gradient de température est de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  K/m.

Au-delà des conditions thermiques comparables, une similitude entre la coulée centrifuge et la « chute de goutte » peut être attendue : la coulée centrifuge est une solidification rapide, orientée et sous pression, conditions reproduites par la pression d'impact de la goutte métallique sur le substrat. Par conséquent, il est probable que ce dispositif permette d'imiter des conditions de solidification de la centrifugation.

Dans ce chapitre, la technique de « chute de goutte » sera décrite en détail dans le premier paragraphe. Ensuite, nous détaillerons l'élaboration des échantillons utilisés pour l'expérience. Cette élaboration spéciale doit permettre de garantir l'obtention de microstructures de type GS après la refusion des échantillons. Les microstructures obtenues avec les essais sont ensuite analysées qualitativement et quantitativement et les informations

liées aux mesures thermiques seront détaillées. Nous établirons alors la relation entre les microstructures et la thermique de la solidification des premiers moments lorsqu'un métal liquide est projeté sur une paroi froide. Enfin un modèle physique de la solidification de « la peau » d'une pièce coulée sera présenté basé sur les observations et mesures précédentes.

#### 4.1 : Description de la technique de « chute de goutte »

Le dispositif expérimental de « chute de goutte » a été développé pour permettre de déterminer les conditions de solidification et d'extraction thermique lors des premiers dixièmes de secondes consécutifs au contact entre le métal liquide et la lingotière. Cela est rendu possible par l'adjonction à cette technique d'une photodiode à fréquence d'acquisition pouvant atteindre 2,5 kHz mesurant l'évolution de la luminance de la peau de la goutte aux premiers instants de sa solidification.

##### 4.1.1 : Description du dispositif

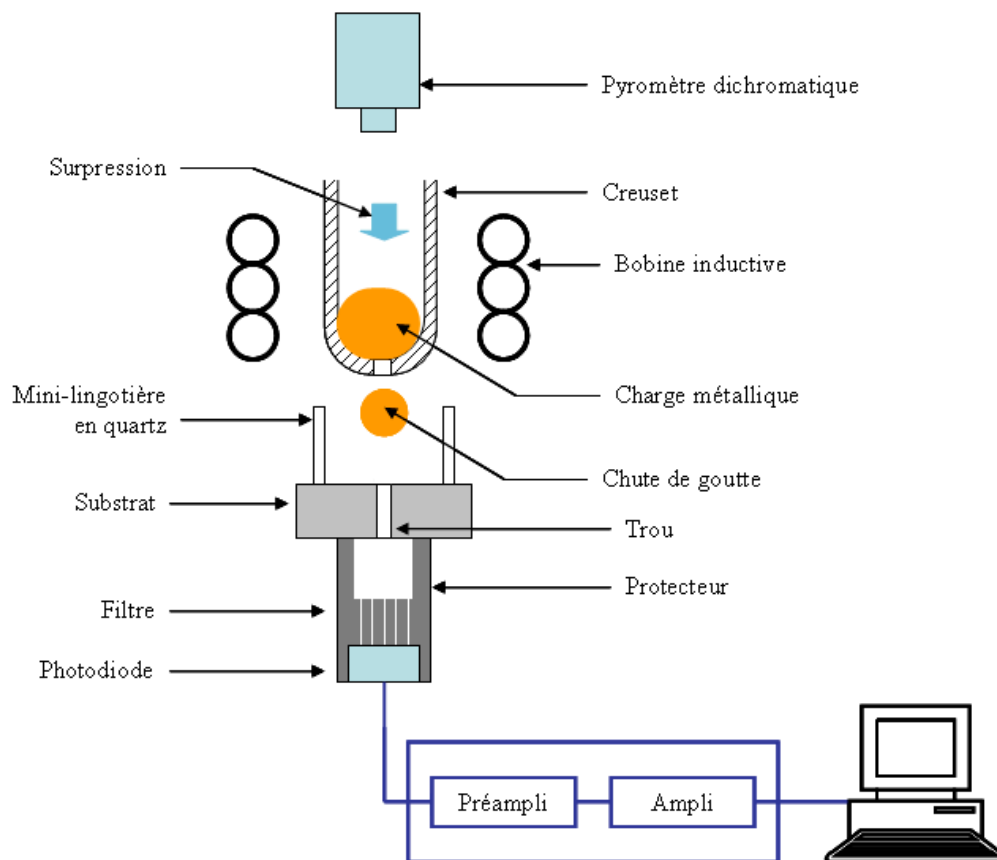


Figure 4-1 : Dispositif de « chute de goutte »

La figure 4-1 illustre le dispositif de « chute de goutte ». La charge de l'ordre de quelques grammes est portée à fusion par induction dans un creuset de silice. La température du bain métallique est contrôlée à l'aide d'un pyromètre dichromatique visant la partie supérieure du liquide. Au fond du creuset, un orifice de diamètre d'environ 2 mm permet l'éjection de l'alliage fondu lorsqu'une surpression est appliquée dans le creuset. L'alliage liquide tombe alors sur le substrat métallique et se solidifie rapidement à son contact. La distance entre le fond du creuset et le substrat est d'environ 30 mm.

La mesure de la cinétique de refroidissement du lingotin est réalisée par la photodiode placée au-dessous du substrat. Pour cela ce dernier est percé d'un orifice d'un diamètre d'environ 0,3 mm permettant l'illumination de la photodiode par la surface en contact avec le substrat ; le faible diamètre de l'orifice assure que la thermique n'est pas modifiée par sa présence.

L'ensemble de l'expérience s'effectue sous atmosphère inerte (argon) pour éviter la contamination du bain liquide et la risque éventuel d'oxydation de Mg.

#### **4.1.2 : Description du déroulement d'un essai**

La charge métallique est nettoyée de façon à éliminer toute trace de saleté et impureté, puis placée dans le creuset en silice. L'enceinte contenant le creuset est placée sous un vide primaire, puis un balayage de cette enceinte à l'argon est effectué pendant quelques minutes. Le creuset qui contient la charge métallique est lui-même placé sous balayage d'argon.

Le chauffage par induction est ensuite mis en route et sa puissance augmentée progressivement. Lorsque la température fournie par le pyromètre bicolore qui vise la charge métallique est d'une centaine de degrés en dessous de la température de solidus, le balayage d'argon dans le creuset est arrêté afin d'éviter tout risque de mise en surpression dans le creuset ce qui pourrait provoquer une éjection prématurée de la charge métallique.

Lorsque la charge est entièrement fondue, la puissance du générateur est ajustée de façon à obtenir la surchauffe recherchée. L'acquisition du signal mesuré par la photodiode est alors mise en route. Le débit d'argon dans le creuset, arrêté précédemment, est augmenté progressivement de façon à provoquer une légère surpression jusqu'à l'éjection du métal liquide qui s'écoule dans la mini-lingotière en silice placée sur le substrat instrumenté. Cette augmentation progressive du débit de gaz dans le creuset qui contient la charge métallique est effectuée grâce à une vanne de fuite placée sur le circuit d'alimentation en argon. Cette vanne, initialement ouverte, est fermée progressivement jusqu'à l'éjection de la charge.

Dans un certain nombre de cas, la charge métallique s'écoule hors du creuset avant que l'intérieur du creuset ne soit mis en surpression. Dans d'autre cas, l'écoulement de la charge métallique est rendu difficile par la formation d'un bouchon solide dans l'orifice de sortie du creuset en silice. Dans ces deux cas, la surchauffe du métal lors de son éjection n'a pas pu être contrôlée et l'essai est écarté.

L'acquisition de signal fourni par la photodiode est arrêtée 2 ou 3 secondes après l'écoulement de la charge métallique.

#### **4.1.3 : Mesure de la température**

La température délivrée par le pyromètre dichromatique est moins sensible à l'émissivité du matériau que celle délivrée par un pyromètre monochromatique. Néanmoins, les émissivités du matériau dans les deux longueurs d'ondes utilisées peuvent être différentes l'une de l'autre. Un étalonnage est donc nécessaire avant de lancer les essais.

La photodiode au silicium peut être considérée comme un pyromètre monochromatique opérant à une longueur d'onde  $\lambda = 0,85\mu m$ . Elle ne délivre pas directement la température mesurée, mais une tension U en proportion de cette dernière. Pour estimer la température du matériau à partir de la tension U, il faut connaître la relation entre la tension U et la température de luminance, ainsi que l'émissivité du matériau.

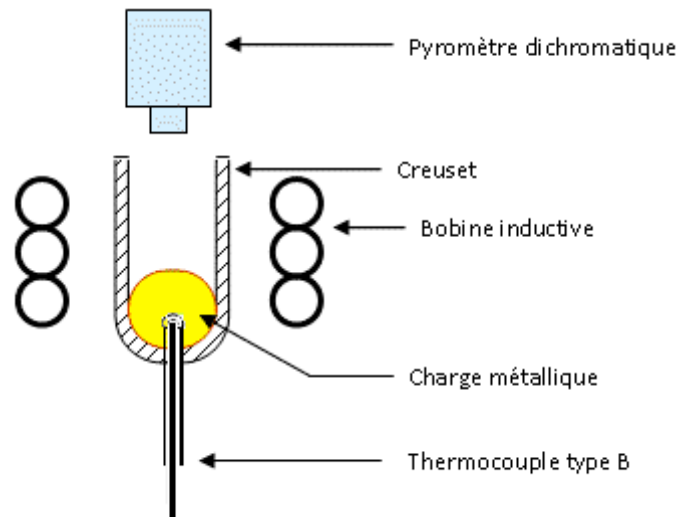
##### **4.1.3.1 : Etalonnage du pyromètre dichromatique**

L'écart entre la température mesurée par le pyromètre dichromatique et la température réelle est provoqué par la différence d'émissivité du matériau avec deux longueurs d'onde utilisées. Un étalonnage est nécessaire.

Le dispositif d'étalonnage est illustré schématiquement dans *la figure 4-2*. Un thermocouple de type B inséré dans le métal fondu, nous permet d'obtenir simultanément la mesure de la température par le thermocouple et par le pyromètre (en supposant l'équilibre thermique de la goutte). Un réglage du pyromètre est alors effectué (pente E), de sorte que la température indiquée par le pyromètre soit la plus proche possible de la température mesurée par le thermocouple à plus ou moins 2,5°C compte tenu de la précision de mesure du thermocouple à cette température.

Les différences de composition du matériau ont aussi une influence sur la précision du pyromètre. Pour régler cela, nous avons effectué cet étalonnage pour deux fontes différentes :

hypo et hypereutectiques. La pente E obtenue pour la fonte hypoeutectique est de 1,010, et celle de la fonte hypereutectique est 1,015 (voir les détails dans l'annexe 2). En considérant la précision de mesure du thermocouple, nous estimons que la précision de la mesure effectuée avec le pyromètre est de plus ou moins 5 °C.



*Figure 4-2 : Dispositif utilisé pour l'étalonnage de pyromètre dichromatique*

#### 4.1.3.2 : Etalonnage de la photodiode silicium

La température mesurée par la photodiode est appelée température de luminance,  $T_\lambda$ , la température « vraie » et la température de luminance sont reliées par [LADEUILLE 2001] :

$$\frac{1}{T_\lambda} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda}{C_2} \times \ln \varepsilon_\lambda \quad (4.1)$$

où  $\varepsilon_\lambda$  est l'émissivité spectrale de l'alliage coulé pour la longueur d'onde considérée ( $\lambda = 0,85\mu m$ ),  $C_2$  est une constante,  $T$  est la température « vraie » de l'alliage.

En pratique, l'émissivité spectrale d'un alliage coulé peut fluctuer d'un essai à l'autre. L'émissivité dépend d'un grand nombre de paramètres parfois difficiles à contrôler : température, composition de l'alliage du creuset d'élaboration, présence d'une éventuelle pellicule d'oxydes, etc. Il est donc nécessaire de mesurer l'émissivité spectrale à chaque essai de « chute de goutte ». Cependant, seule la valeur de l'émissivité au moment de l'impact sur le substrat,  $\varepsilon_\lambda^{impact}$ , est accessible expérimentalement. Donc nous supposons que l'émissivité

spectrale de l'alliage reste constante après l'impact comme l'a fait LADEUILLE dans sa thèse.

Un étalonnage avec un four corps noir de l'ensemble photodiode plus substrat permet de déterminer la relation entre la température de luminance et la tension délivrée par la photodiode. La photodiode, sur laquelle est positionné le substrat percé, est placée face à la paroi rayonnante du four. Le four corps noir est porté successivement à différentes températures entre 900 °C et 1400 °C par pas de 50 ou 100 °C.

Comme l'émissivité de la paroi du four est très proche de 1, nous pouvons considérer que sa température « vraie » est égale à la température de luminance (qui est la grandeur effectivement mesurée par la photodiode). La tension délivrée par la photodiode est mesurée à chaque palier de température. Les points de mesure ainsi obtenus permettent de déterminer la variation de la tension en fonction de la température, elle est approchée par une relation du type [LADEUILLE 2001]:

$$T_{\lambda}[K] = \frac{A}{B - \ln U[K]} \quad (4.2)$$

où A et B sont deux constantes déterminées par régression.

#### 4.1.3.3 : Détermination du temps d'impact de la goutte sur le substrat

L'interprétation et l'analyse des courbes de températures délivrées par la photodiode nécessite la détermination précise du moment d'impact de la goutte sur le substrat. Le dispositif proposé par LADEUILLE [LADEUILLE 2001] pour repérer ce moment spécial est schématisé dans *la figure 4-3*.

Il s'agit d'ajouter un circuit simple comportant une pile électrique de tension 1,5 V (U2 dans *la figure 4-3*). Avant l'impact de la fonte liquide sur le substrat, ce circuit électrique est ouvert entre les points A et B. L'impact de la fonte liquide sur le substrat ferme ce circuit modifiant brusquement la tension U2. Ceci nous permet de repérer le moment d'impact de la fonte liquide sur le substrat.

Un exemple des résultats de cette expérience est montré dans *la figure 4-4*. Tant que le circuit est ouvert, sa tension reste voisine de 0 V. A un certain moment, la tension du circuit augmente brusquement de 0 à environ 1,5 à 2 V. Cette brusque augmentation correspond à la



fermeture du circuit électrique au moment de l'impact de la fonte liquide sur le substrat comme indiquée sur la figure 4-4.

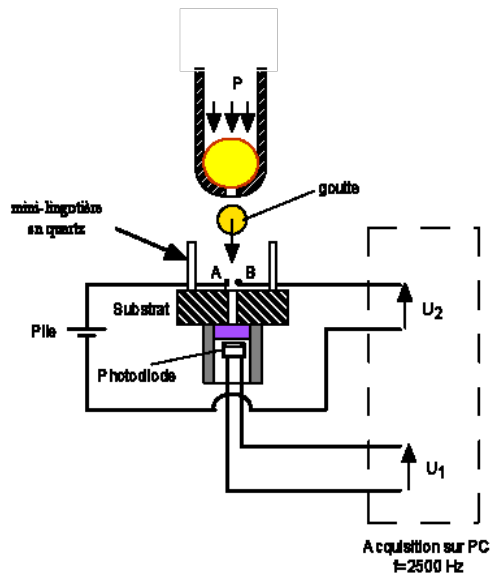


Figure 4-3 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de l'instant d'impact du métal liquide sur le substrat [LADEUILLE 2001]

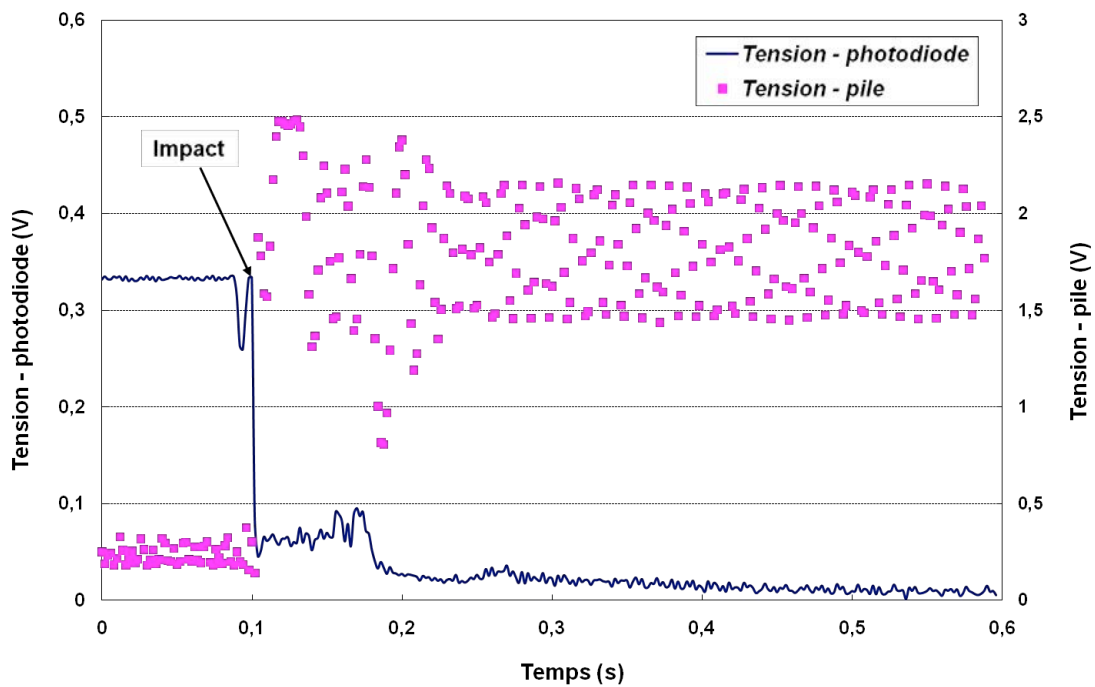


Figure 4-4 : Repérage de l'impact sur une courbe de Tension - photodiode

#### 4.1.4 : Reproduction des microstructures type GS

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'obtention industrielle de fonte à graphite sphéroïdal nécessite des traitements du métal liquide (traitement au magnésium et inoculation). Dans l'essai de chute de goutte, la petite masse de la charge et la structure du dispositif ne permettent pas de faire ces traitements lors de la refusion par induction.

Pour reproduire les microstructures type GS, nous avons décidé d'effectuer ces traitements sur les échantillons de première coulée élaborés par le Centre de Recherche et Développement de Pont à Mousson. Pour que ces traitements demeurent efficaces malgré l'évanouissement en magnésium pendant la refusion il est nécessaire de surdoser ce traitement.

##### 4.1.4.1 : Surdoses des échantillons de la première coulée

La première coulée des échantillons est faite dans le centre de recherches et développement de Pont-à-Mousson. La composition chimique des échantillons a été ajustée selon celle du tuyau. Le traitement au Mg se fait avec la méthode sandwich. Deux types d'inoculants ont été utilisés : Ino1 et Ino2 (les compositions chimiques de Ino1 et Ino2 sont données dans l'annexe 5). Pour faciliter la distinction des échantillons, nous utilisons Ino1 comme le nom des échantillons inoculés à l'Ino1, pareillement pour l'Ino2. Les traitements ont été faits juste avant la coulée de la fonte liquide dans un moule en graphite. Les échantillons sont sous forme d'un barreau de diamètre 10 mm, pour convenir avec le diamètre du creuset. La longueur de barreaux est d'environ 150 mm.

<i>Nom des échantillons</i>	<i>C %massique</i>	<i>Si %massique</i>	<i>C<sub>éq</sub> %massique</i>	<i>Mg %massique</i>
Ino1	3,87	2,39	4,53	0,097
Ino2	3,87	2,47	4,56	0,096

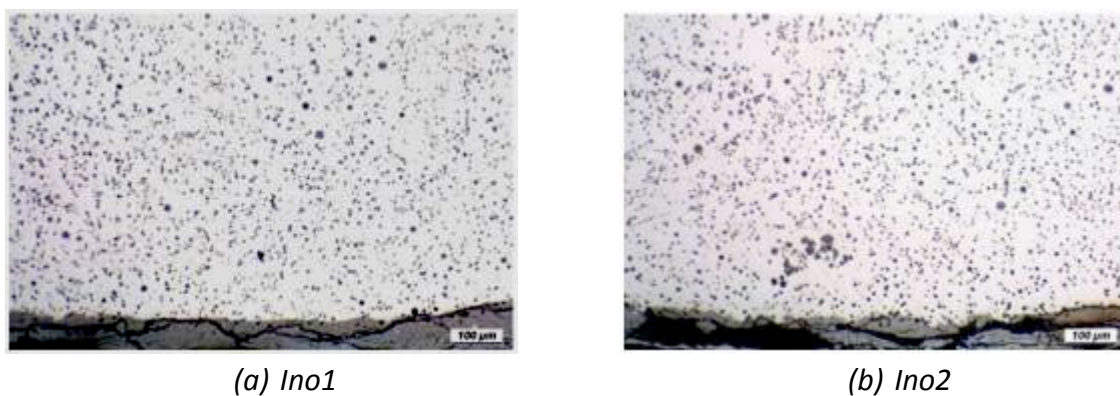
*Tableau 4-1 : Composition chimique des échantillons de première coulée*

Le tableau 4-1 donne la composition chimique des échantillons choisie dans le but de reproduire celle des tuyaux. La teneur en Mg dans les échantillons est proche de 0,1 %massique. Industriellement, le pourcentage nécessaire pour obtenir le graphite sphéroïdal est

de 0,03 à 0,05 %massique. Nous avons bien une surdose de 0,05 à 0,07 %massique en Mg dans les échantillons de la première coulée.

Des photos des échantillons de la première coulée ont été faites après un recuit pour montrer les effets d'Inoculation et de sphéroïdisation (*voir la figure 4-5*). Nous pouvons constater que ces échantillons primaires ont bien été inoculés et nodularisés.

A partir de ces échantillons surtraités, il s'agit de déterminer les paramètres de la refusion (temps et température) pour que les effets de l'inoculation et du traitement au Mg demeurent convenables après la refusion.



**Figure 4-5 :** Effet de l'inoculation dans les échantillons de la première coulée (photos faites après un recuit pour mettre en évidence l'effet de l'inoculant)

#### 4.1.4.2 : Paramètres de la refusion par induction

La refusion des échantillons de la première coulée se fait par induction dans un creuset en quartz. La température de la coulée désirée dans l'expérience est aux alentours de 1300 °C, proche de la température de la coulée du tuyau centrifuge.

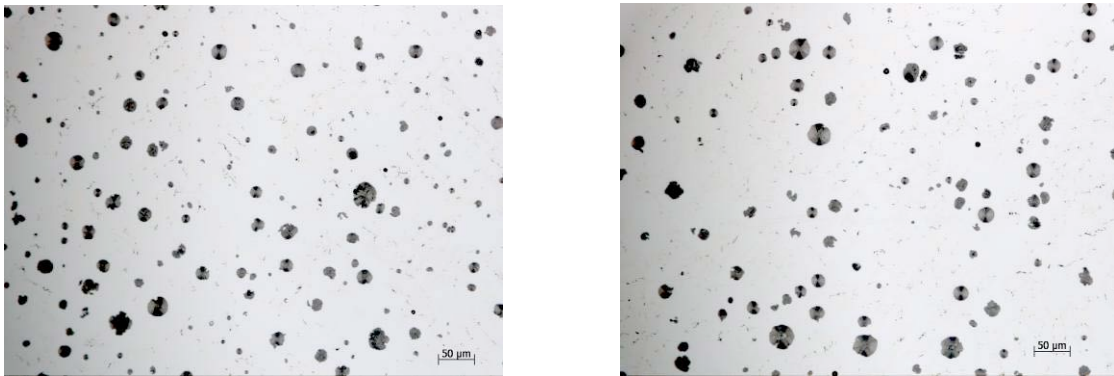
Compte tenu des mouvements de convection importants qui agitent le bain liquide, la régulation de la température basée sur l'indication du pyromètre n'est pas robuste et ne permet pas un contrôle fin du couple (temps – température) de la refusion, contrôle qui serait nécessaire pour maîtriser l'évanouissement. Nous avons donc choisi de contrôler en puissance la refusions. Plusieurs séries d'essais pour trouver les conditions (Puissance – Temps) permettant à la fois d'avoir la bonne température de coulée et une teneur en Mg satisfaisante ont été réalisées (*voir l'annexe 3*).

Le tableau 4-2 reprend les résultats de l'analyse chimique des échantillons avant et après la refusion : les teneurs résiduelles en Mg sont bien dans le domaine nécessaire pour avoir des microstructures de type GS.

Nom des échantillons	Avant la refusion (%massique)		Après la refusion (%massique)	
	Si	Mg	Si	Mg
Ino1-1	2,39	0,097	2,48	0,052
Ino1-2	2,39	0,097	2,47	0,042
Ino2-1	2,47	0,096	2,35	0,046
Ino2-2	2,47	0,096	2,44	0,052

**Tableau 4-2 :** Résultats des analyses chimiques des échantillons avant et après la refusion (fait au CRD PAM)

La figure 4-6 montre la forme caractéristique du graphite après refusion et refroidissement lent pour deux échantillons. Dans les deux cas la présence de nodules de graphite atteste d'une bonne correspondance avec les teneurs mesurées en magnésium résiduel.



**Figure 4-6 :** Microstructures des échantillons à l'état brut de coulée après refusion et refroidissement lent.

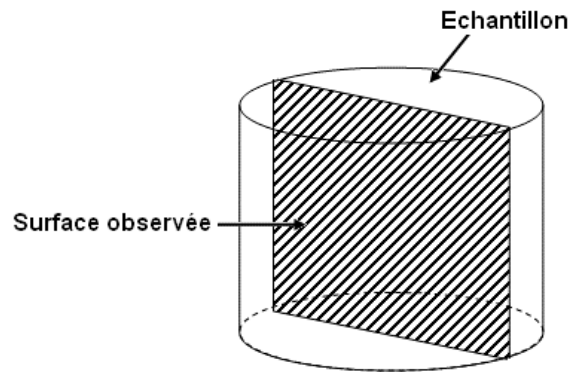
#### 4.1.5 : Préparation des échantillons

Les essais de « chute de goutte » ont été faits :

- Avec une technique qui permet de reproduire les conditions thermiques locales de la solidification lors de la coulée centrifuge ;
- Avec la possibilité d'enregistrer les informations thermiques lors des premières centaines de millisecondes de la solidification ;
- En reproduisant les microstructures de type GS.

Les échantillons obtenus sont sous forme de cylindre de diamètre 10 mm, de hauteur variant de 8 à 10 mm selon la masse de l'échantillon.

Les échantillons ont été coupés verticalement (*voir la figure 4-7*), puis enrobés et polis. Le polissage est fait successivement avec des papiers diamant synthétiques jusqu'à la granulométrie 1200, puis sur des feutres à pâtes diamantées jusqu'à la granulométrie 0,5  $\mu\text{m}$  pour obtenir l'effet « miroir ».



*Figure 4-7 : Coupe de l'échantillon et surface observée*

### **Traitement thermique de retour à l'équilibre**

De la même manière que pour les échantillons des tuyaux présentés au chapitre 3, le traitement thermique de retour à l'équilibre a été réalisé sur les échantillons « brut de coulée » permettant de comparer « à l'équilibre » les échantillons obtenus par chute de goutte et ceux obtenus par coulée centrifuge. Le traitement thermique de recuit a été fait au laboratoire pour assurer l'état d'équilibre le plus stable : ferrite + graphite. Avec un pourcentage de carbone de 3,87 %massique, la fraction volumique de graphite dans l'état d'équilibre le plus stable est aux alentours de 12 %.

Dans les parties suivantes de ce chapitre, nous allons présenter les résultats des essais : i) microstructures des échantillons et ii) informations thermiques enregistrées par la photodiode particulièrement pour les premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée.

### **4.2 : Caractérisation des microstructures obtenues**

Dans ce paragraphe, nous caractériserons les microstructures de quatre échantillons obtenus par « chute de goutte » : deux dans l'état « brut de coulée-BC » (Ino1 BC et Ino2 BC), deux dans l'état « traité thermiquement TT» (Ino1 TT et Ino2 TT). Les caractérisations commenceront par une description macroscopique des structures obtenues pour l'état brut de coulée et l'état traité thermiquement. La quantification des microstructures portera ensuite sur les mesures de :

- fraction volumique de graphite ;
- densité surfacique des nodules de graphite ;
- distribution de la taille des nodules de graphite ;
- distance interlamellaire (échantillon Ino2 BC).

#### **4.2.1 : Description qualitative des structures obtenues**

##### **4.2.1.1: A l'état brut de coulée**

###### **Echelle macroscopique**

*La figure 4-8* présente une vue globale des structures des trois premiers millimètres au contact du substrat pour deux échantillons (Ino 1 et 2) obtenus par « chute de goutte ».

Peu de nodules de graphite sont présents dans ces trois premiers millimètres, indépendamment de la nature de l'inoculant. En toute première zone solidifiée (0- 200  $\mu\text{m}$ ), nous ne constatons presque pas de nodules de graphite à cette échelle. La croissance est manifestement du type eutectique blanc.

Pour les nodules visiblement graphitiques, nous observons une légère augmentation de leur nombre de la surface en contact avec le substrat vers la surface libre. La taille de ces nodules de graphite augmente corolairement à l'augmentation de leur nombre. Comparant les deux échantillons, nous pouvons remarquer que le nombre de nodules de graphite dans l'Ino1 est légèrement plus élevé que celui de l'Ino2. Dans le premier millimètre de l'Ino2, à partir de la surface en contact avec le substrat, très peu de nodules de graphite sont visibles.

###### **Caractérisation microscopique de l'eutectique blanc**

Les microstructures brutes de coulée de l'échantillon Ino2 observées au microscope électronique à balayage après attaque au Nital (4,5% vol.) sont montrées dans *la figure 4-9* pour les quatre positions indiquées sur *la figure 4.8* successivement au contact avec le substrat

(voir la figure 4-9 (a)) à 0,3 mm (voir la figure 4-9 (b)), 0,5 mm (voir la figure 4-9 (c)) et 0,8 mm du bord du substrat (voir la figure 4-9 (d)).

Dans l'ensemble des micrographies la microstructure est du type « blanc » correspondant à la croissance de l'eutectique métastable austénite-cémentite.

Dans les premiers cent micromètres, la croissance de l'eutectique se fait sous forme lamellaire. La microstructure ne présente pas d'orientation particulière. La figure 4-9 (a - droit) représente un agrandissement de cette zone mettant en évidence la finesse de la microstructure (espacement interlamellaire de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$ ).

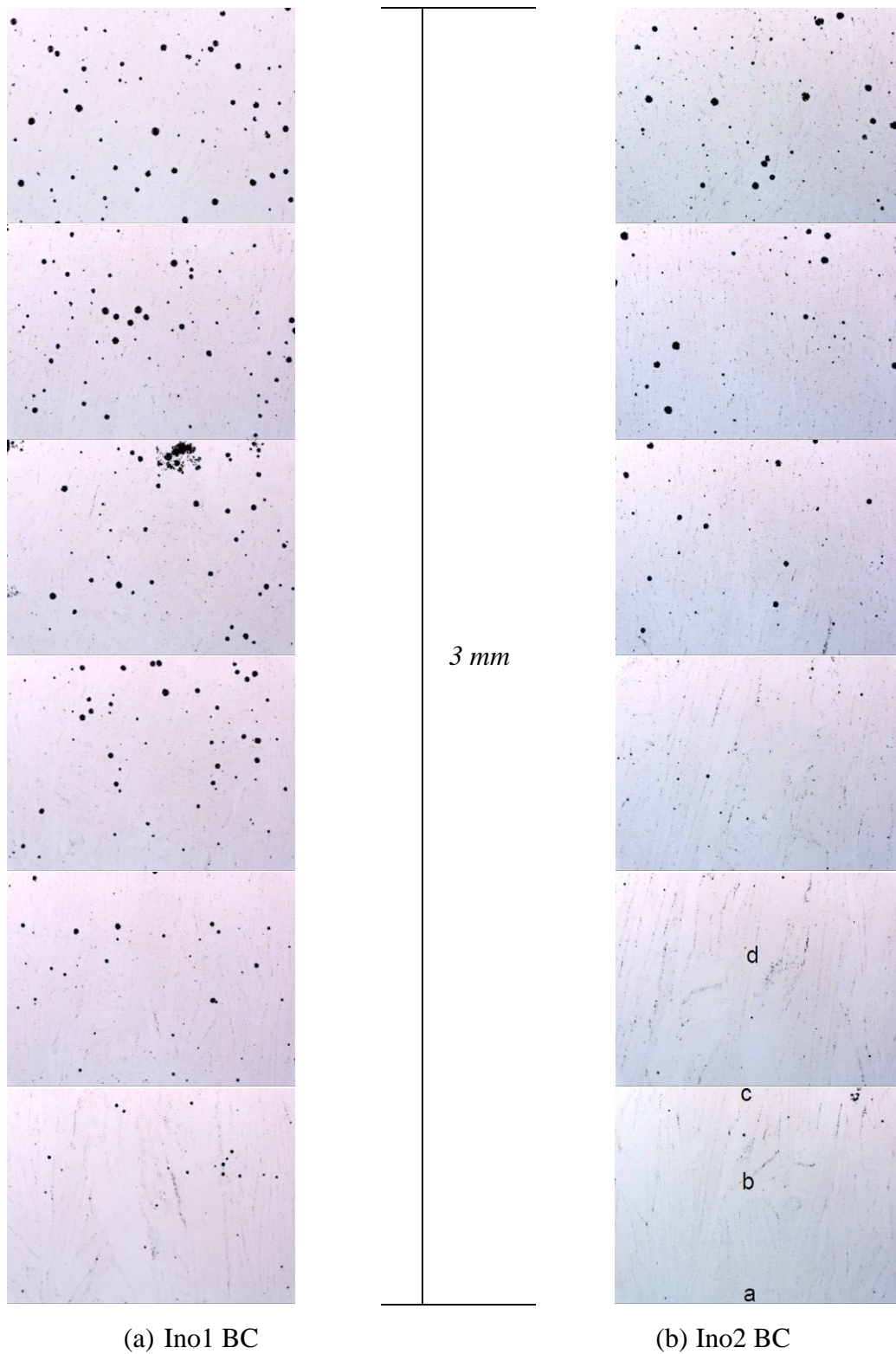
A 0,3 mm du bord du substrat, les microstructures apparaissent plus orientées (perpendiculairement à la surface de contact) que celles en contact avec le substrat. La distance entre les plaquettes de cémentite (distance interlamellaire) augmente et la croissance lédéburitique apparaît.

A 0,5 mm du bord en contact avec le substrat, les microstructures sont encore plus orientées. La croissance sous forme lamellaire devient minoritaire au profit de la croissance lédéburitique. Les plaquettes de cémentite se forment entre les cellules et la distance interlamellaire évolue peu par rapport à la plage précédente.

A 0,8 mm du bord en contact avec le substrat, les microstructures croissent perpendiculairement à la surface du substrat et leur taille augmente considérablement.

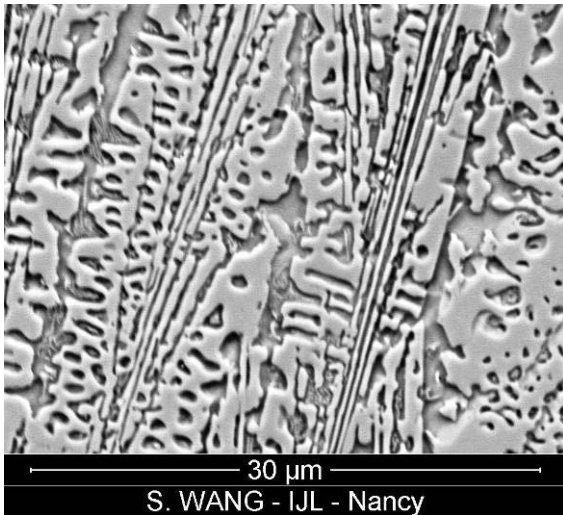
### **Croissance graphitique**

Les micrographies précédentes ne permettent pas de révéler la croissance graphitique sphéroïdale, compte tenu de la faible densité des nodules grossiers et de l'attaque au nital susceptible de déchausser les nodules. La figure 4.10 représente les micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage en contraste d'électrons rétrodiffusés de l'échantillon INO2 BC sans attaque chimique. Sous ce mode d'observation on observe d'une part la microstructure de l'eutectique blanc sous forme lamellaire mais également des zones en contraste noir de tailles inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , certaines sous forme allongée d'autres sous forme circulaire, non observées sur les échantillons attaqués. Nous n'avons pas pu pousser dans le cadre de ce travail l'étude de la nature et de l'origine de ces zones (porosités – particules – poussières) qui dans certains cas (voir la figure 4-10 (f)) s'apparenteraient à des particules d'inoculant.



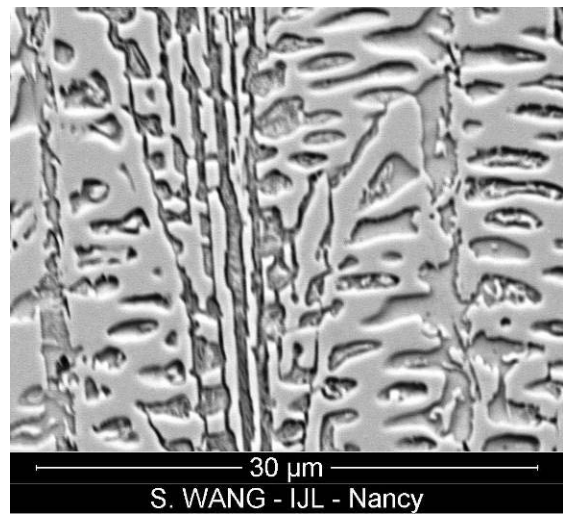
**Figure 4-8** : Vue macroscopique sans attaque chimique des microstructures brutes de coulée (BC) des gouttes, de 0 mm (en bas de l'image) à 3mm de hauteur à partir de la surface en contact avec le substrat





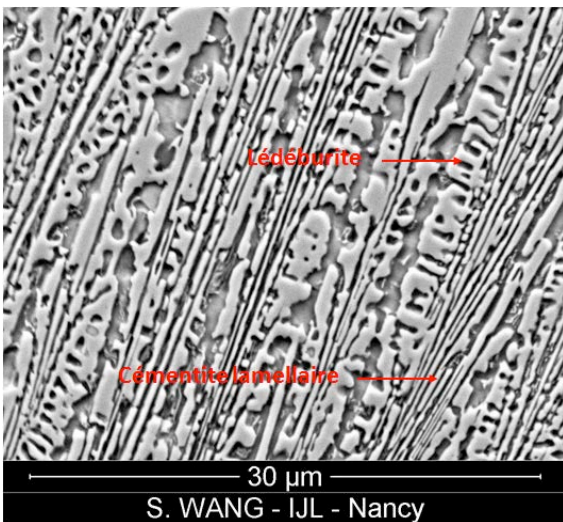
(c)

0,5 mm du bord au contact avec le substrat

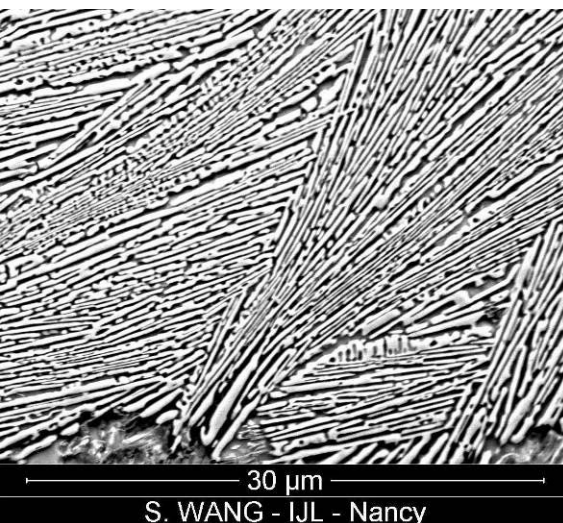
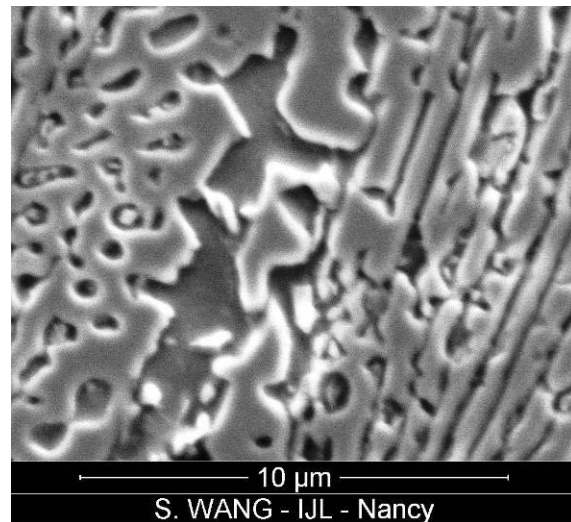


(d)

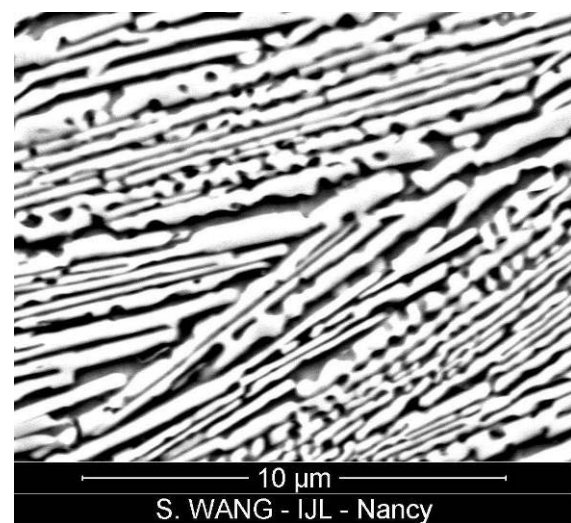
0,8 mm du bord au contact avec le substrat



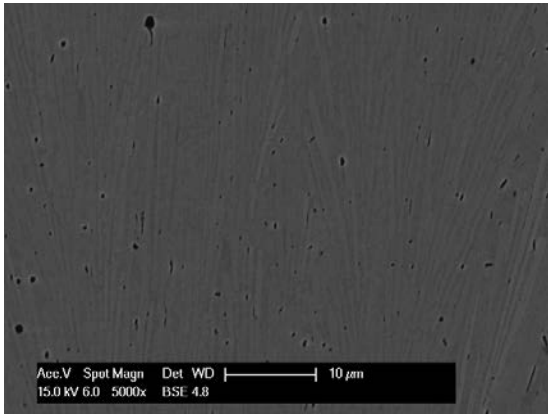
(b) A 0,3 mm du bord au contact avec le substrat



(a) Bord au contact avec le substrat

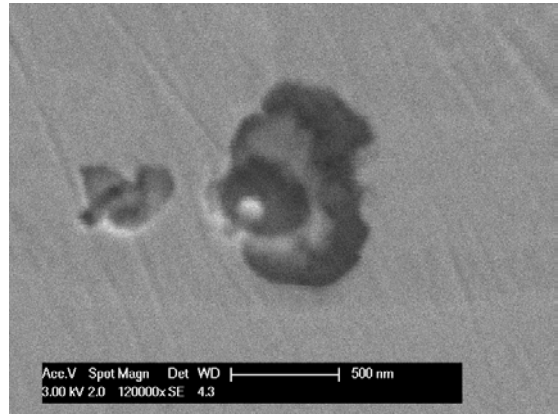


**Figure 4-9** : Evolution des microstructures à partir de la surface au contact avec le substrat (Ino2 BC, attaqué au Nital 4,5%)



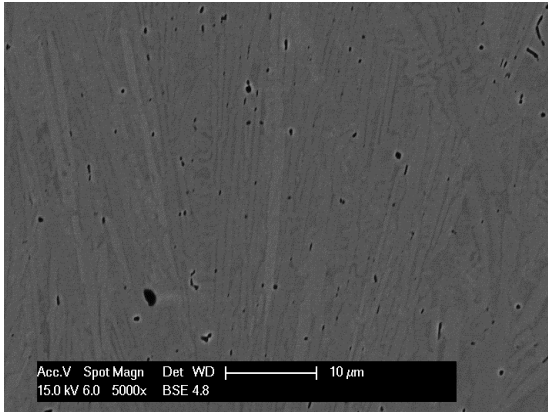
(c)

0,5 mm du bord au contact avec le substrat



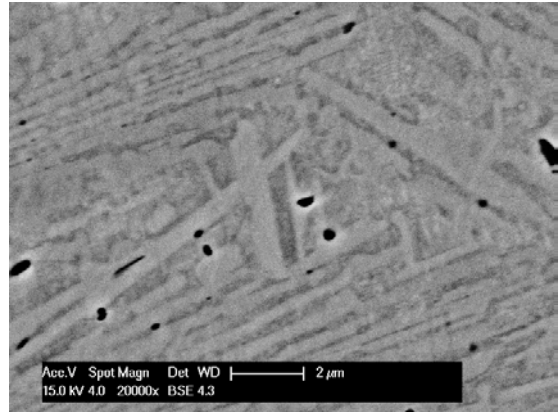
(f)

Détail de particules noires (mode SE)



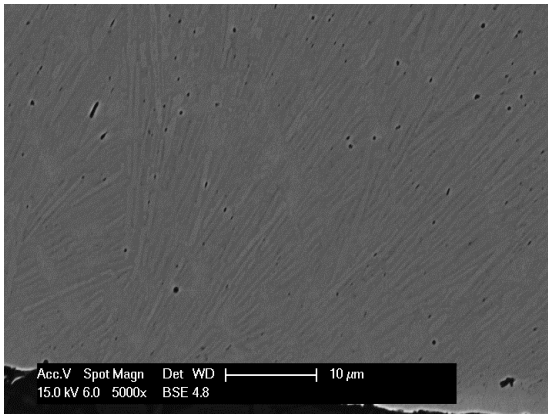
(b)

0,3 mm du bord au contact avec le substrat

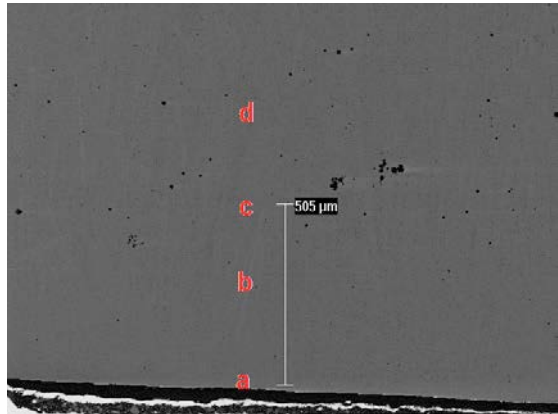


(e)

Particules noires circulaires et allongées



(a) Bord au contact avec substrat

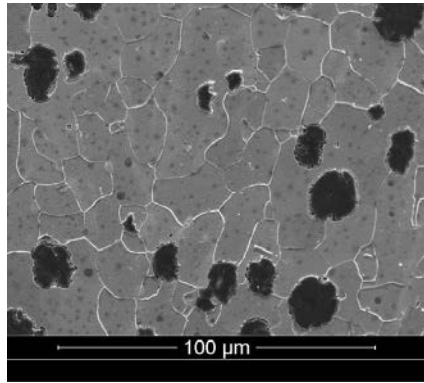


(d) Positions de (a), (b), (c)

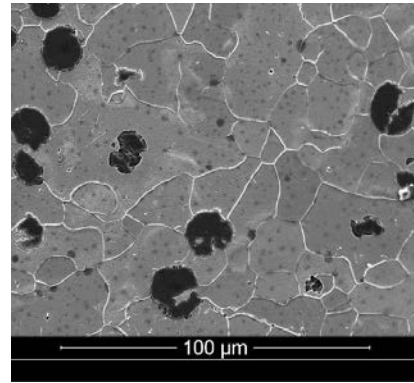
**Figure 4-10 :** Evolution des microstructures à partir de la surface au contact avec le substrat (Ino2 BC, sans attaque)

#### 4.2.1.2 : Traité thermiquement

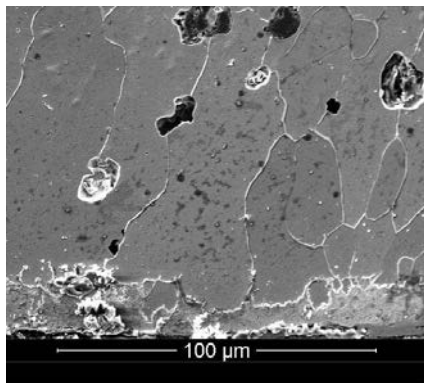
Le traitement thermique conduit à une graphitisation totale dès les premiers millimètres comme le montre *la figure 4-11*.



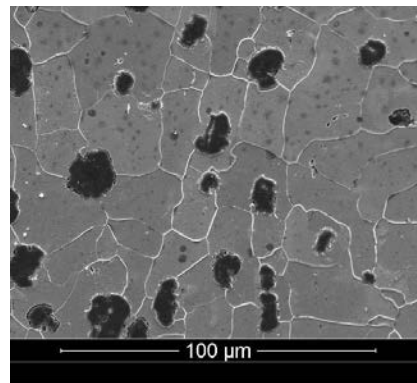
(c) 0,5 mm du bord



(d) 0,8 mm du bord au contact avec le substrat



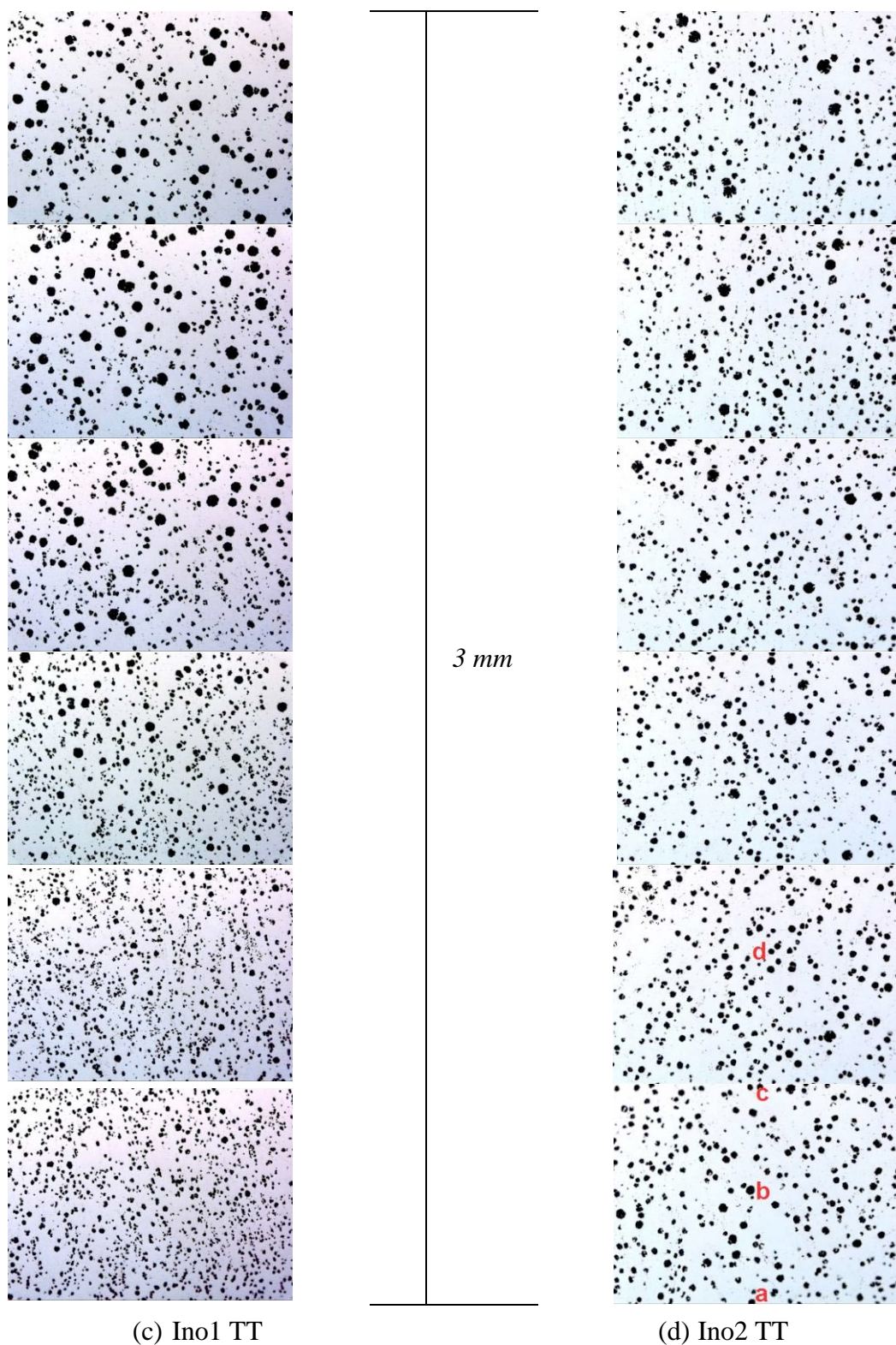
(a) Bord au contact avec le substrat



(b) 0,3 mm du bord au contact avec le substrat

**Figure 4.11** : Micrographies de la zone de peau après traitement thermique

*La figure 4-12* donne une vue globale des microstructures de deux échantillons obtenus par essais « chute de goutte » après le traitement de recuit. On observe des nodules de graphite dans toute l'épaisseur de l'échantillon y compris dans la partie apparaissant blanche à l'état brut de coulée. Ceci tend à prouver l'existence de sites de germination des nodules de graphite dans la « peau » de l'échantillon, bien que nous n'ayons pas pu les distinguer de manière formelle. Par ailleurs nous observons que la densité et la taille des nodules de graphite de l'échantillon Ino2 TT est plus homogène dans l'épaisseur que celle de l'échantillon Ino1 TT : pour l'échantillon Ino1, on observe une décroissance de la densité des nodules de graphite de la surface en contact avec le substrat jusqu'à 3 mm de hauteur. Cette décroissance s'accompagne d'une augmentation de la taille des nodules.



**Figure 4-12** : Vue macrographique des microstructures traitées thermiquement (TT) des gouttes, de 0 à 3mm de hauteur à partir de la surface de contact avec le substrat (en bas de l'image), sans attaque chimique

Comme nous avons vu dans le chapitre 3 que les microstructures des tuyaux sont globalement homogènes dans l'épaisseur après le traitement thermique, nous avons choisi par la suite de caractériser plus finement l'échantillon Ino2 qui présente lui aussi une structure homogène le long de l'épaisseur de la goutte solidifiée.

#### **4.2.2 : Analyses quantitatives des microstructures obtenues**

Pour compléter et préciser les observations qualitatives, nous allons analyser quantitativement les quatre échantillons dans les paragraphes suivants :

- fraction volumique de graphite ;
- densité surfacique des nodules de graphite ;
- distribution de la taille des nodules de graphite ;
- distance interlamellaire (échantillon Ino2 BC).

##### **4.2.2.1 : Fraction volumique**

*La figure 4-13* illustre les résultats d'analyse d'image concernant la fraction volumique de graphite pour les quatre échantillons de « chute de goutte ». Le diamètre minimal de particule pris en compte est de 0,6  $\mu\text{m}$ .

**Pour les échantillons bruts de coulée (BC) :** les fractions volumiques de graphite augmentent de la surface en contact avec le substrat vers la surface libre. Ceci correspond à la tendance observée dans les tuyaux mais avec des valeurs absolues de fractions volumiques beaucoup moins élevées que celles des tuyaux. Nous avons presque 0 % sur la première plage, et ~ 2 % au bout de 3 mm. (Pour rappel, celles des tuyaux évoluent de 2% à 7% sur la même distance).

**Pour les échantillons traités thermiquement (TT) :** les fractions volumiques de graphite sont voisines de 12%, ce qui correspond à la valeur de l'état d'équilibre le plus stable pour lequel le carbone existe sous forme de graphite. L'écart à l'équilibre des échantillons de « chute de goutte » entre l'état brut de coulée et l'état traité thermiquement est plus grand que pour les tuyaux. Nous pouvons dire que les échantillons bruts de coulée de « chute de goutte » sont plus « bruts » que ceux de coulée centrifuge.

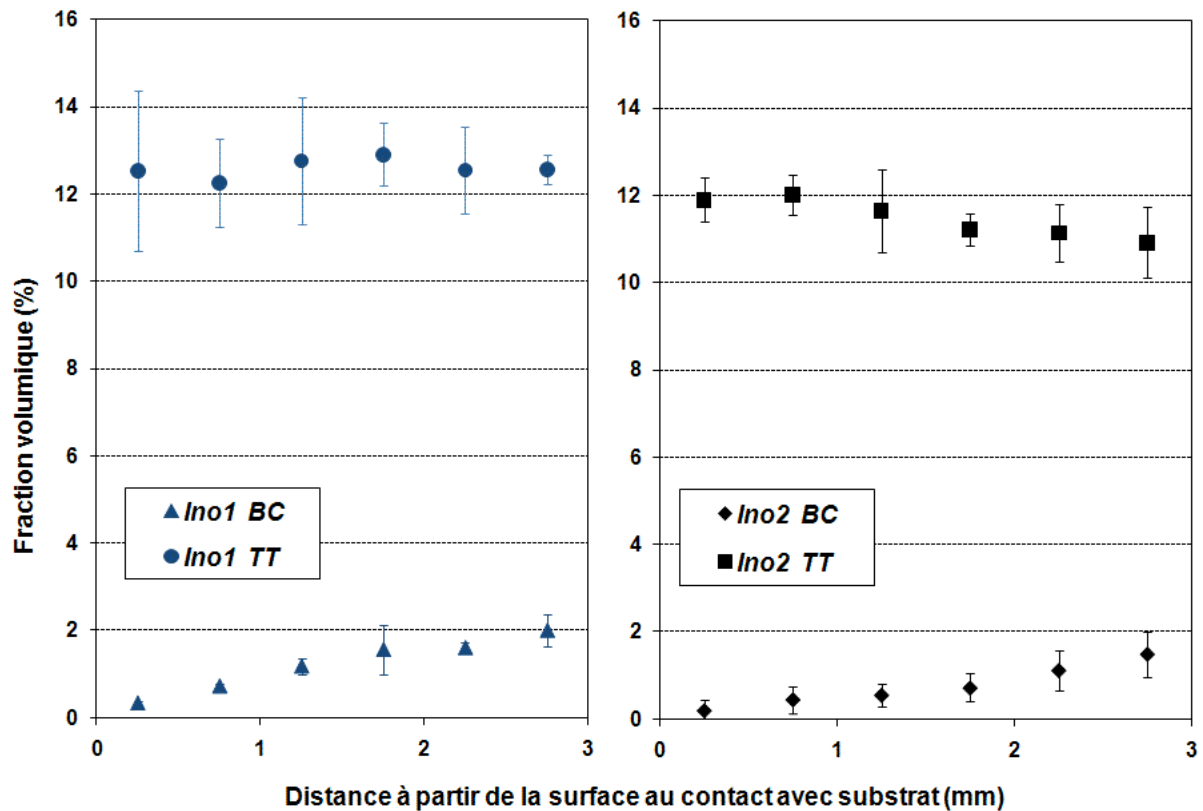


Figure 4-13 : Fractions volumiques de graphite déterminées par analyse d'image.

#### 4.2.2.2 : Densité surfacique des nodules de graphite

La figure 4-14 représente les résultats d'analyse d'image concernant la densité surfacique des nodules de graphite des échantillons de « chute de goutte ». Il y a plus de nodules de graphite dans les échantillons traités thermiquement qu'à l'état brut de coulée. Dans ces derniers, la densité surfacique des nodules de graphite augmente légèrement de la surface au contact avec substrat ( $\sim 1100 \text{ mm}^{-2}$ ) vers la surface libre ( $\sim 1300 \text{ mm}^{-2}$ ).

Ces résultats mettent également en évidence l'homogénéité de l'échantillon Ino2 concernant la densité surfacique des nodules de graphite, et l'écart de densités surfaciques des nodules de graphite des échantillons Ino1 et Ino2, dans l'état traité thermiquement. Dans les premiers 500 micromètres la densité surfacique de nodules de l'échantillon Ino1 est deux fois plus élevée que celle de l'échantillon Ino2. Dans les 2 mm suivants, la densité de nodules d'Ino1 diminue progressivement pour rejoindre celle d'Ino2. Au bout de 3 mm la densité surfacique des nodules de graphite des deux échantillons est équivalente.

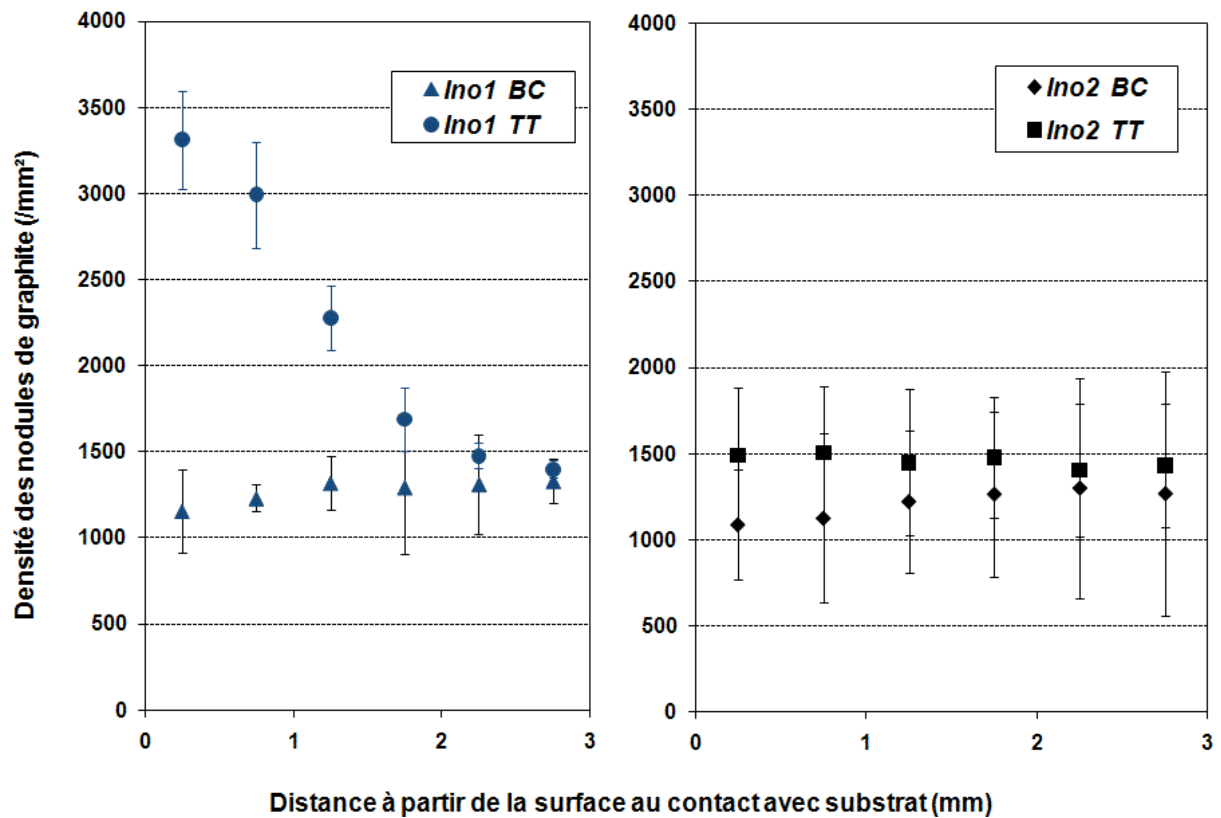


Figure 4-12 : Densité surfacique mesurée des nodules de graphite

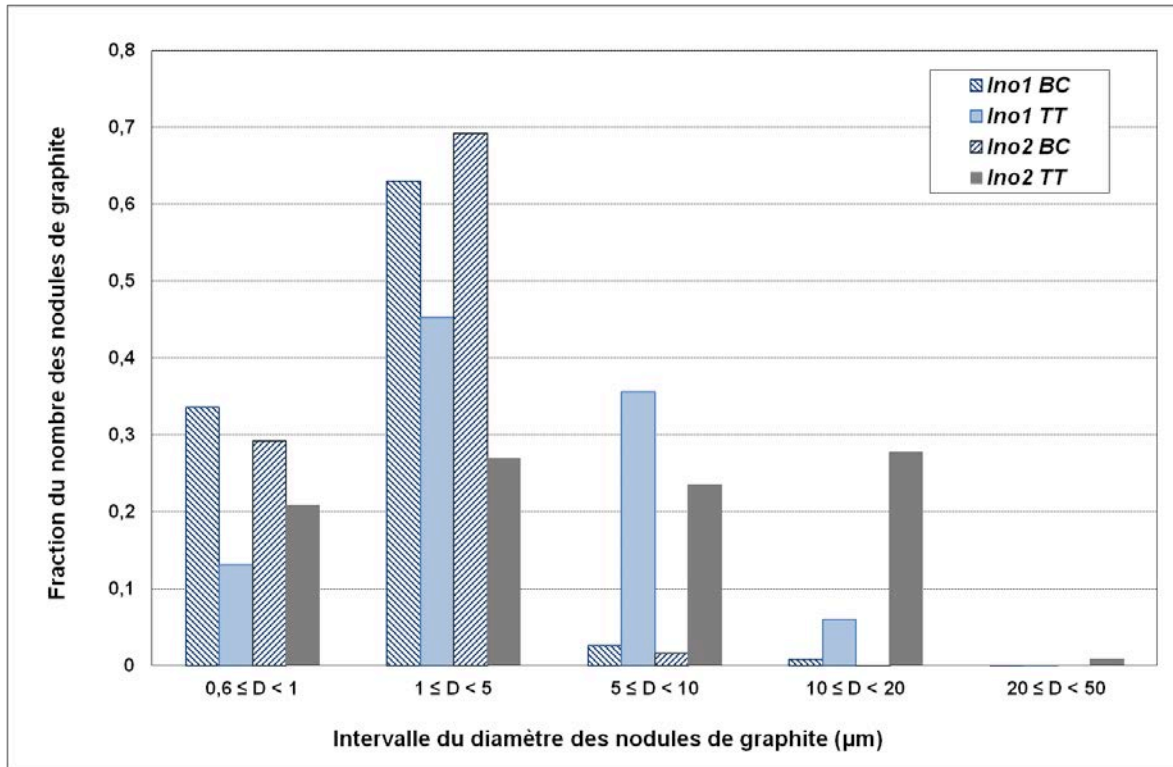
#### 4.2.2.3 : Distribution de la taille des nodules de graphite

La figure 4-15 illustre les résultats des analyses concernant la distribution en taille des nodules de graphite dans les premiers 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur solidifiée. Le diamètre des nodules minimal pris en compte est de 0,6  $\mu\text{m}$ . Les analyses sont faites respectivement pour les deux échantillons de « chute de goutte » (Ino1 et Ino2) et les deux états (brut de coulée et traité thermiquement).

Avant le traitement thermique, presque 95 % des nodules de graphite ont un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , la plupart étant compris entre  $1 \leq D < 5 \mu\text{m}$  (~ 70 % des nodules de graphite dans l'échantillon Ino2 et ~ 63 % pour l'échantillon Ino1). Les distributions en taille des nodules de graphite des deux échantillons se ressemblent, si ce n'est qu'il y a un peu plus de nodules de grands diamètres dans l'échantillon Ino1.

Après le traitement thermique, la distribution en taille des nodules est plus étalée, mais plus de 98 % des nodules ont entre 0,6  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Par rapport à l'échantillon Ino2, qui se distribue dans les quatre premiers intervalles, l'échantillon Ino1 se distribue plutôt vers les

trois classes les plus petites. Ceci explique la fraction volumique de graphite similaire de ces deux échantillons malgré une densité surfacique des nodules beaucoup plus élevée en peau dans l'échantillon Ino1 ( $3500/\text{mm}^2$ ) par rapport à Ino2 ( $1500/\text{mm}^2$ ).



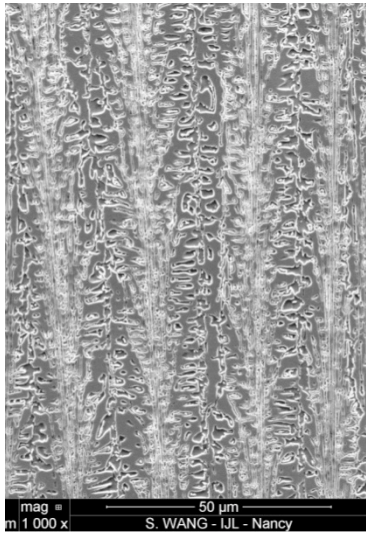
**Figure 4-15 :** Distribution en taille des nodules de graphite mesurées ( $D \geq 0,6 \mu\text{m}$ )

#### 4.2.2.4 : Distance interlamellaire de la cémentite

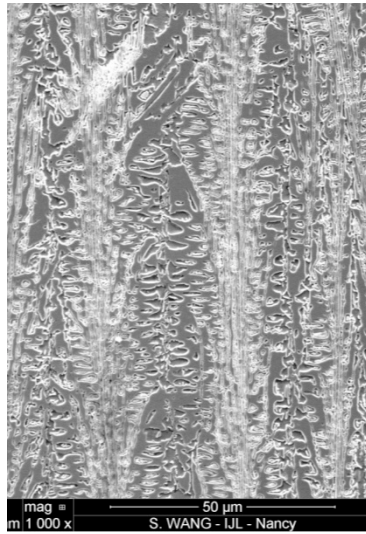
La solidification volumique dans « la peau » de l'échantillon « chute de goutte » se fait également selon le mode eutectique métastable (voir la figure 4-16). A partir de 1 mm de la surface au contact avec le substrat, la croissance de lamelles cémentitiques « régulières » est visiblement étouffée par les cellules lédeburitiques. Par conséquent, les mesures de la distance interlamellaire ont été faites jusqu'à 0,9 mm de la surface au contact avec le substrat, respectivement pour 10  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , 700  $\mu\text{m}$ , 800  $\mu\text{m}$  et 900  $\mu\text{m}$ , comme pour le tuyau DN200.

Les résultats sont donnés dans la figure 4-17. La distance interlamellaire de la cémentite augmente progressivement de la surface au contact avec le substrat vers la surface libre : d'environ 0,2  $\mu\text{m}$  (à 10  $\mu\text{m}$  de la surface au contact avec substrat) à environ 1  $\mu\text{m}$  (à 0,9 mm de la surface au contact avec le substrat).

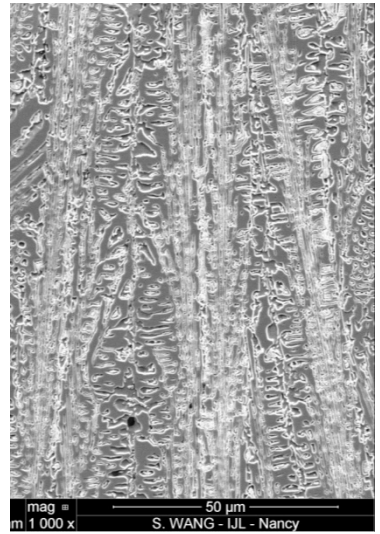




800 μm du bord



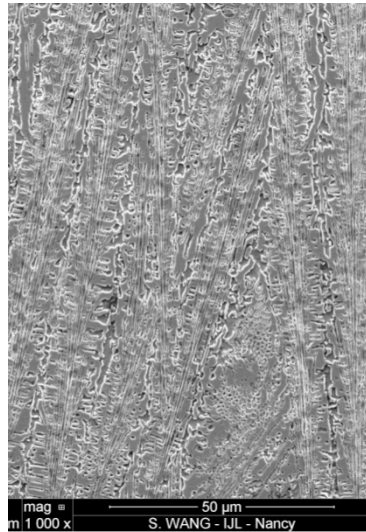
1 mm du bord



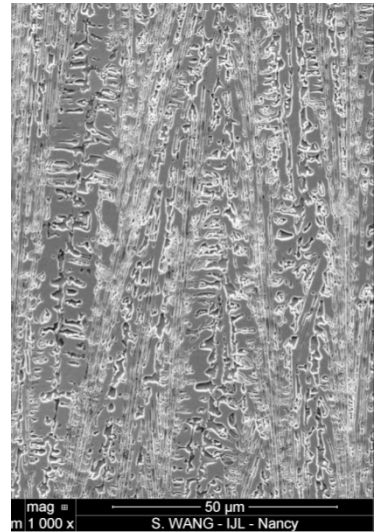
1,2 mm du bord



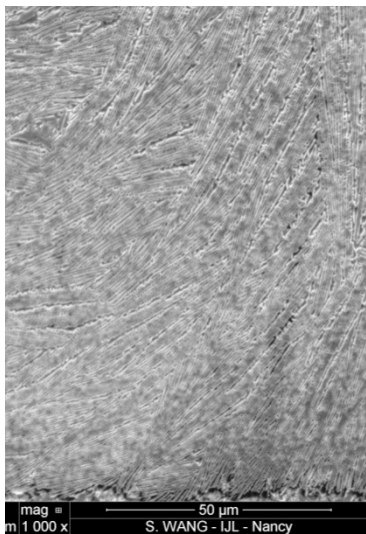
400 μm du bord



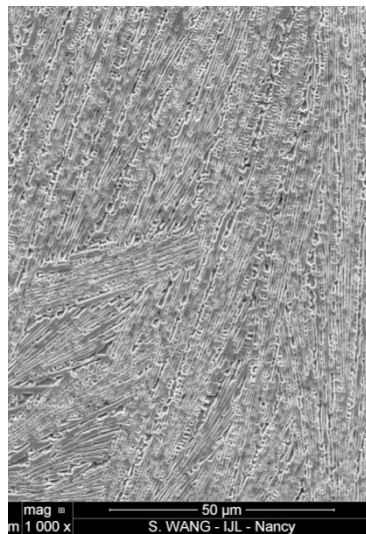
500 μm du bord



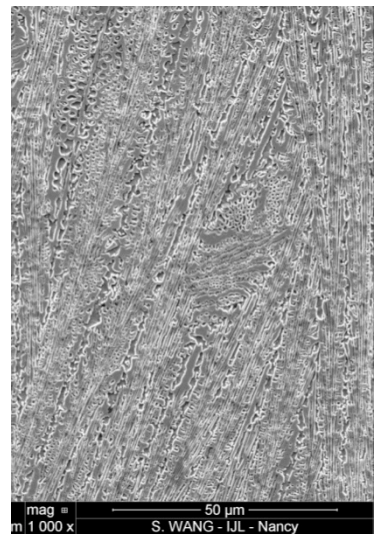
600 μm du bord



Bord extérieur



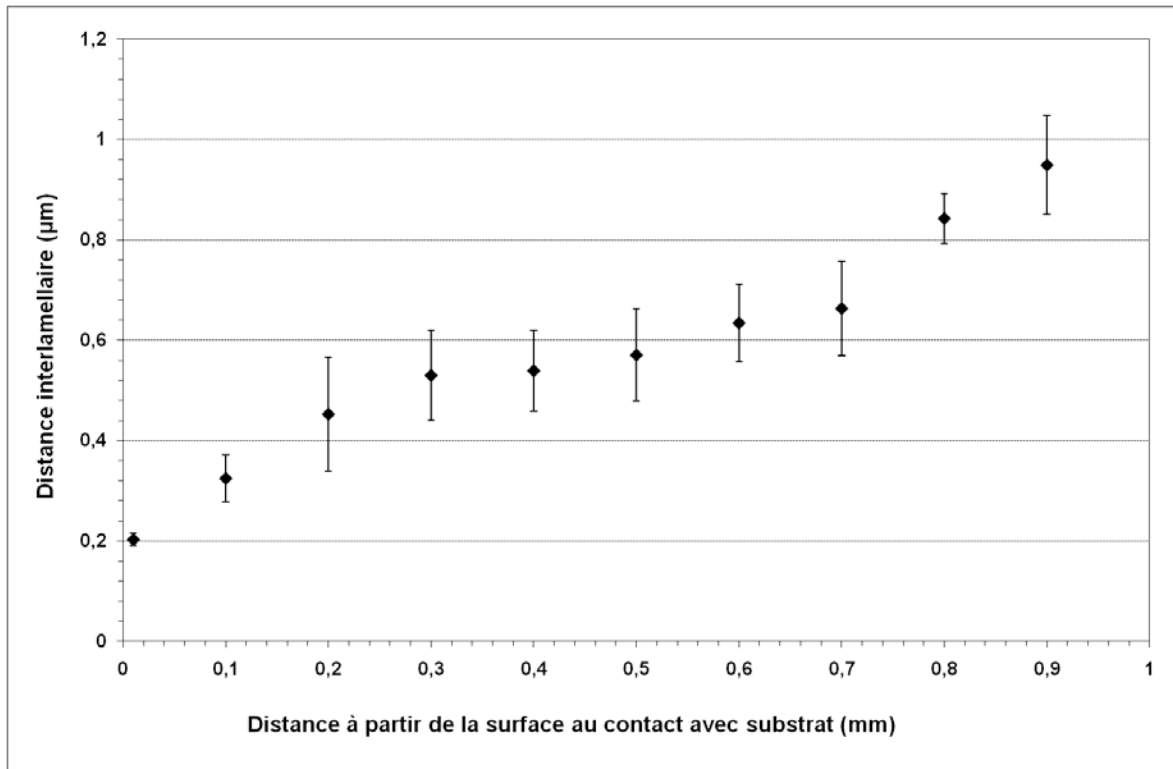
200 μm du bord



300 μm du bord

**Figure 4-16** : Microstructures brutes de coulée de l'échantillon Ino2, après attaque Nital

On observe une évolution rapide de l'augmentation de la distance interlamellaire au cours des 200 premiers micromètres, suivie d'une stabilisation de 200 à 700 micromètres, avant d'observer une nouvelle augmentation jusqu'à la fin des mesures. A un millimètre de la surface, la distance interlamellaire de la cémentite a augmenté d'environ 5 fois.



**Figure 4-17 :** Distance interlamellaire de l'échantillon Ino2 BC

Comme pour les tuyaux, nous pouvons aussi faire une estimation préliminaire de la vitesse de solidification selon l'équation (2.22trans.) : la vitesse de solidification évoluant comme le carré de la distance interlamellaire, l'augmentation d'un facteur 5 de cette distance traduit ainsi une diminution d'un facteur 25 de la vitesse de solidification. De la surface extérieure vers l'intérieur, la diminution de la vitesse de solidification du tuyau DN200 a été estimée à 100, soit quatre fois plus rapide que celle de la goutte. Cela correspond bien aux autres observations, les microstructures de la goutte sont plus brutes que celles du tuyau.

La forte capacité d'extraction de chaleur et la petite masse de l'échantillon dans l'expérience de « chute de goutte » a réussi à figer les premiers instants de la solidification. Les nodules de graphite n'ont pas la possibilité de croître lors de la solidification de la goutte. Les conditions de coulée industrielles sont donc plus favorables : la taille des nodules de graphite dans les tuyaux montre qu'avant de sortir de la machine à centrifuger, un certain

niveau de croissance des nodules de graphite à la fois dans l'état liquide et dans l'état solide s'est déjà produit.

### **4.3 : Acquisitions thermiques par photodiode**

Dans le paragraphe précédent, nous avons caractérisé les microstructures obtenues par l'expérience de « chute de goutte ». Nous avons montré que ces microstructures sont très proches de celle de début de la solidification. L'autre avantage de cette technique est qu'elle peut donner des informations thermiques précises lors de la formation de ces microstructures. Ces informations thermiques sont sous la forme d'une courbe tension-temps, qui est acquise par une photodiode de haute fréquence (2,5 kHz).

Dans ce paragraphe, ces courbes tension-temps seront analysées et interprétées. La transformation des courbes tension-temps en courbe température-temps est faite selon la méthode mentionnée paragraphe 4.1.3.2. Les caractéristiques des courbes température-temps nous donneront les informations nécessaires pour la modélisation des premiers instants de la solidification d'une fonte (GS) liquide projetée sur une paroi métallique refroidissante.

Pour chaque courbe un écrêtage est réalisé et un point sur 5 de mesure est conservé. Les courbes qui résultent de ce traitement sont ensuite traduites en courbe température-temps.

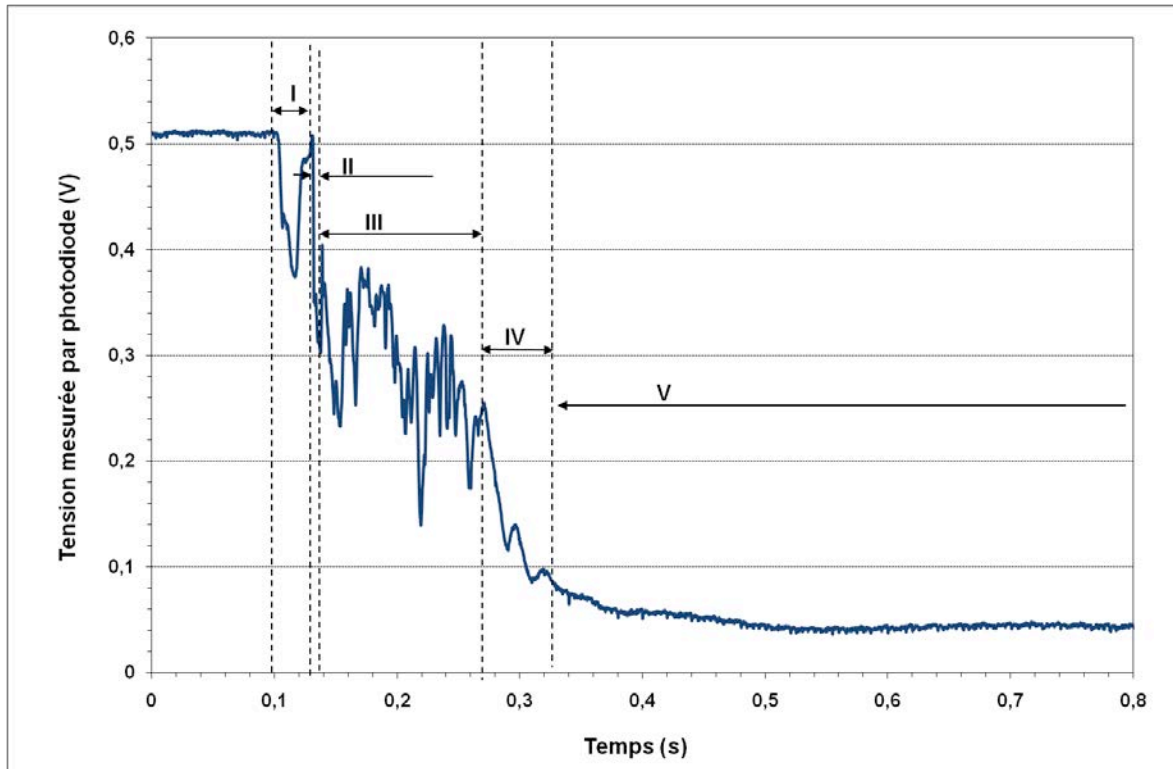
#### **4.3.1 : Courbes tension-temps**

*La figure 4-18* montre l'évolution caractéristique de la tension mesurée par la photodiode en fonction du temps. Plusieurs phases sont observées.

Le premier palier en tension de 0 à 0,1 s correspond au flux lumineux reçu par la photodiode lorsque la fonte liquide est dans le creuset. Après ce palier de tension cinq phases successives sont observées, notées respectivement de I à V sur la figure :

- Phase I descente et remontée de la tension, cette phase dure de 30 à 40 ms ;
- Phases II : chute hyper-rapide de la tension d'environ 40% de sa valeur en moins de 10 ms ;
- Phase III : diminution de la vitesse de décroissance de la tension et perturbation des signaux, cette phase dure de 120 à 140 ms ;
- Phase IV : nouvelle chute rapide de la tension au cours de laquelle la valeur de la tension chute de 40 % en 60 ms ;

- Phase V, lente diminution de la tension qui s'achève sur d'un deuxième palier de tension à partir d'environ 400 ms.



**Figure 4-18 :** Courbe tension-temps mesuré par la photodiode pour l'échantillon Ino2

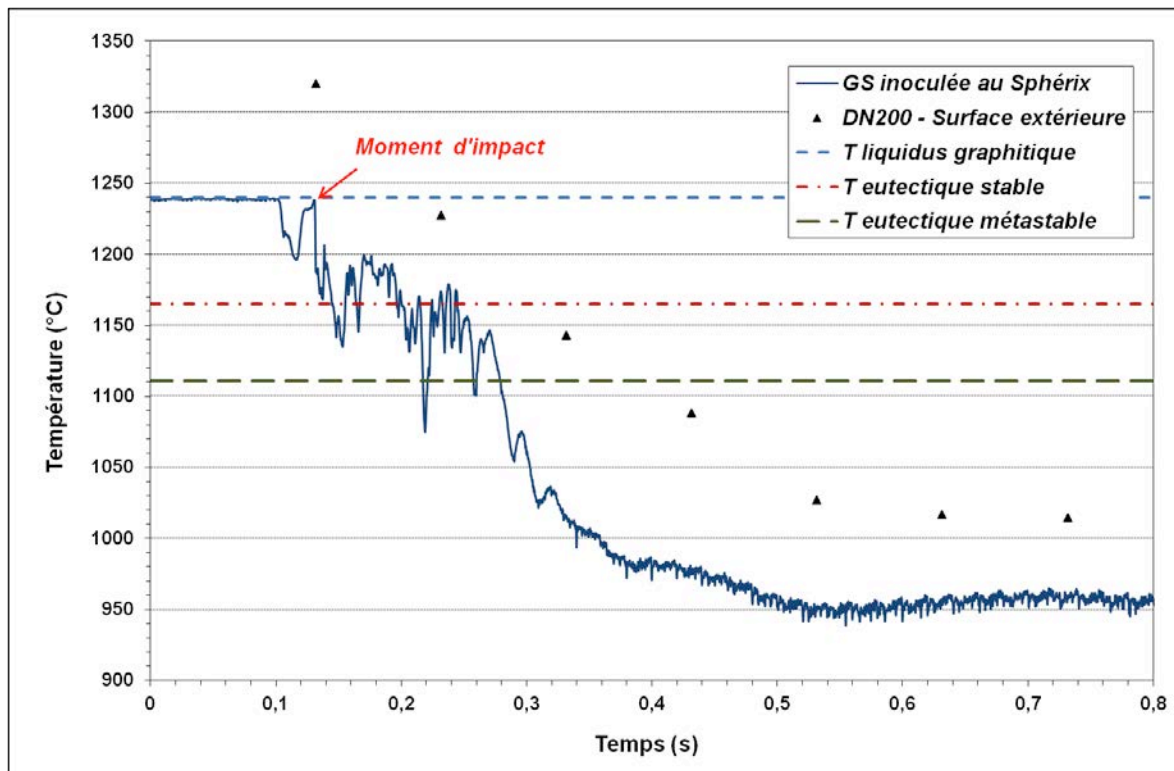
Pour interpréter les courbes tension-temps acquises, nous devons repérer le moment où la fonte liquide entre en contact avec le substrat. Ce point est crucial pour le calcul de l'émissivité de la fonte liquide et la détermination du début du refroidissement de la fonte liquide au contact du substrat. Selon la méthode mentionnée dans le paragraphe 4.1.3.3, le moment d'impact sur le substrat correspond au début de la phase II.

Un autre argument peut être utilisé pour vérifier ce moment important : pour l'ensemble des essais réalisés, la chute de la tension au cours de la phase II est la plus importante, ce qui correspond à la cinétique de refroidissement la plus élevée. Il est naturel de penser que la cinétique maximale du refroidissement d'un métal liquide sur un substrat refroidissant est justement à l'instant initiale de contact de ce liquide sur la surface refroidissante. Il est donc naturel de trouver une diminution radicale de la tension juste après l'impact sur le substrat.

### 4.3.2 : Caractéristiques des courbes température-temps

La figure 4-19 représente l'évolution de la courbe température-temps de l'échantillon Ino2 dont la courbe tension-temps a été présentée dans le paragraphe précédent. Nous retrouvons les cinq phases qui caractérisent les courbes tension-temps sur les courbes température-temps :

- la descente et la remontée de vitesse similaire pour la phase I, durée de 30 à 40 ms ;
- la chute brutale de température pour la phase II, d'une durée de moins de 10 ms ;
- la diminution radicale de la vitesse de refroidissement et les perturbations pour la phase III, durée de 120 à 140 ms ;
- la nouvelle chute rapide de la vitesse de refroidissement pour la phase IV, durée 60 ms ;
- la diminution lente de la vitesse de refroidissement pour la phase V, nous pouvons observer le changement de la pente aux alentours de 400 ms.



**Figure 4-19 :** Comparaison entre la courbe température-temps transformée de l'acquisition de la photodiode et les données industrielles

Le moment d'impact est indiqué par une flèche sur la figure. La température mesurée est alors de 1238 °C. La vitesse de chute brutale suivante est de l'ordre de  $10^4$  K/s. Cette

chute qui dure moins de 10 ms finit aux alentours de 1180°C et traduit l'extraction importante de la chaleur lors du tout premier contact entre la fonte liquide et le substrat.

Il s'ensuit une étape d'environ 120 ms au cours de laquelle la température diminue progressivement de 1180 à 1150°C avec de fortes perturbations.

Compte tenu des observations microstructurales de la peau de la goutte indiquant que celle-ci se solidifie selon le mode eutectique métastable (1111°C) il est peu probable que cette phase de refroidissement s'accompagne d'un début de solidification. Par contre, au vu des désorientations de croissance des lamelles de cémentite (voir la figure 4-9 (a)) au bord en contact avec le substrat on peut penser que :

*La force de l'impact fait onduler la fonte liquide avant qu'elle se soit solidifiée. Cette ondulation est détectée par la photodiode et se manifeste sous forme de perturbations au cours de l'acquisition.*

À partir de 1150 °C, les perturbations diminuent. La température chute alors avec une vitesse de l'ordre de  $10^3$  K/s pendant une période de 60 ms au cours de laquelle la température devient inférieure à celle de l'eutectique métastable ce qui est en accord avec le mode de solidification de la goutte : eutectique blanc. Puis, la vitesse de refroidissement ralentit.

Nous avons reporté sur *la figure 4-19* les données industrielles de refroidissement d'un tuyau DN200. Nous pouvons remarquer que la vitesse de refroidissement de la goutte est plus rapide que celle du tuyau. Précisément, au passage de la température d'eutectique métastable, la vitesse de refroidissement de la goutte est environ cinq fois plus grande que celle du tuyau.

#### **4.4 : Discussion et établissement du modèle physique de solidification**

La technique de « chute de goutte » a été décrite précisément dans la première partie de ce chapitre. Les microstructures des échantillons obtenus par cette technique ont été caractérisées qualitativement et quantitativement. Nous avons montré que :

- La fraction volumique de graphite est proche de 0 dans « la peau » des échantillons bruts de coulée, par contre après traitement thermique une fraction volumique proche de l'état le plus stable est mesurée ;
- La densité surfacique des nodules de graphite dans les échantillons bruts de coulée est moins élevée que celle dans les échantillons traités thermiquement ;

- Les petits nodules de graphite se concentrent au bord en contact avec le substrat à l'état brut de coulée. Après traitement thermique la distribution en taille des nodules est plus homogène dans l'épaisseur ;
- La vitesse de solidification (estimée par la mesure de la distance interlamellaire) diminue très rapidement de la surface au contact avec le substrat à la surface libre.

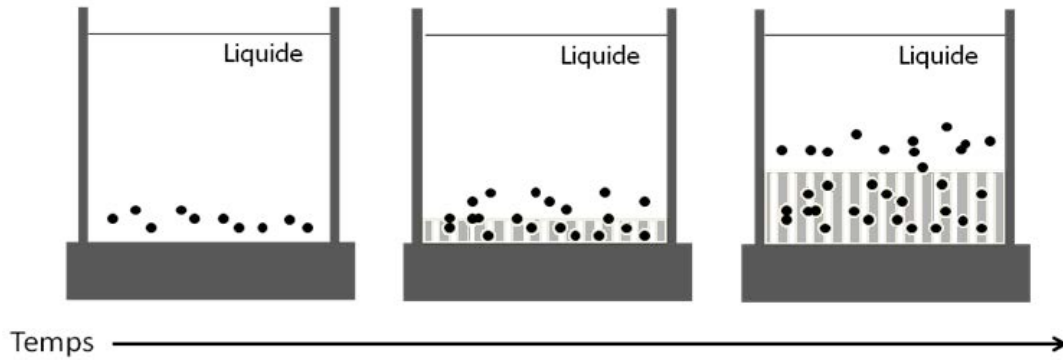
Comparant les résultats avec le chapitre précédent, nous avons pu conclure que :

- Les échantillons de « chute de goutte » sont plus éloignés de l'équilibre eutectique stable que les produits centrifugés : les microstructures sont des précurseurs de celles des tuyaux ;
- Les germes des nodules de graphite sphéroïdal existent dans les premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée bien que la solidification volumique se fasse selon le mode eutectique métastable.

Les microstructures de la fonte à graphite sphéroïdal (GS) obtenues par solidification au contact d'une lingotière métallique froide prouvent qu'il existe une compétition intense entre la croissance de la cémentite (eutectique métastable) et la germination du graphite (eutectique stable) sous forme sphéroïdale lors de la solidification.

Le modèle physique de la solidification de la fonte au contact d'une lingotière métallique froide est inspiré par les microstructures de tuyaux fabriqués par le procédé De Lavaud et des échantillons obtenus dans l'expérience de « chute de goutte ». Les observations montrent que les particules de graphite se répartissent dans toute l'épaisseur solidifiée, même dans la partie au contact du substrat froid. Ceci fait penser que, sous fort gradient de température, la compétition entre la germination de l'eutectique stable (avec graphite) et la croissance de l'eutectique métastable (avec cémentite) commence dès les tout premiers instants de la solidification.

On peut admettre que toute la chaleur dégagée au cours de la solidification est extraite par le substrat refroidissant. La solidification commence donc à partir de la surface au contact avec le substrat. *La figure 4-20* illustre le processus de cette compétition : des nodules de graphite commencent à germer dès que la température de la fonte liquide atteint la température de liquidus graphitique ; lorsque la température de la fonte liquide atteint la température de l'eutectique métastable, des lamelles de l'eutectique métastable apparaissent et croissent avec une vitesse considérable, en enrobant les nodules de graphite déjà plus ou moins développés ; en même temps, de nouveaux nodules de graphite germent devant le front de croissance de l'eutectique métastable.



**Figure 4-20 :** Illustration schématique de la progression de la solidification dirigée d'une fonte de type GS : germination initiale de particules de graphite dans la région en surfusion du liquide, germination et croissance dirigée ultérieure de l'eutectique métastable, piégeage des sphéroïdes de graphite par le front de solidification eutectique métastable.

La création des nodules de graphite est reliée directement à la surfusion locale du liquide relative à la germination des nodules de graphite. Quand l'incrément de la surfusion de germination est positif, l'incrément de la densité des nodules de graphite «  $dN$  » apparus en un point au cours d'un pas de temps est donné par l'équation (2.13). Ainsi, en un point de coordonnée  $z$ , la densité totale de nodules de graphite présents au moment où le front eutectique métastable arrive, «  $t = t_z$  », est égale à la somme des «  $dN$  » entre le début du refroidissement «  $t = 0$  » et le temps  $t_z$  :

$$N_z = \int_{t=0}^{t=t_z} \frac{dN}{dt} \cdot dt \quad (4.3)$$

Les distances « géométriques » entre l'isotherme de liquidus graphitique, l'isotherme eutectique métastable et l'isotherme de l'interface solide/liquide sont influencées par le gradient de température dans le liquide devant le front de solidification.

Prenant un point de coordonnée  $z$  dans l'échantillon, où la croissance d'un nodule commence à l'instant de germination «  $t = t_{ger}$  » et finit au moment où le front eutectique métastable arrive, «  $t = t_z$  » nous pouvons calculer comme suit la taille finale d'un nodule de graphite :

$$r^g = {}^0r^g + \int_{t=t_{ger}}^{t=t_z} \frac{dr^g}{dt} \cdot dt \quad (4.4)$$



avec

$r^g$  : Rayon de graphite initial.

Le modèle de la solidification en « peau » établi ci-dessus sera la base physique de la modélisation numérique présentée dans le chapitre 5. Ce modèle sera alimenté par les acquisitions de la photodiode à partir desquelles nous estimerons les conditions thermiques locales de la solidification en « peau », en particulier l'évolution des gradients de température et de la position du front de solidification afin de déterminer l'évolution de la fraction et de la densité de nodules de graphite en fonction des conditions locales de solidification.

Nous espérons ainsi comprendre ce qui se passe dans « la peau » du tuyau, pour proposer des conditions de procédé plus appropriées, afin d'améliorer la qualité du produit.

## Chapitre 5

### Modélisation de la solidification de la peau

## Chapitre 5 : Modélisation de la solidification de la peau

### Objectifs

- Présenter le modèle unidimensionnel et la solution numérique ;
- Faire le point sur la reconstitution de l'évolution des conditions thermiques locales de solidification ;
- Exploiter les résultats pour estimer la germination et la croissance des nodules de graphite dans l'état liquide ;
- Examiner les résultats expérimentaux des chapitres 3 et 4 à la lumière des résultats théoriques du modèle ;
- Proposer des conditions thermiques de la solidification les plus convenables pour le procédé de centrifugation.

Les microstructures de la fonte à graphite sphéroïdal (GS) obtenues par solidification au contact d'une lingotière métallique froide font penser qu'il existe une compétition intense entre la croissance de la cémentite (eutectique métastable) et la germination du graphite (eutectique stable) sous forme sphéroïdale lors de la solidification.

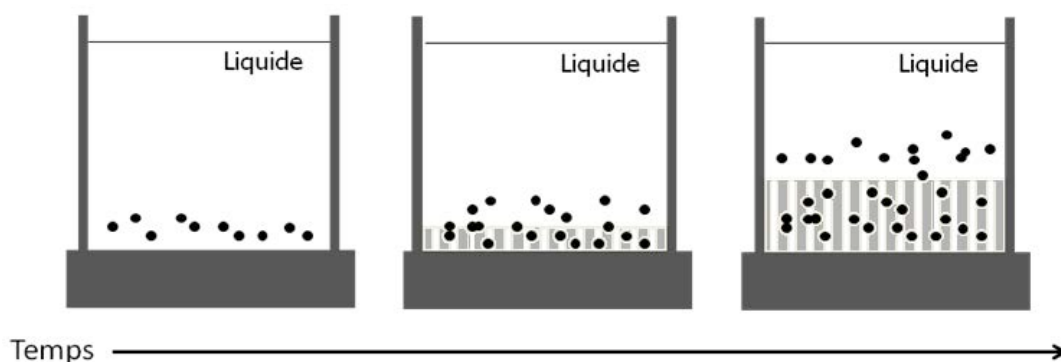
Nous avons déjà montré dans le chapitre bibliographique que la solidification dirigée des fontes sous faible gradient de température a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques.

Dans ce chapitre, nous allons analyser et modéliser la solidification dirigée de la fonte, avec une attention particulière pour la compétition des deux réactions eutectiques, sous fort gradient de température et pour une vitesse de solidification élevée, conditions thermiques peu explorées jusqu'à présent. Nous utilisons pour cela un modèle unidimensionnel de solidification qui sera présenté dans la première partie de ce chapitre. Le choix des conditions thermiques locales sera basé sur les informations thermiques fournies par les études industrielles sur la centrifugation et par les essais en laboratoire de « chute de goutte ». Le modèle a pour objectif d'aider à comprendre ce qui se passe dans « la peau » des tuyaux centrifugés en cours de solidification, pour proposer des conditions de coulée optimales pour le procédé de fabrication.

## 5.1 : Modèle physique

Le modèle physique de la solidification de la fonte au contact d'une lingotière métallique froide est inspiré par les observations des microstructures faites sur les tuyaux centrifugés « bruts de coulée » et sur les gouttes solidifiées en laboratoire. Les observations montrent que les nodules de graphite se répartissent dans toute l'épaisseur solidifiée, même dans la partie au contact de la coquille de centrifugation (ou du substrat dans l'expérience de « chute de goutte »). Ceci fait penser que, sous très fort gradient de température, la compétition entre la germination de l'eutectique stable (avec graphite) et la croissance de l'eutectique métastable (avec cémentite) commence dès les tout premiers instants de la solidification.

Commençons par rappeler les principales hypothèses du modèle physique que nous proposons pour décrire la solidification et la formation des microstructures des fontes coulées dans ces conditions.



*Figure 4-20 : Illustration schématique de la progression de la solidification dirigée d'une fonte de type GS : germination initiale de particules de graphite dans la région en surfusion du liquide, germination et croissance dirigée ultérieure de l'eutectique métastable, piégeage des sphéroïdes de graphite par le front de solidification eutectique métastable.*

Du point de vue des transferts de chaleur, on peut admettre que toute la chaleur dégagée au cours de la solidification est extraite par le substrat refroidissant (coquille ou autre). La solidification commence donc à partir de la surface au contact avec le substrat. La figure 4-20 illustre le processus de cette compétition : des nodules de graphite commencent à germer dès que la température de la fonte liquide atteint la température de liquidus graphitique ; lorsque la température de la fonte liquide atteint la température de l'eutectique métastable, des lamelles de l'eutectique métastable apparaissent et croissent avec une vitesse considérable, en

enrobant les nodules de graphite déjà plus ou moins développés ; en même temps, de nouveaux nodules de graphite germent devant le front de croissance de l'eutectique métastable.

Une très grosse partie du travail de résolution numérique des équations mathématiques décrivant le modèle physique est consacrée au traitement du transfert de chaleur ; elle est détaillée plus loin dans la section intitulée « Modèle numérique de la solidification unidirectionnelle ».

Les principaux résultats de la modélisation du transfert de chaleur importants pour la compréhension de la formation des microstructures sont : la température du front de solidification eutectique métastable, sa vitesse de progression et le champ de température dans le liquide devant l'interface solide/liquide. La température du front doit être comparée aux différentes températures d'équilibre caractéristiques de la fonte coulée. La vitesse de progression de l'interface eutectique permet d'estimer la finesse de la microstructure eutectique métastable. Le champ de température permet de traiter quantitativement les phénomènes de germination et de croissance des nodules de graphite dans le liquide en avant du front de solidification métastable. Dans les paragraphes suivants, nous rappelons les équations décrivant les différentes composantes du modèle.

### 5.1.1 : Températures d'équilibre thermodynamique

Il a été mentionné dans la bibliographie que les fontes industrielles peuvent être considérées comme des alliages ternaires Fe-C-Si. Rappelons que les températures d'équilibre importantes sont [LACAZE 1998] :

- Température de liquidus austénitique (°C)

$$T_L^{\gamma} = 1569 - 97,3 \cdot (\%C + 0,23 \cdot \%Si) \quad (2.1)$$

- Température de liquidus graphitique (°C)

$$T_L^g = 389 \cdot (\%C + 0,28 \cdot \%Si) - 534,5 \quad (2.2)$$

- Température eutectique stable (°C)

$$T_{Es} = 1154 + 4,67 \cdot \%Si \quad (2.3s)$$

- Température eutectique métastable (°C)

$$T_{Em} = 1148 - 15 \cdot \%Si \quad (2.3m)$$

### 5.1.2 : Croissance forcée de l'eutectique métastable

Les relations entre température de transformation, vitesse de solidification et taille de microstructure (distance interlamellaire) ont déjà été présentées dans le chapitre bibliographique. La surfusion locale de croissance de l'eutectique métastable est reliée à la vitesse de croissance du front eutectique métastable par la relation suivante :

$$\Delta T_{Em} = 2 \cdot \sqrt{K_I^{\alpha/\beta} \cdot K_D \cdot v_s} \quad (2.21)$$

Par ailleurs, la distance interlamellaire peut être calculée comme suit :

$$d_L = \sqrt{\frac{K_I^{\alpha/\beta}}{K_D \cdot v_s}} \quad (2.22)$$

### 5.1.3 : Germination des nodules de graphite

Les différents modèles traitant de la germination du graphite ont également présentés été dans le chapitre bibliographique. Dans notre modèle, la cinétique de germination des nodules de graphite est décrite par les équations ci-dessous, telles qu'elles ont été proposées par Lesoult et coll. [Lesoult 1998], de façon à pouvoir tenir compte d'un effet d'inoculation plus ou moins efficace :

$$dN = A_n (\Delta T_L^g)^{n-1} (g^l V^{off}) \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} dt \quad \text{lorsque} \quad \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} > 0 \quad (2.13)$$

$$dN = 0 \quad \text{lorsque} \quad \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} < 0 \quad (2.14)$$

La création des nodules de graphite est ainsi reliée directement à la surfusion locale du liquide par rapport à la température de liquidus du graphite.

Quand l'incrément de la surfusion de germination est positif, l'incrément de la densité de nodules de graphite «  $dN$  » apparus en un point au cours d'un pas de temps est donné par l'équation (2.13). Ainsi, en un point de coordonnée  $z$ , la densité totale de nodules de graphite

présents au moment où le front eutectique métastable arrive, «  $t = t_z$  », est égale à la somme des «  $dN$  » entre le début du refroidissement «  $t = 0$  » et le temps  $t_z$  :

$$N_z = \int_{t=0}^{t=t_z} \frac{dN}{dt} \cdot dt \quad (4.3)$$

Les distances « géométriques » entre l'isotherme de liquidus graphitique, l'isotherme eutectique métastable et l'isotherme de l'interface solide/liquide sont influencées par le gradient de température dans le liquide devant le front de solidification.

#### 5.1.4 : Croissance des nodules de graphite

Dans le cadre de notre modèle, nous ne considérons que les cas dans lesquels les nodules de graphite croissent sans coquille austénitique, comme dans l'étape de précipitation du graphite pro-eutectique décrite dans le chapitre bibliographique (§ 2.2.2.3).

En un point de coordonnée  $z$  dans l'échantillon, la croissance d'un nodule commencera à l'instant de germination, «  $t = t_{ger}$  », et finira au moment où le front eutectique métastable arrivera en  $z$ , «  $t = t_z$  ». La taille finale d'un nodule de graphite peut donc être calculée comme suit :

$$r^g = {}^0r^g + \int_{t=t_{ger}}^{t=t_z} \frac{dr^g}{dt} \cdot dt \quad (4.4)$$

avec

${}^0r^g$  : rayon de graphite initial.

et

$$\frac{dr^g}{dt} = K \cdot \frac{\rho^l}{\rho^g} \cdot \frac{(w_C^{l/g} - w_C^{l/g})}{(w_C^g - w_C^{l/g})} \quad (2.14) \text{ et } (2.16)$$

## 5.2: Modèle numérique de la solidification unidirectionnelle

Dans cette partie, nous présenterons d'abord le modèle unidimensionnel de solidification [GANDIN 2000], que nous utilisons pour estimer l'évolution des conditions thermiques locales de solidification lors des essais de chute de goutte. Le second paragraphe sera consacré à décrire la méthode de résolution numérique des équations décrivant la solidification unidimensionnelle. Cette méthode est une adaptation de la méthode numérique déjà proposée

pour un problème de solidification du métal liquide sur un substrat métallique froid [RANGEL 1996].

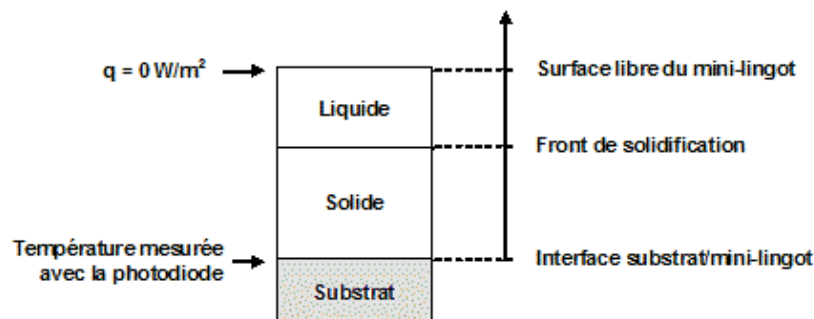
### 5.2.1 : Modèle unidimensionnel

Les mesures de température réalisées avec la photodiode lors des expériences de chute de goutte seront exploitées grâce à un modèle thermique unidimensionnel de solidification. Il s'agit d'une adaptation d'un modèle développé originellement par Gandin pour étudier la transition colonnaire-équiaxe lors de la solidification de lingotins d'alliages à base d'aluminium.

Le modèle thermique vise essentiellement à reconstituer l'évolution de la vitesse de solidification et du gradient de température moyen dans le liquide au front de solidification durant la solidification des premières centaines de  $\mu\text{m}$  de la goutte projetée sur le substrat froid.

#### 5.2.1.1 : Hypothèses et conditions aux limites

La figure 5-1 illustre les conditions aux limites utilisées pour le calcul de l'évolution de la vitesse de solidification et des gradients de température. Au bas du mini-lingot (en  $z = 0$ ), nous imposons comme température de surface la température mesurée expérimentalement avec la photodiode ; en haut du mini-lingot (en  $z = z_{\text{max}}$ ), deux conditions peuvent être imposées : surface adiabatique, ou température de la surface libre constante et égale à la température de surchauffe de l'alliage coulé.

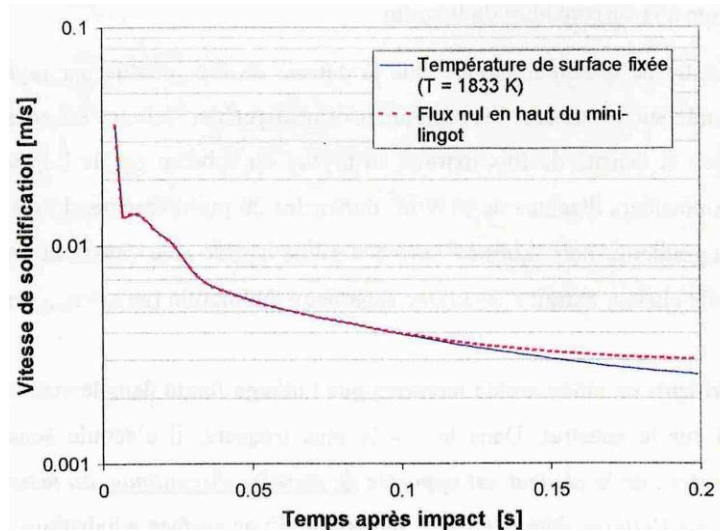


**Figure 5-1 :** Conditions aux limites utilisées pour le calcul de l'évolution de la vitesse de solidification et des gradients de température



La figure 5-2 montre les évolutions de la vitesse de solidification estimées par LADEUILLE, respectivement en prenant comme condition limite à la surface supérieure :

- une densité de flux nulle,
- une température de surface égale à la température de surchauffe de l'alliage coulé.



**Figure 5-2 :** Influence de la condition limite de la surface libre sur les estimations de la vitesse de solidification [LADEUILLE 2001]

Nous remarquons que les courbes d'évolution de la vitesse de solidification sont pratiquement confondues lorsque le temps de contact avec le substrat est inférieur à 100 ms. Pour des temps de contact compris entre 100 et 200 ms, l'écart entre les estimations des vitesses reste inférieur à 15%. Compte tenu de cette très faible différence, nous avons adopté dans notre traitement une condition de température de surface libre fixée égale à la température de surchauffe de l'alliage coulé.

Pour éviter la complexité, cinq hypothèses ont été prises en considération :

- la hauteur totale du mini-lingot reste constante ;
- les transferts de chaleur dans le métal liquide se font uniquement par conduction thermique ;
- le front de réaction eutectique métastable est confondu avec une surface isotherme ;
- la germination de l'eutectique métastable se produit au niveau de la surface de l'échantillon au contact avec le substrat, à une température unique ;

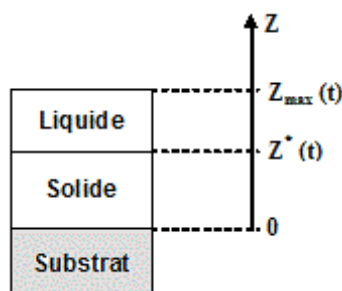
- la germination et la croissance des nodules de graphite dans le liquide devant le front de solidification ne modifient ni la composition chimique, ni l'état thermique du métal liquide.

La troisième hypothèse est relative à l'un des principaux paramètres du modèle : la température de germination de l'eutectique métastable. La dernière hypothèse évite l'évaluation du bilan de masse de carbone en cours de solidification et facilite la résolution du problème de transfert de chaleur.

### 5.2.1.2 : Formulation mathématique

La figure 5-3 montre un schéma simplifié du lingotin déposé sur le substrat et le système de coordonnées utilisé pour le calcul :

- l'interface substrat – lingotin en  $z = 0$  ;
- le front de solidification en  $z = z^*$ ;
- la surface libre du lingotin en  $z = z_{\max}$ .



**Figure 5-3 :** Schéma des différents domaines et interfaces considérés dans le modèle unidimensionnel de solidification.

Lors de la solidification du lingotin, le transfert de chaleur est supposé purement conductif. Il est décrit avec les équations suivantes :

- dans le domaine solide, pour  $0 \leq z \leq z^*$

$$\rho^s \cdot c_p^s \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ k^s \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right] \quad (5.1)$$

- dans le domaine liquide, pour  $z^* \leq z \leq z_{\max}$

$$\rho^l \cdot c_p^l \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ k^l \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right] \quad (5.2)$$

- à l'interface solide/liquide

$$k^s \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=z^*}^s - k^l \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=z^*}^l = \rho^s \cdot \Delta_s^l h \cdot v_s \quad (5.3)$$

avec

$k^s, k^l$  : conductivités thermiques du solide et du liquide, supposées constantes ;

$\rho^s, \rho^l$  : masses volumiques du solide et du liquide, supposées constantes ;

$c_p^s, c_p^l$  : capacités thermiques massiques du solide et du liquide, supposées constantes ;

$\Delta_s^l h$  : enthalpie massique de fusion ;

$v_s$  : vitesse de l'interface solide-liquide ;

$z^*$  : position du front de solidification,  $z$  est la coordonnée normale à la surface du substrat.

### 5.2.2 : Procédure itérative physique

La figure 5-4 illustre l'algorithme itératif utilisé pour résoudre numériquement le système d'équations de la modélisation.

Tant que la température de la surface du métal au contact du substrat est supérieure à la température de germination de l'eutectique métastable,  $T_{GEm}$ , le métal reste liquide partout, à quelques « inclusions cristallines » de graphite près. L'équation de la chaleur est alors résolue par différences finies dans un seul sous-domaine : le sous-domaine liquide (voir la figure 5-5 (a)).

Lorsque la température de surface devient inférieure à la température de germination, un sous-domaine solide est ajouté (voir la figure 5-5 (b)). Pendant la solidification du lingotin, la température de l'interface solide/liquide  $T^*$  est déterminée de façon itérative à chaque pas de temps en résolvant les équations de la chaleur par différences finies. Sa valeur est ajustée jusqu'à ce que les quatre conditions de convergence notées ci-dessous, et détaillées dans la partie suivante, soient satisfaites :

- l'écart absolu entre les vitesses de solidification réduites (voir §5.3) des pas  $n$  et  $n+1$  soit inférieur ou égal à une valeur  $\varepsilon$  ;

- l'écart absolu entre les épaisseurs solidifiées réduites (voir §5.3) de pas n et n+1 soit inférieur ou égal à une valeur  $\varepsilon$  ;
- les écarts absolus entre les champs de température réduits (voir §5.3) dans le liquide de pas n et n+1 soient inférieurs ou égaux à une valeur  $\varepsilon$  ;
- les écarts absolus entre les champs de température réduits (voir §5.3) dans le solide de pas n et n+1 soient inférieurs ou égaux à une valeur  $\varepsilon$ .

Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le front de solidification atteigne une épaisseur de 500 micromètres.

A partir de la température de l'interface solide/liquide ainsi calculée à un pas de temps donné, nous pouvons déduire la surfusion locale de la croissance de l'eutectique métastable. Nous pouvons calculer alors la vitesse de solidification (caractère cinétique) et la distance interlamellaire (caractère morphologique) grâce aux équations (2.21) et (2.22). L'équation (2.21) peut être réécrite comme suit :

$$v_s = \frac{(\Delta T_{Em})^2}{4 \cdot K_I^{\alpha/\beta} \cdot K_D} \quad (2.21 \text{ trans.})$$

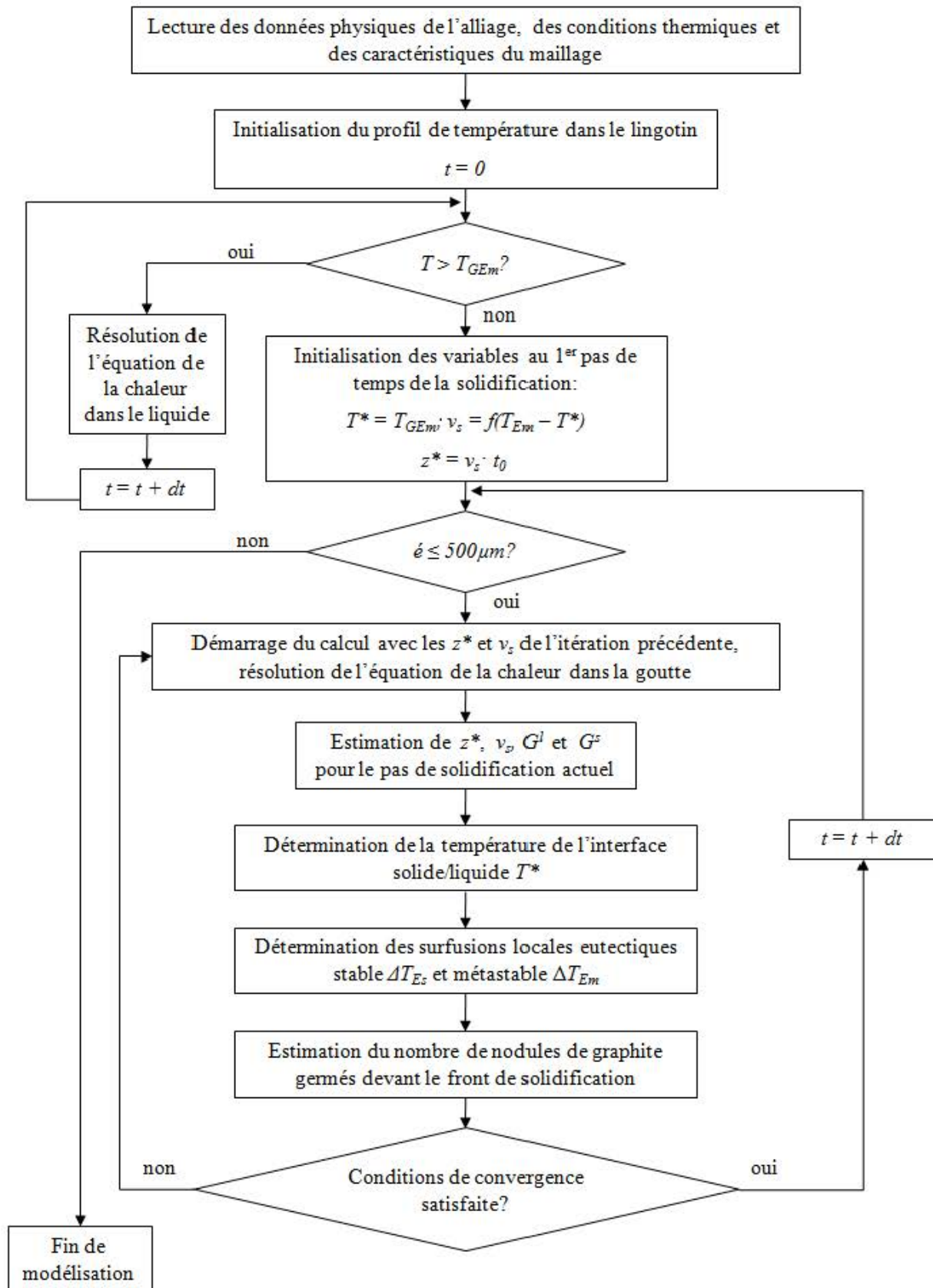
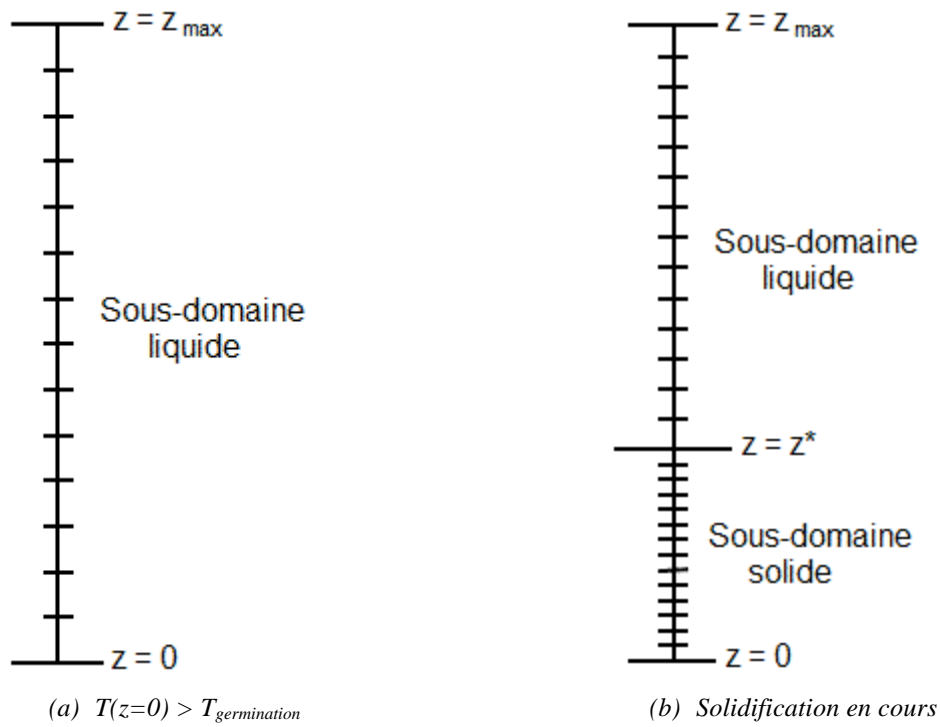


Figure 5-4 : Algorithme utilisé dans modèle physique

A partir du champ de température dans le liquide devant l'interface solide/liquide, nous pouvons calculer la surfusion de la germination des nodules de graphite en tout point « z » devant le front de solidification en fonction du temps. Ainsi nous pouvons obtenir l'incrément de la surfusion de germination en fonction du temps pour déterminer la possibilité de germination des nodules de graphite en ce point (voir les équations (2.13) et (2.14)). La densité finale de nodules dans le solide est donnée par l'équation ci-dessous :

$$N_z = \int_{t=0}^{t=t_z} A_n \cdot (\Delta T_L^g)^{n-1} \cdot (g^l V^{off}) \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} \cdot dt \quad (5.4)$$



**Figure 5-5 :** Maillages du lingotin successivement utilisés pour estimer la distribution de température dans le lingotin par différences finies

La taille finale d'un nodule de graphite situé au point « z » et ayant germé à l'instant «  $t_{ger}$  » est calculé par l'équation (5.5) :

$$r_z^g = r_0^g + \int_{t=t_{ger}}^{t=t_z} K \cdot \frac{\rho^l}{\rho^g} \cdot \frac{(w_C^{l/g} - w_C^{e/g})}{(w_C^g - w_C^{l/g})} \cdot dt \quad (5.5)$$

Les caractères cinétique et morphologique de l'eutectique métastable, et la distribution des nodules de graphite en fonction de la distance à la surface,  $z$ , nous donnent un aspect global de la compétition entre la croissance de l'eutectique métastable et la germination (et la croissance) des nodules de graphite.

### 5.3 : Solution numérique et procédure d'itération

La solution numérique de la modélisation de la solidification de chute de goutte est une adaptation du modèle numérique concernant le problème de la solidification du métal liquide sur un substrat métallique froid [RANGEL 1995]. Ce modèle consiste à résoudre le problème du transfert de chaleur à un front de solidification plan, lorsque le métal liquide est déposé sur un substrat refroidissant.

#### 5.3.1 : Transformation de système dimensionnel à adimensionnel

Le problème est résolu par une méthode de suivi de front. Pour en faciliter la résolution, une transformation de système dimensionnel en adimensionnel est nécessaire. Cette transformation permet de transformer un problème à frontières mobiles en un problème à frontières fixes. Pour ce faire, nous introduisons les coordonnées réduites suivantes :

- coordonnée normale du lingotin :

$$\tilde{z} = \frac{2}{\pi} \cdot \tan^{-1} \left( \frac{z}{z^*} \right) \quad (5.6)$$

- températures du lingotin :

$$\theta^l = \frac{(T^l - T^*)}{(T_{ini} - T^*)} \quad (5.7)$$

$$\theta^s = \frac{(T^s - T^*)}{(T^* - T_0)} \quad (5.8)$$

avec :

$\tilde{z}$  : coordonnée réduite normale à la surface du substrat ;

$T_{ini}$  : température de surchauffe de l'alliage coulé ;

$T^s, T^l$  : températures du solide, et du liquide, respectivement, en un point donné ;

$T_0$  : température mesurée par la photodiode ;

$\theta^s, \theta^l$  : températures réduites du solide et du liquide.

Avec ce changement de variables, les frontières spatiales des domaines du lingotin et les températures sont désignées comme indiquées dans *le tableau 5-1*.

Symbole	Coordonnée		Température	
	$z$	$\tilde{z}$	$T$	$\theta$
Surface au contact avec le substrat	$0$	$0$	$T_0$	$-1$
Interface solide/liquide	$z^*$	$\frac{1}{2}$	$T^*$	$0$
Surface libre	$z_{max}$	$\frac{1}{2} < \tilde{z} < 1$	$T_{ini}$	$1$

**Tableau 5-1** : Frontières des domaines et températures dans le lingotin

### 5.3.2 : Résolution numérique

Avec les températures réduites définies précédemment, les équations du transfert de chaleur peuvent être réécrites en introduisant le nombre de Stefan, «  $St$  » [RANGEL 1996] :

$$St = \frac{c_p^s \cdot (T_f - T_0)}{\Delta_f H} \quad (5.9)$$

- pour  $0 < z < z^*$

$$\frac{\partial \theta^s}{\partial t} = \alpha^s \cdot \frac{\partial^2 \theta^s}{\partial z^2} \quad (5.10)$$

- pour  $z^* < z < z_{max}$

$$\frac{\partial \theta^l}{\partial t} - 2 \cdot A \cdot (z - z^*(t)) \cdot \frac{\partial \theta^l}{\partial z} = \alpha^l \cdot \frac{\partial^2 \theta^l}{\partial z^2} \quad (5.11)$$

- à  $z = z^*$

$$\theta^l = \theta^s \quad \text{et} \quad St^s \cdot k^s \cdot \frac{\partial \theta^s}{\partial z} - St^l \cdot k^l \cdot \frac{\partial \theta^l}{\partial z} = \frac{k^s}{\alpha^s} \cdot \frac{dz^*(t)}{dt} \quad (5.12)$$



avec

$$\alpha^s = \frac{k^s}{c_p^s \cdot \rho^s} \quad (5.13) \quad \text{et} \quad \alpha^l = \frac{k^l}{c_p^l \cdot \rho^l} \quad (5.14)$$

$$St^s = \frac{c_p^s \cdot (T^* - T_0)}{\Delta_j^s H} \quad (5.15) \quad \text{et} \quad St^l = \frac{c_p^s \cdot (T_{ini} - T^*)}{\Delta_j^s H} \quad (5.16)$$

Selon Rangel et Bian <sup>[RANGEL 1996]</sup>, la valeur du paramètre A [s<sup>-1</sup>] est de l'ordre du rapport entre la vitesse d'écoulement du jet et le diamètre du jet. En utilisant une vidéo rapide, LADEUILLE <sup>[LADEUILLE 2001]</sup> a réussi à évaluer la vitesse moyenne d'écoulement du jet : entre 1 et 2 m/s. Le diamètre du jet est voisin de celui de l'orifice percé au bas du creuset : entre 2 et 3 mm. D'où la valeur correspondante de A dans notre étude de l'ordre de 10<sup>2</sup> à 10<sup>3</sup>.

Introduisons à présent les nouvelles variables adimensionnelles  $\tilde{s}$  et  $\tau$  associées à l'épaisseur solidifiée  $z^*(t)$  et au temps  $t$  :

$$\tau = A \cdot t \quad (5.17)$$

$$\tilde{s} = \frac{z^*(t)}{Lc} \quad (5.18)$$

avec

$$Lc = \sqrt{\frac{\alpha^s}{A}} \quad (5.19)$$

Avec ces variables, les équations (5.9), (5.10) et (5.11) peuvent être transformées en :

- pour  $0 < \tilde{z} < \frac{1}{2}$

$$\frac{\partial \theta^s}{\partial \tau} = \frac{4}{\pi^2} \cos^4\left(\frac{\pi}{2} \tilde{z}\right) \frac{1}{\tilde{s}^2} \frac{\partial^2 \theta^s}{\partial \tilde{z}^2} + \left[ \frac{1}{\pi} \sin(\pi \tilde{z}) \frac{1}{\tilde{s}} \frac{d\tilde{s}}{d\tau} - \frac{2}{\pi} \sin(\pi \tilde{z}) \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \tilde{z}\right) \frac{1}{\tilde{s}^2} \right] \frac{\partial \theta^s}{\partial \tilde{z}} \quad (5.20)$$

- pour  $\frac{1}{2} < \tilde{z} < 1$

$$\frac{\partial \theta^l}{\partial \tau} = \frac{4a}{\pi^2} \cos^4\left(\frac{\pi}{2} \tilde{z}\right) \frac{1}{\tilde{s}^2} \frac{\partial^2 \theta^l}{\partial \tilde{z}^2} + \left[ \frac{1}{\pi} \sin(\pi \tilde{z}) \frac{1}{\tilde{s}} \frac{d\tilde{s}}{d\tau} - \frac{2a}{\pi} \sin(\pi \tilde{z}) \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \tilde{z}\right) \frac{1}{\tilde{s}^2} + \frac{2}{\pi} \sin(\pi \tilde{z}) - \frac{4}{\pi} \cos^2(\pi \tilde{z}) \right] \frac{\partial \theta^l}{\partial \tilde{z}} \quad (5.21)$$

$$- \hat{a} \tilde{z} = \frac{1}{2}$$

$$\theta^l = \theta^s \quad \text{et} \quad St^s \cdot \frac{\partial \theta^s}{\frac{\partial z}{z^*}} - St^l \cdot b \cdot \frac{\partial \theta^l}{\frac{\partial z}{z^*}} = \tilde{s} \cdot \frac{d\tilde{s}}{d\tau} \quad (5.22)$$

avec

$$a = \frac{\alpha^l}{\alpha^s} \quad (5.23) \quad \text{et}$$

$$b = \frac{k^l}{k^s} \quad (5.24)$$

### 5.3.3 : Procédure d'itération numérique

La procédure d'itération numérique est fondée sur la méthode Crank-Nicolson. Avec l'introduction d'une nouvelle variable  $B = \tilde{s}^2$ , la forme en différences finies de l'équation (5.22) est :

$$\frac{dB}{d\tau} = 2 \cdot \left( St^s \cdot \frac{\partial \theta^s}{\frac{\partial z}{z^*}} - b \cdot St^l \cdot \frac{\partial \theta^l}{\frac{\partial z}{z^*}} \right) \quad (5.25)$$

B est obtenu selon la méthode d'Euler :

$$B^{n+1} = B^n + \frac{\Delta\tau}{2} \left[ \left( \frac{dB}{d\tau} \right)^n + \left( \frac{dB}{d\tau} \right)^{n+1} \right] \quad (5.26)$$

La solution au temps réduit  $\tau^{n+1} = \tau^n + \Delta\tau$  est établie par l'introduction d'un autre indice d'itération  $p$  et procède comme suit :

1. Calcul des champs de températures dans le solide  $\theta^s(i)_p^{n+1}$  et dans le liquide  $\theta^l(i)_p^{n+1}$  selon la méthode TDMA et les valeurs réduites à  $\tau^n$ , et utilisation de la solution pour démarrer l'itération numérique.
2. Calcul de  $\left( \frac{dB}{d\tau} \right)_p^{n+1} = \left( \frac{dB}{d\tau} \right)^n$  selon l'équation (5.25).
3. Calcul de  $B_p^{n+1}$  selon la méthode d'Euler :

$$B_p^{n+1} = B^n + \Delta\tau \left( \frac{dB}{d\tau} \right)^n \quad (5.27)$$

4. Recalcul des champs de température dans le solide  $\theta^s(i)_{p+1}^{n+1}$  et dans le liquide

$\theta^l(i)_{p+1}^{n+1}$  en utilisant la méthode TDMA et les nouvelles valeurs de  $B_p^{n+1}$  et  $\left( \frac{dB}{d\tau} \right)_p^{n+1}$ .

5. Calcul de  $\left( \frac{dB}{d\tau} \right)_{p+1}^{n+1}$  selon l'équation (5.25) et  $B_{p+1}^{n+1}$  selon l'équation (5.26).

6. Si

$$\left| \left( \frac{dB}{d\tau} \right)_{p+1}^{n+1} - \left( \frac{dB}{d\tau} \right)_p^{n+1} \right| \leq \varepsilon, \quad (5.28)$$

$$\left| B_{p+1}^{n+1} - B_p^{n+1} \right| \leq \varepsilon, \quad (5.29)$$

$$\left| \theta^l(i)_{p+1}^{n+1} - \theta^l(i)_p^{n+1} \right| \leq \varepsilon \quad (5.30)$$

et

$$\left| \theta^s(i)_{p+1}^{n+1} - \theta^s(i)_p^{n+1} \right| \leq \varepsilon \quad (5.31)$$

la solution à  $\tau^{n+1} = \tau^n + \Delta\tau$  est trouvée. Sinon, on garde  $\left( \frac{dB}{d\tau} \right)_p^{n+1} = \left( \frac{dB}{d\tau} \right)_{p+1}^{n+1}$  et  $B_p^{n+1} = B_{p+1}^{n+1}$ ,

et retour à l'étape 4.

### 5.3.4 : Initialisation du début de la solidification

Un point important de la résolution numérique est l'initialisation du début de la solidification. Sans cela, nous ne pouvons pas démarrer l'itération numérique. Les paramètres nécessaires pour le démarrage de l'itération sont :

- La température initiale de l'interface solide/liquide ;
- Les champs de température initiaux dans le solide et dans le liquide ;
- La vitesse initiale d'avancement de l'interface solide/liquide ;
- L'épaisseur solidifiée éventuelle au premier pas.

La quatrième hypothèse du modèle (voir §5.2.1.1) impose la température de germination de l'eutectique métastable  $T_{ger}^{Em}$ . Considérant que la température de germination est la

température de l'interface initiale, nous pouvons estimer le gradient de température initial à l'interface solide/liquide dans le liquide selon la méthode TDMA.

A l'instant  $t = 0$ , l'épaisseur solidifiée est « nulle » ce qui rend difficile l'initialisation du champ de température dans « le solide ». Nous proposons de définir une notion « infiniment mince » pour décrire l'épaisseur « solidifiée » à  $t = 0$ . Dans cette épaisseur « infiniment mince », la température est homogène, et égale à la température de germination.

Avec la température de germination imposée, nous pouvons aussi estimer la vitesse initiale de croissance de l'eutectique métastable selon l'équation (5.32) d'où nous pouvons initialiser l'épaisseur solidifiée au premier pas de la solidification.

$$v_{sini} = \frac{(T_{Em} - T_{ger}^{Em})^2}{4 \cdot K_I^{\alpha/\beta} \cdot K_D} \quad (5.32)$$

L'homogénéisation de la température dans une épaisseur « infiniment mince » provoque une difficulté dans l'estimation du gradient de température initial à l'interface du côté solide. Bien que nous n'ayons pas besoin de cette valeur pour démarrer l'itération numérique, elle joue un rôle important dans l'estimation du flux de chaleur extrait de l'échantillon. Nous estimons que les gradients de température initiaux à l'interface et la vitesse d'avancement initiale de l'interface suivent la cinétique de l'interface décrite par l'équation (5.3), le gradient de température initial à l'interface dans le solide peut être estimé comme suit :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{t=0}^s = \frac{1}{k^s} \cdot \left[ \rho^s \cdot \Delta_s^l h \cdot v_{sini} + k^l \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{t=0}^l \right] \quad (5.3 \text{ trans.})$$

pour lequel nous avons la vitesse de l'interface initiale estimée selon la température de germination imposée, et nous pouvons estimer le gradient de température initial à l'interface dans le liquide selon le champ de température calculé dans le liquide à l'instant où démarre la solidification.

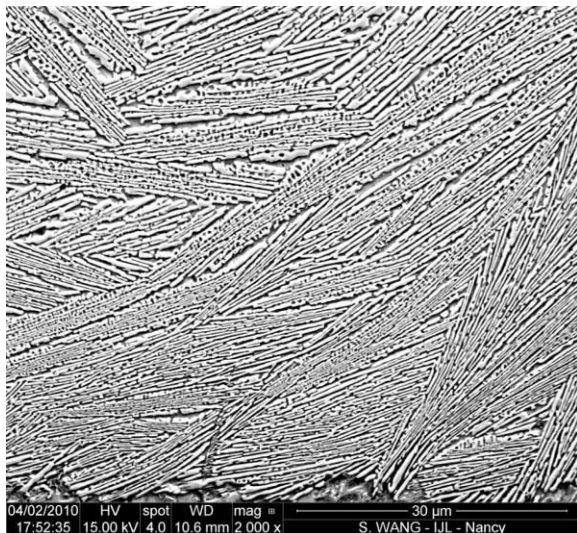
#### 5.4 : Résultats relatifs à la progression de l'eutectique métastable

Dans le chapitre précédent, nous avons distingué quatre phases sur les courbes température-temps obtenues par les essais « chute de goutte ». Les phases II, III et IV

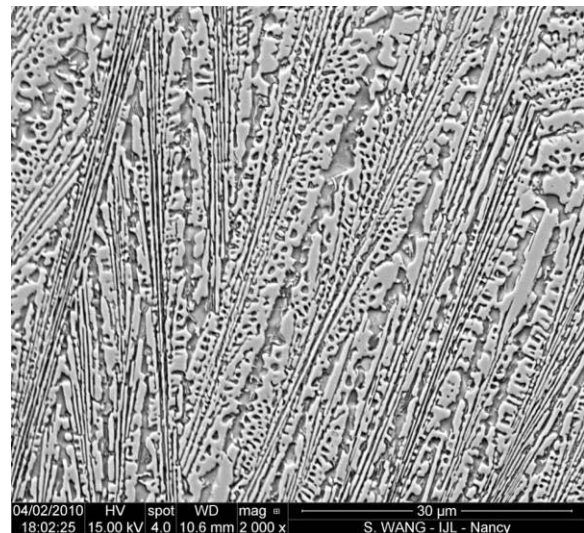
correspondant aux 200 premières millisecondes de la solidification que nous rappelons brièvement ici :

- 1) Phase II : chute importante de la température en environ 5 ms, la vitesse de refroidissement dans cette partie est de l'ordre de  $10^4$  K/s ;
- 2) Phase III d'une durée d'environ 120 ms : décroissance « lente » avec perturbations de la température jusqu'en dessous de la température d'eutectique stable;
- 3) Phase IV d'une durée d'environ 80 ms, décroissance de la température jusqu'aux alentours de 1000 °C avec une vitesse de refroidissement de l'ordre de  $10^3$  K/s.

Thermiquement, la phase II correspond à la valeur maximale du flux de chaleur au cours du refroidissement et au début de la solidification, juste après l'impact de la fonte liquide sur le substrat. La fin de la phase II représente probablement une diminution ou une interruption de l'extraction de la chaleur. Ce phénomène pourrait être dû au violent impact du liquide sur le substrat. La phase III correspondrait au rétablissement du contact entre l'échantillon et le substrat (*voir la figure 5-6 (b)*). Nous considérons que cette phase de refroidissement représente la partie de la solidification volumique de l'échantillon.



(a) Ondulation au contact avec le substrat

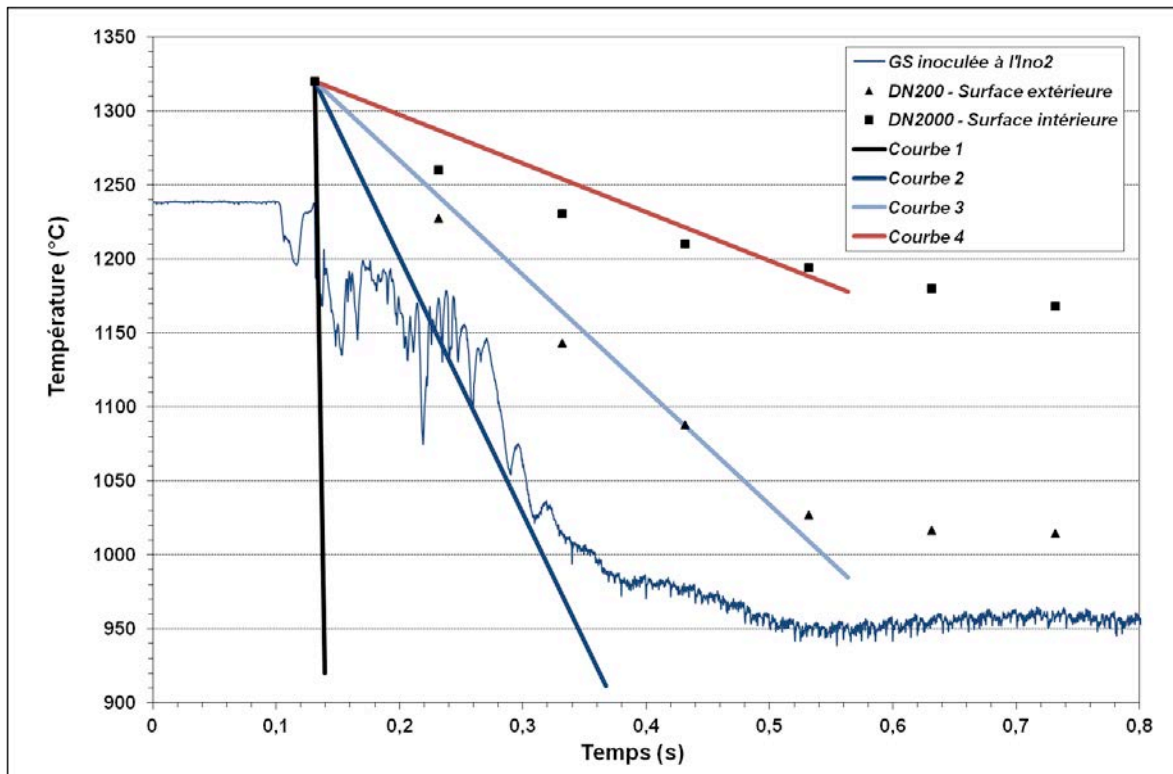


(b) Rétablissement du contact, 150 µm de la surface en contact avec le substrat au centre de photo

**Figure 5-6 :** Ondulation de la première couche et rétablissement du flux de chaleur

Compte tenu du fort bruitage de la courbe expérimentale Température-Temps, et pour avoir une vision d'ensemble de la solidification dans les échantillons « chute de goutte » et dans les tuyaux, nous avons établi quatre courbes température-temps « modèles » qui

représentent les vitesses de refroidissement de la surface en contact avec le substrat (voir la figure 5-7) :



**Figure 5-7 :** Courbes de refroidissement établies pour différentes vitesses de refroidissement

- la valeur maximale au cours du refroidissement et au début de la solidification pour la courbe 1 : 50000 K/s;
- la solidification volumique de l'échantillon pour la courbe 2 : 1730 K/s ;
- le refroidissement et la solidification du tuyau fabriqué par le procédé De Lavaud pour la courbe 3 : 780 K/s ;
- le refroidissement et la solidification du tuyau fabriqué par le procédé Wet Spray pour la courbe 4 : 330 K/s.

Les courbes 1 et 2 seront modélisées avec la composition chimique de l'échantillon « Ino2 » (3,87 %massique de C et 2,47 %massique de Si). Les courbes 3 et 4 seront modélisées respectivement avec les compositions chimiques des échantillons des tuyaux « DN200 » (3,84 %massique de C et 2,38 %massique de Si) et « DN2000 » (3,79 %massique de C et 2,40 %massique de Si).

Pour l'ensemble des modélisations la température de la coulée est fixée à 1320 °C (1593 K) comme celle du tuyau centrifuge. La température de la fin de la modélisation est fixée

entre 900 °C (1173 K) et 1000 °C (1273 K) selon la vitesse de refroidissement. Nous supposons que la germination des nodules de graphite se fait dès que la température devient inférieure au liquidus graphitique dans le liquide et que la germination de l'eutectique métastable se fait en dessous de celle de l'eutectique métastable. Différentes surfusions de germination de l'eutectique métastable ont été testées pour les différentes vitesses de refroidissement. Il n'y a pas d'effet de la surfusion de germination sur la convergence des courbes (voir annexe 4). *Le tableau 5-2* donne les températures d'équilibre utilisées pour les calculs compte tenu des différentes compositions chimiques.

Nuance	Température de liquidus graphitique (K)	Température de l'eutectique métastable (K)	N° de courbes
Ino2	1512,9	1384	Courbe 1 et 2
DN200	1491,5	1385,3	Courbe 3
DN2000	1474,2	1385	Courbe 4

*Tableau 5-2 : Températures d'équilibre utilisées, calculées selon les équations (2.2) et (2.3m)*

Les calculs sont arrêtés lorsque l'épaisseur solidifiée atteint 500 µm sauf pour la courbe 1. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement de 50000 K/s, conduit à une température négative dès 30 ms. Nous avons donc imposé une fin de modélisation à 900 °C, (après 8 ms), l'épaisseur solidifiée étant alors de 80 µm. Le tableau 5-3 donne pour chaque courbe la vitesse de refroidissement et les temps modélisés après l'impact de la fonte liquide sur le substrat.

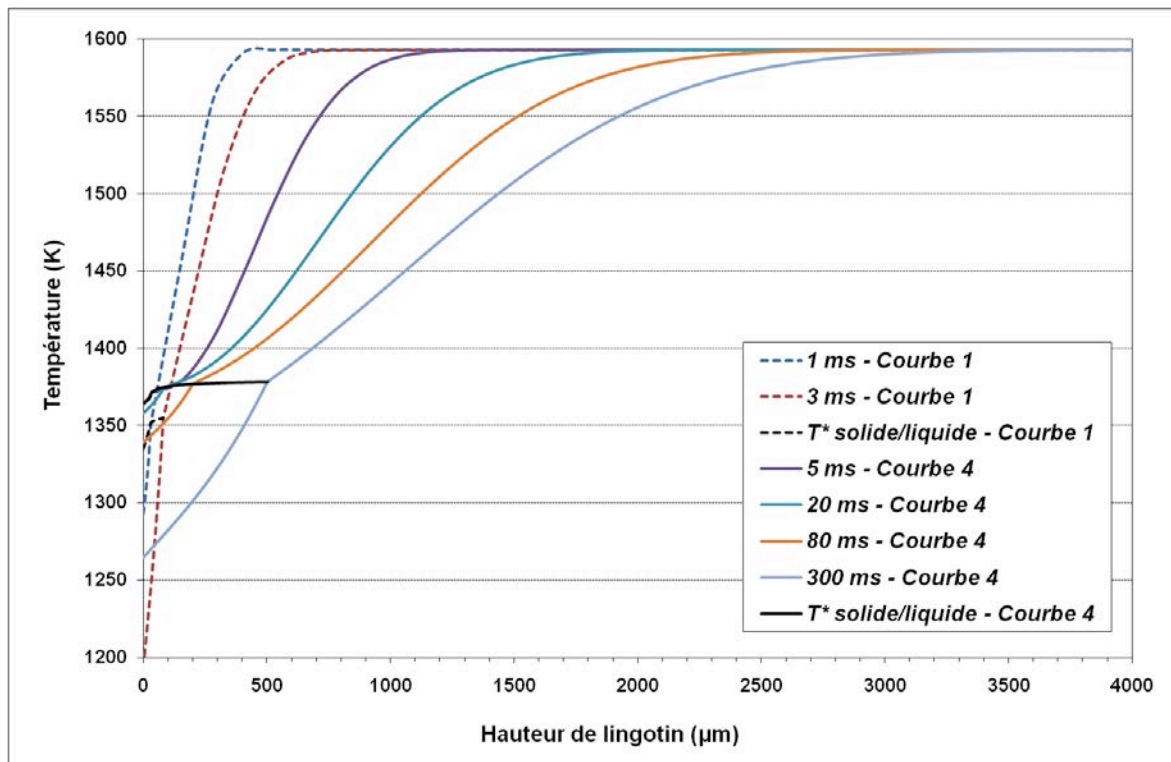
Paramètres	Courbe 1	Courbe 2	Courbe 3	Courbe 4
Vitesses de refroidissement (K/s)	50000	1730	780	330
Temps modélisés totaux (ms)	8	250	480	1000
Temps de solidification (ms)	3	120	185	300
Epaisseur solidifiée (µm)	80	500	500	500

*Tableau 5-3 : Paramètres de la modélisation*

### 5.4.1 : Champs de température

Le résultat des calculs des champs de température dans le liquide et dans le solide sont représentés sur *la figure 5-8* à différents temps pour les vitesses de refroidissement extrêmes : courbe 1 et courbe 4.

La température à l'interface solide/liquide est représentée en noir sur la figure. Cette température est la base pour calculer la surfusion de la croissance de l'eutectique métastable et la surfusion de la germination des nodules de graphite. Au-dessus de cette température, nous trouvons les champs de température dans le liquide et en dessous les champs de températures dans le solide.



*Figure 5-8 : Champs de température dans le solide et dans le liquide et position de l'interface de solidification*

L'allure des champs de température est similaire que ce soit pour différents temps de solidification ou pour différentes vitesses de refroidissement. Les champs de température dans le solide sont pratiquement linéaires. Ceux dans le liquide sont linéaires devant le front de solidification, puis tendent rapidement vers la température de coulée. Pour les épaisseurs maximales solidifiées, on constate que la température dans le liquide rejoint la température de coulée à 3 mm de la surface du lingotin ce qui justifie le choix des conditions au limite de



température de la surface libre constante et la hauteur de 5 mm utilisée pour la simulation numérique.

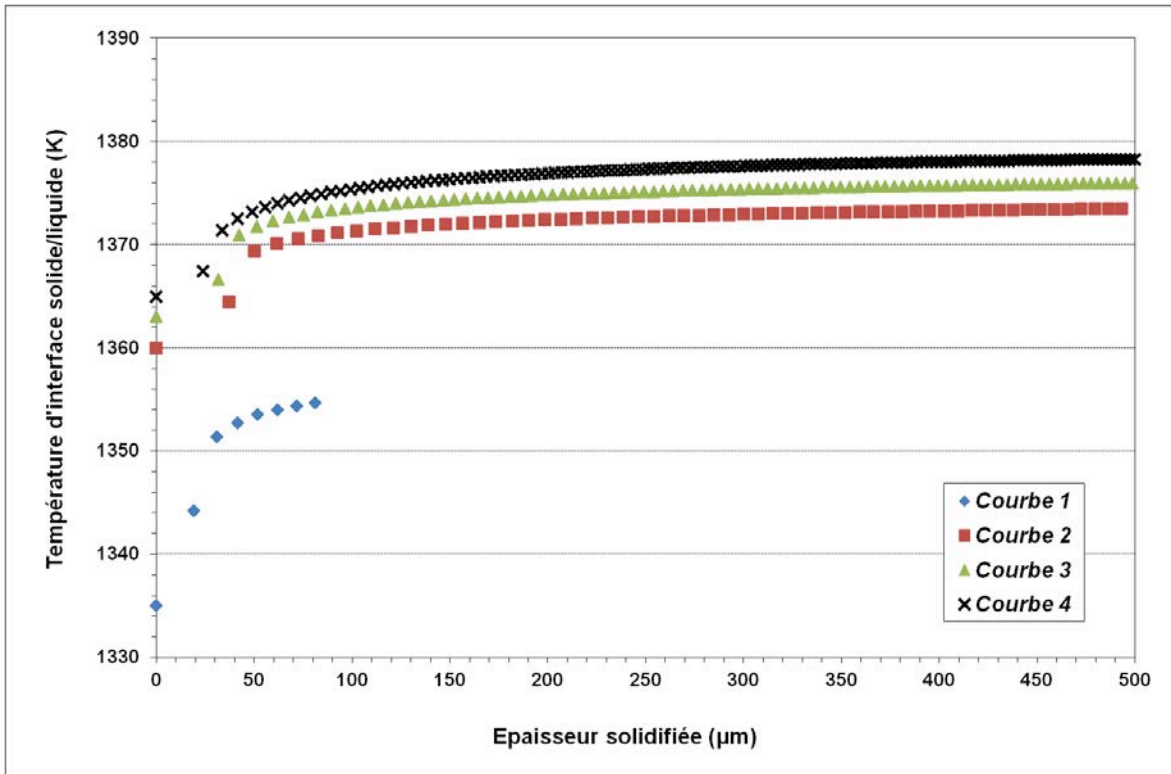
Comparant l'évolution des épaisseurs solidifiées entre les deux cas, nous constatons que pour une même épaisseur solidifiée, le temps nécessaire selon la courbe 1 est beaucoup plus faible que selon la courbe 4. Le ratio entre les temps nécessaires pour solidifier une même épaisseur (de l'ordre de 10) n'est pas du même ordre que le ratio entre les vitesses de refroidissement des deux courbes (de l'ordre de  $10^2$ ). Ici aussi, nous nous rendons compte que nous ne pouvons pas utiliser simplement la vitesse de refroidissement pour représenter la cinétique de la solidification. Pour bien décrire la solidification, le découplage de la vitesse de refroidissement en vitesse de solidification et gradients de température est nécessaire.

#### **5.4.2 : Températures d'interface solide/liquide**

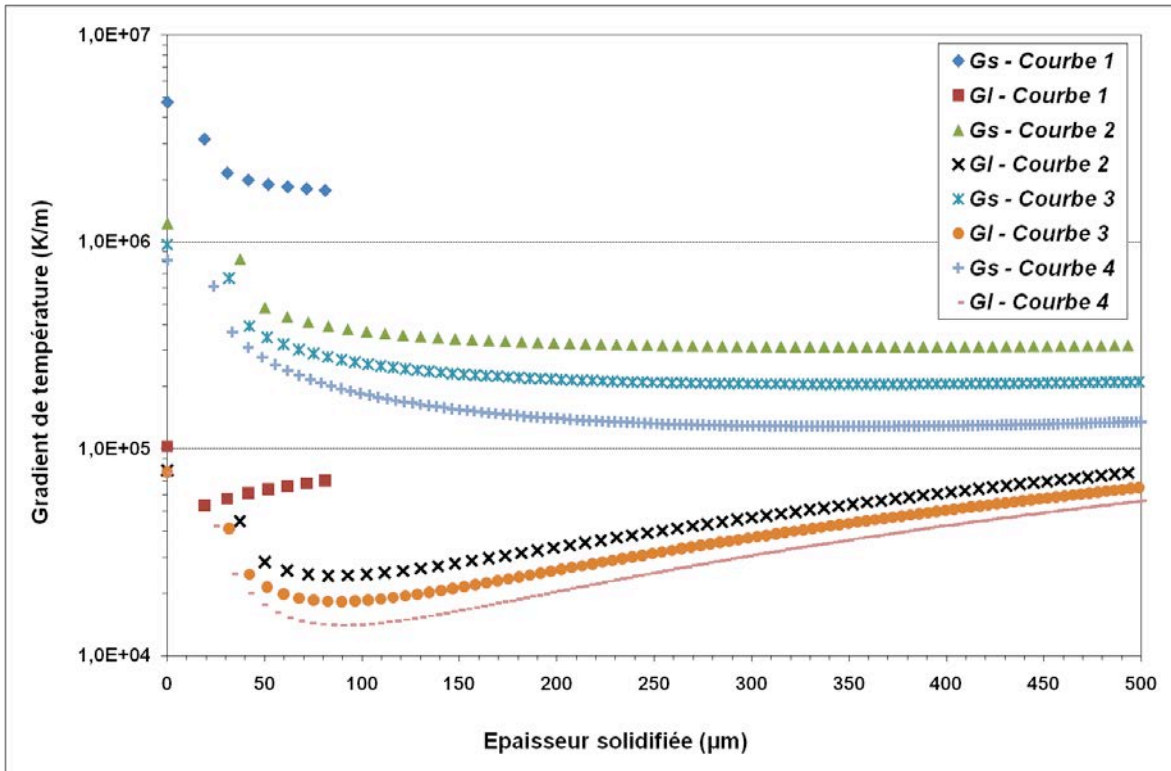
*La figure 5-9 illustre les températures de l'interface solide/liquide modélisées pour les quatre vitesses de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est importante, plus la température de l'interface solide/liquide est faible, c'est à dire que la surfusion de croissance correspondante est grande. Deux régimes peuvent être observés. Au tout début une remontée rapide de la température d'interface sur une épaisseur de 30 à 50 micromètres suivie d'une stabilisation progressive de la température d'interface conduisant à une surfusion de croissance de l'ordre de la dizaine de degrés par rapport à la température eutectique métastable. Pour la vitesse de refroidissement la plus élevée, une surfusion de croissance très importante (de l'ordre de 30 K) est calculée. Compte tenu de ces valeurs de surfusions importantes dans le liquide, on peut imaginer que la compétition de croissance entre eutectique métastable et la germination et croissance des nodules de graphite sera fortement influencée par la vitesse de refroidissement.*

#### **5.4.3 : Gradients de température à l'interface solide/liquide**

L'extraction de la chaleur est contrôlée par les gradients de température dans le solide et dans le liquide à l'interface solide/liquide. L'estimation des gradients de température est importante pour comprendre le déroulement de la solidification. Les résultats concernant les gradients de température dans le solide et dans le liquide à l'interface solide/liquide sont



*Figure 5-9 : Température de l'interface solide/liquide (les températures de germination de la cémentite sont différentes, mais n'influencent pas les résultats de la convergence. Les détails peuvent être trouvés dans l'annexe 4.)*



*Figure 5-10 : Gradient de température à l'interface solide/liquide*

illustrés dans *la figure 5-10*. Quelle que soit la vitesse de refroidissement imposée, l'évolution des gradients dans le solide ou dans le liquide est similaire.

Pour les gradients de température dans le solide à l'interface, les plus grandes valeurs sont calculées à l'instant 0. Une diminution rapide du gradient est alors calculée dans les cinquante premiers micromètres solidifiés correspondant à l'augmentation importante de la température d'interface. Les gradients de température dans le solide tendent alors vers une valeur quasi constante de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  K/m suivant la vitesse de refroidissement.

Les gradients de température dans le liquide sont plus faibles que ceux dans le solide. Ceci confirme la direction du flux de chaleur et l'existence de la force motrice de solidification. Après une phase de diminution, les gradients de température dans le liquide augmentent progressivement (de  $\sim 2 \cdot 10^4$  à  $\sim 8 \cdot 10^4$  K/m), le gradient le plus fort étant associé à la vitesse de refroidissement la plus grande. Comparativement, la différence entre les gradients de température dans le liquide selon les vitesses de refroidissement est moins importante que celle entre les gradients de température dans le solide.

La différence entre les gradients de température dans le solide et dans le liquide diminue au cours de la solidification à cause de l'augmentation des gradients de température dans le liquide et de la diminution des gradients de température dans le solide. La cinétique de solidification décroissante au cours du temps est ainsi mise en évidence, cette diminution étant au premier ordre pilotée par la diminution du gradient de température dans la phase solide.

#### **5.4.4 : Vitesse de solidification**

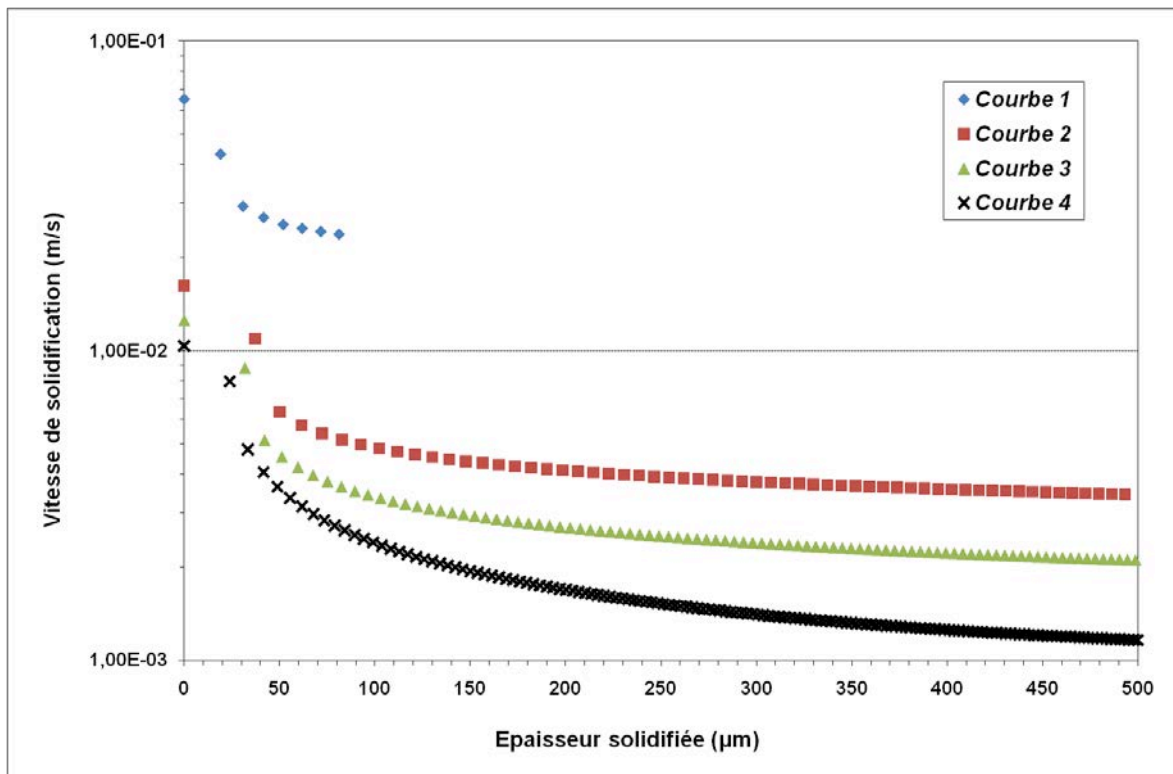
Nous avons reporté sur *la figure 5-11* l'évolution de la vitesse de solidification calculée en fonction de l'épaisseur solidifiée pour les différentes conditions de refroidissement. Nous pouvons remarquer que les vitesses de solidification chutent rapidement dans les premiers cinquante micromètres solidifiés, ceci étant associé comme décrit précédemment à :

- l'augmentation des températures de l'interface solide/liquide ;
- la diminution de la différence entre les gradients de température dans le solide et dans le liquide à l'interface solide/liquide.

Après 500 micromètres solidifiés :

- à la vitesse de refroidissement de 50000 K/s correspond une vitesse de solidification de 2,4 cm/s ;

- à la vitesse de refroidissement de 1730 K/s correspond une vitesse de solidification de 3,4 mm/s ;
- à la vitesse de refroidissement de 780 K/s correspond une vitesse de solidification de 2,1 mm/s;
- à la vitesse de refroidissement de 330 K/s correspond une vitesse de solidification de 1,2 mm/s.



*Figure 5-11 : Vitesses de solidification*

## 5.5 : Résultats relatifs à la solidification dans le système stable

### 5.5.1 : Germination et croissance des nodules de graphite dans la fonte liquide devant le front de solidification métastable

La solution numérique est basée sur le principe de la germination et de la croissance du graphite (équations (5.4) et (5.5)) :

$$N_z = \int_{t=0}^{t=t_z} A_n \cdot (\Delta T_L^g)^{n-1} \cdot (g^l V^{off}) \frac{d(\Delta T_L^g)}{dt} \cdot dt \quad (5.4)$$

$$r^g = {}^0r^g + \int_{t=t_{ger}}^{t=t_z} K \cdot \frac{\rho^l}{\rho^g} \cdot \frac{(w_C^{l/g} - {}^e w_C^{l/g})}{(w_C^g - w_C^{l/g})} \cdot dt \quad (5.5)$$

Dans l'équation (5.5), la croissance des nodules de graphite est reliée à l'écart entre les concentrations du C dans le liquide, dans les nodules et à l'interface. Nous proposons d'exprimer dans nos calculs l'écart entre la fraction massique de C du liquide en équilibre local avec le graphite et la fraction massique de C à l'interface liquide/graphite en terme de surfusion locale selon l'équation (5.33) :

$$\Delta T_L^g = (T_L^g - {}^e T_L^g) = m_L^g \cdot (w_C^{l/g} - {}^e w_C^{l/g}) \quad (5.33)$$

avec

$m_L^g$  : la pente du liquidus graphitique.

Dans nos calculs, la fraction massique de C dans le graphite  $w_C^g$  est fixée à 1. Suivant nos hypothèses décrites auparavant, la fraction massique de C à l'interface liquide/solide côté liquide  $w_C^{l/g}$  est déterminée à partir du carbone équivalent  $CE$  correspondant à la composition de la fonte étudiée. L'équation (5.5) peut alors s'écrire comme suit :

$$r^g = {}^0r^g + \int_{t=t_{ger}}^{t=t_z} K \cdot \frac{\rho^l}{\rho^g} \cdot \frac{(T_L^g - {}^e T_L^g)}{(m_L^g)^2 \cdot (1 - CE)} \cdot dt \quad (5.34)$$

Nous considérons un front de solidification eutectique métastable plan et isotherme. Dans le modèle physique (§5.1), nous avons mis en avant une compétition entre la germination des nodules de graphite et l'avancement du front eutectique métastable. Le but de ce paragraphe est d'exploiter les résultats de la modélisation de la croissance de l'eutectique métastable pour quantifier cette compétition.

Dans cette exploitation, nous considérons des nodules de graphite proeutectiques (sans coquille austénitique). La germination des nodules de graphite commence lorsque la température de la surface au contact avec le substrat atteint la température de liquidus graphitique. La zone de germination s'agrandit au cours du temps. Sa taille est fixée par le gradient de température devant la surface au contact avec le substrat (pendant le refroidissement) et devant le front de l'eutectique métastable (pendant la solidification) définissant la zone spatiale en surfusion par rapport à la température de liquidus graphitique.

Dans notre modèle la croissance des nodules de graphite commence dès qu'ils germent et prend fin dès lors que le front de solidification de l'eutectique métastable les rejoint (une croissance ultérieure à l'état solide n'est pas envisagée).

Nous considérons une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  et séparons ces 500  $\mu\text{m}$  en 20 nœuds, équidistants. Le front de solidification passe successivement ces 20 nœuds. Dans chaque intervalle défini par les nœuds, nous considérons que les paramètres (gradients de température, surfusions, nombres de nodules de graphite, etc.) sont identiques et n'évoluent qu'en fonction du temps.

### 5.5.2 : Résultats calculés de la germination et de la croissance des nodules de graphite dans la fonte liquide devant le front de solidification métastable

La figure 5-12 représente le nombre de nodules de graphite ayant germés dans les premiers 80  $\mu\text{m}$  (courbe 1) et 500  $\mu\text{m}$  (courbes 2, 3 et 4) d'épaisseur solidifiée, calculé selon l'équation (5.4). Les valeurs des coefficients concernant l'inoculation sont :  $A_n = 40 \text{ mm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $n = 1$ .

Le nombre des nodules de graphite ayant germé dans les premiers 500  $\mu\text{m}$  est de l'ordre de  $10^5$  par  $\text{mm}^3$ . La densité de nodules germés est maximale aux premiers instants, diminue au cours des 100 premiers  $\mu\text{m}$  solidifiés puis devient pratiquement constante sur le reste de l'épaisseur. Les densités volumiques de nodules de graphite sont proportionnelles aux vitesses de refroidissement et à la température de liquidus graphitique (voir le tableau 5.2).

La croissance des nodules de graphite germés a été calculée selon l'équation (5.5). Le rayon initial et la constante K sont imposés à 0,11  $\mu\text{m}$  et 1 m/s respectivement. La figure 5-13 montre les résultats de l'estimation de la fraction volumique de graphite dans les premiers 500  $\mu\text{m}$  de l'épaisseur solidifiée, calculée selon le rayon obtenu suivant l'équation (4.4) et la densité de nodules de graphite présentée dans la figure 5-12.

Pour avoir une idée qualitative de l'évolution structurale concernant les nodules de graphite, nous avons calculé pour chaque intervalle entre les nœuds la taille du rayon moyen des nodules de graphite selon l'équation (5.35) :

$$\bar{r}^g = \frac{\sum_i r_i^g \cdot N_Z^{r_i^g}}{\sum_i N_Z^{r_i^g}} \quad (5.35)$$

Avec  $i$ : le pas de temps.

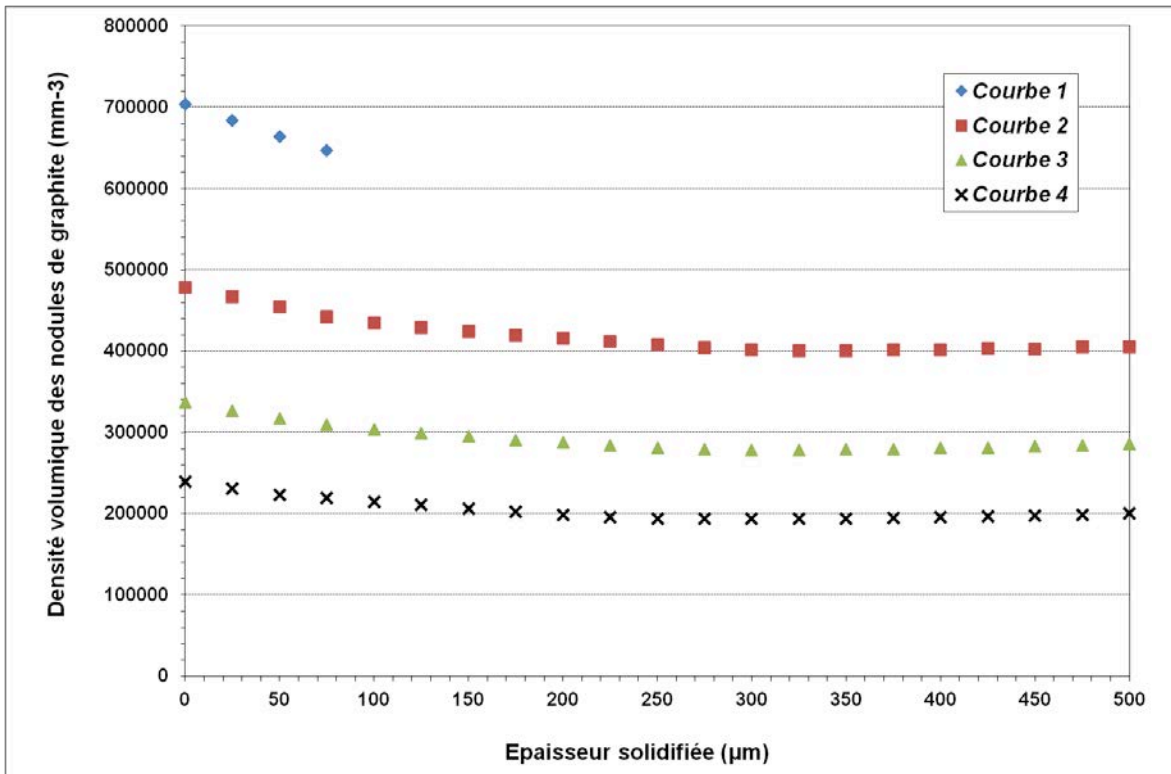


Figure 5-12 : Densités volumiques des nodules de graphite

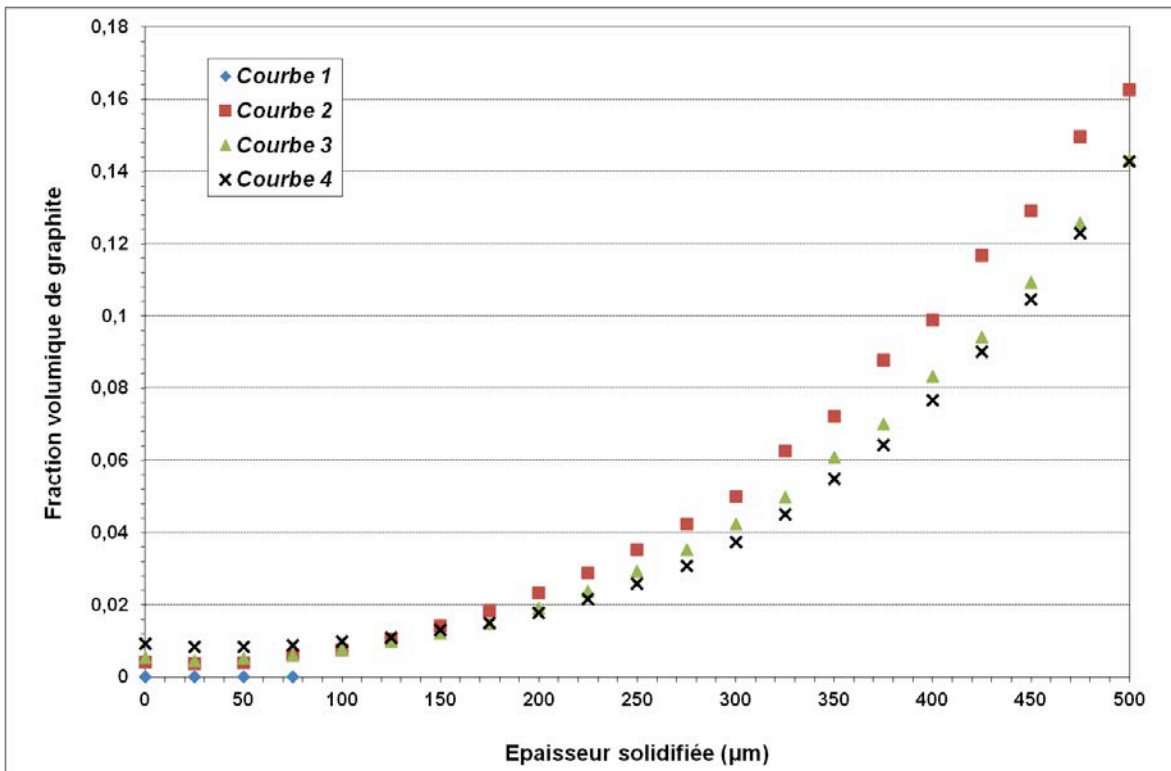
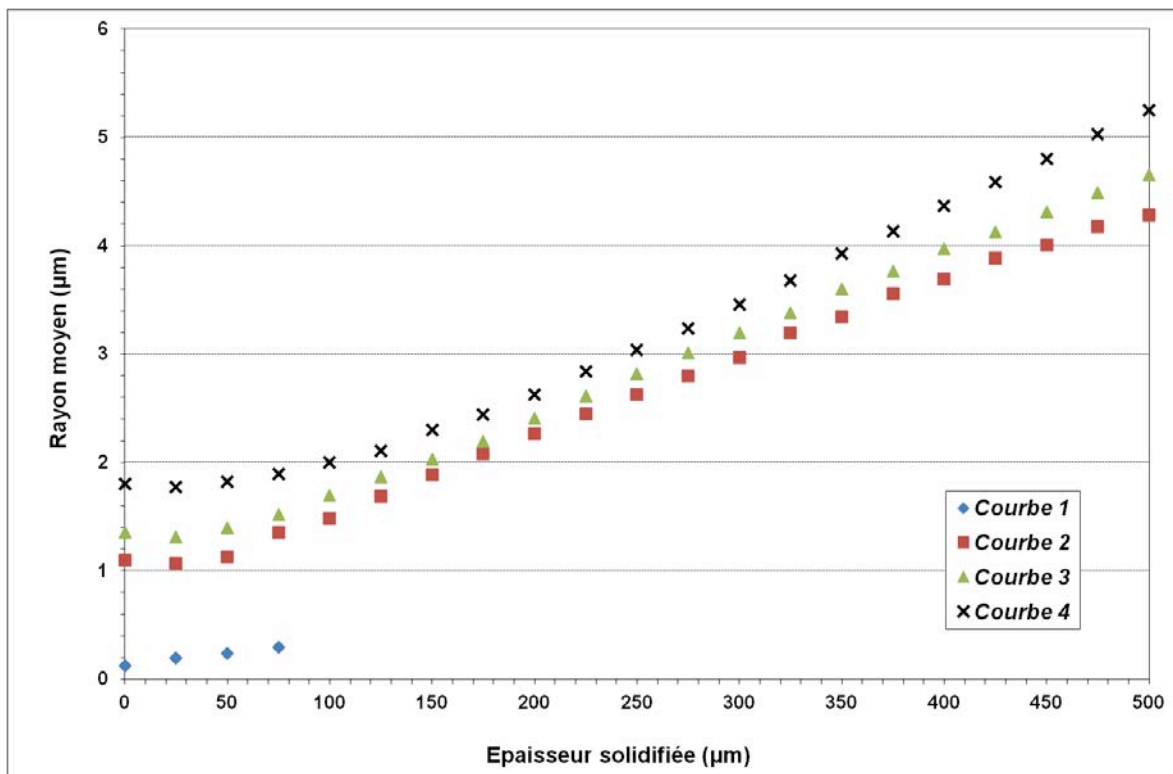


Figure 5-13 : Fractions volumiques de graphite

Les fractions volumiques et les rayons moyens augmentent depuis la surface en contact avec le substrat vers l'épaisseur. La fraction volumique correspondant à la courbe 1 est quasiment nulle : elle possède la densité de nodules de graphite la plus élevée (voir la figure 5-12), mais le rayon moyen le plus petit : de l'ordre de 250 nm (voir la figure 5-14). Dans ce cas le refroidissement violent favorise une importante germination des nodules par une forte surfusion mais l'importante vitesse d'avancée du front laisse très peu de temps à la croissance des nodules.



**Figure 5-14 : Taille moyenne des nodules de graphite**

Pour une vitesse de refroidissement de 1700 K/s ou de 800 K/s (courbes 2 et 3) la fraction volumique calculée est inférieure à 1% et similaire pour les 100 premiers µm : la densité de nodules germés deux fois plus importante à 1700 K/s compensant leur faible croissance. A 330 K/s une fraction volumique de 1% est calculée dès les premiers instants, dictée par une taille moyenne de nodules « importante » (2µm). Après 150 µm solidifiés la vitesse de refroidissement la plus lente ne conduit pas à la fraction volumique de graphite la plus importante témoignant de la compétition entre germination et croissance.

Après 450 µm les fractions volumiques de graphite atteignent des valeurs supérieures à 12%, ce qui n'a pas de sens physique compte tenu du titre initial en carbone pour lequel une

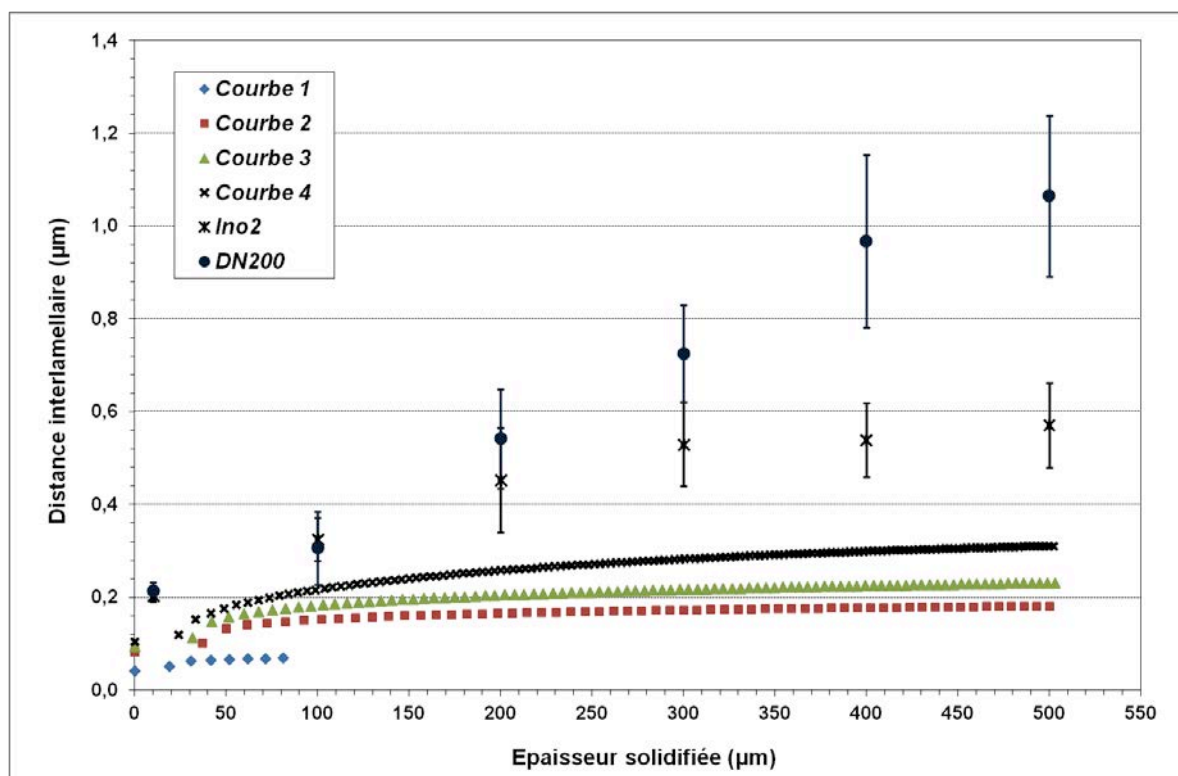


fraction volumique d'équilibre est située autour de 12%. Ces valeurs supérieures aux valeurs d'équilibres sont inhérentes à l'hypothèse du modèle qui ne prend pas en compte le bilan matière en carbone (la teneur en carbone du liquide reste constante malgré la croissance des nodules).

## 5.6 : Comparaison et discussion entre les résultats expérimentaux et la modélisation

### 5.6.1 : Croissance de l'eutectique métastable

Dans les chapitres précédents, nous avons mesuré la distance interlamellaire pour deux échantillons à l'état brut de coulée : tuyau DN200 (§3.3.1.4) et « chute de goutte » Ino2 (§4.2.2.4). La figure 5-15 rassemble les résultats des observations métallographiques et ceux calculés à partir des vitesses de solidification obtenues par la modélisation numérique en utilisant l'équation (2.50).



**Figure 5-15 :** Comparaison des résultats entre les observations métallographiques et les distances interlamellaires calculées

Pour les mesures expérimentales :

- Jusqu'à 100 micromètres d'épaisseur solidifiée, les distances interlamellaires entre Ino2 et DN200 sont identiques. A partir de 200 micromètres solidifiés, les valeurs

mesurées pour DN200 s'écartent des valeurs Ino2. la différence entre les deux échantillons devient importante (1,2  $\mu\text{m}$  par rapport à 0,5  $\mu\text{m}$ ) à 500  $\mu\text{m}$  de la surface en contact avec la coquille (substrat).

- Dans les deux cas (Ino2 et DN200) l'épaisseur solidifiée est comparable (Ino2 : 8 mm de hauteur, DN200 : 6 mm d'épaisseur). La diminution de la vitesse de solidification pour DN200 peut être attribuée à une extraction de chaleur moins rapide que dans le cas de l'Ino2. Dans le cas du DN200, l'extraction de chaleur se fait à travers une couche de CaSi sur une coquille en acier à la température de 200 °C environ. Par ailleurs dans le cas du DN200, la thermique n'est pas complètement 1D puisque à chaque tour une quantité de métal liquide vient sûrement en partie réchauffer le dépôt précédent d'avant ce qui peut contribuer au ralentissement de la vitesse de solidification

#### Pour les valeurs calculées :

- Pour une même vitesse de refroidissement, l'augmentation des distances interlamellaires calculées est en accord avec la diminution de la vitesse de solidification.
- Plus la vitesse de refroidissement est importante plus l'espacement interlamellaire est faible : après 100 micromètres d'épaisseurs solidifié, il est de 0,05 micromètres à 50 000 K/s et de 0,2 micromètres à 330 K/s.

#### Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées :

- Les valeurs expérimentales correspondent bien aux valeurs calculées pour les tout premiers moments de la solidification, dans la fourchette de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$  et jusqu'à 100 micromètres d'épaisseur solidifiée.
- A partir de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur solidifiée les valeurs mesurées s'écartent des valeurs calculées et augmentent plus rapidement que celles de la modélisation.

Les différences entre résultats calculés et expérimentaux peuvent provenir de certaines hypothèses de la modélisation :

- Vitesse de refroidissement constante ;
- Température de la surface libre constante (à  $z = z_{\text{max}}$ , voir la figure 5-4) ;
- Contact parfait entre la pièce solidifiée et le substrat refroidissant au cours du temps.

- Surestimation de la vitesse de solidification par le modèle TDMA.

### 5.6.2 : Germination et croissance du graphite

Pour rappel la corrélation entre les échantillons réels et les courbes de refroidissement modélisées est la suivante (*voir le tableau 5-2*) :

- Courbes 1 et 2 – chute de goutte Ino2 : 50 000 et 1700 K/s
- Courbe 3 - tuyau DN200 : 800 K/s.
- Courbe 4 - tuyau DN2000 : 300 K/s.

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les valeurs estimées listées ci-après avec les mesures métallographiques faites précédemment :

- Densité des nodules de graphite ;
- Rayon moyen des nodules de graphite ;
- Fraction volumique de graphite.

#### Densité surfacique

La densité volumique est déterminée par calcul alors que nous n'avons accès qu'à la densité surfacique par observations métallographiques. Nous avons donc transformé les densités volumiques en surfaciques en utilisant l'équation A1.4trans. (Annexe 1),

$$N_A = \left( \sqrt{\frac{6 \cdot V_V}{\pi}} \cdot N_V \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{A1.4trans.})$$

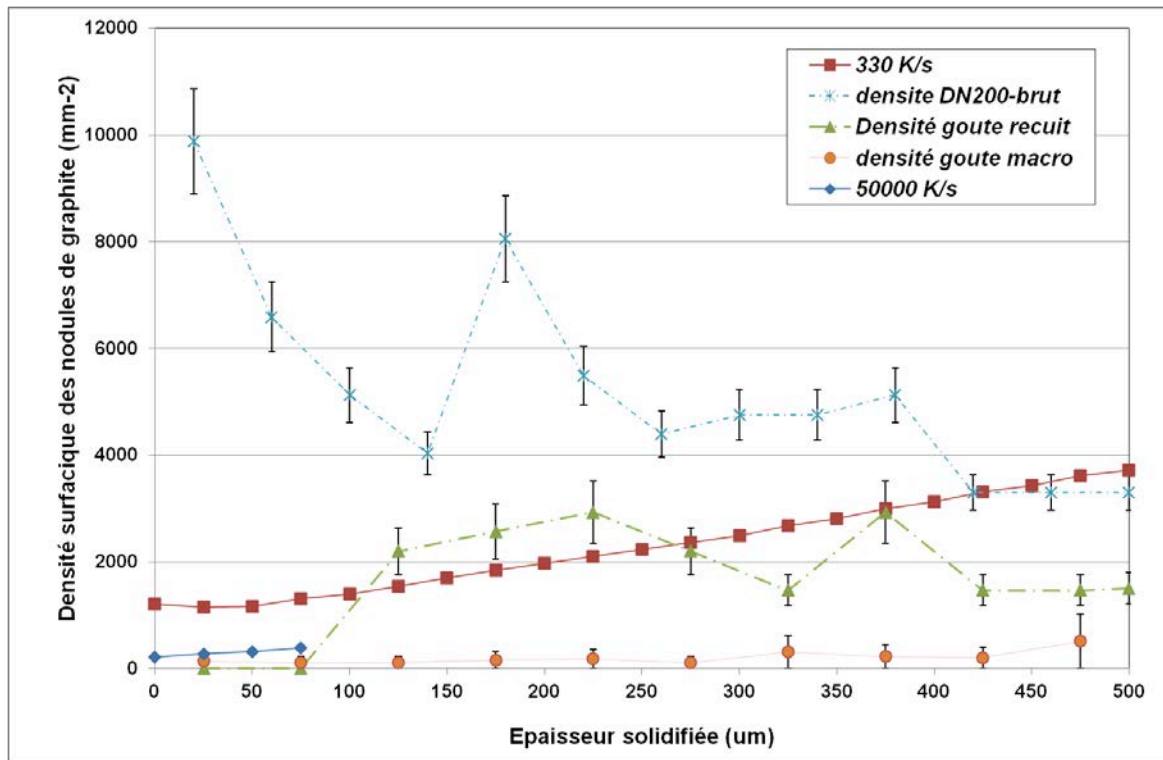
avec

$N_A$  : densité surfacique ;

$N_V$  : densité volumique ;

$V_V$  : fraction volumique.

Les résultats sont reportés sur *la figure 5-16*. Pour plus de lisibilité, nous n'avons reporté que les densités surfaciques calculées correspondant aux valeurs minimum (courbe 1-50 000K/s) et maximum (courbe 2 – 1700 K/s). Les valeurs des courbes 3 et 4 étant situées entre ces deux « extrêmes ». En trait tillé sont reportées les mesures de densité de la goutte à l'état brut de coulée et à l'état recuit, et du tuyau DN200 à l'état brut de coulée.



*Figure 5-16 : Comparaison des densités surfacique des nodules de graphite*

La densité surfacique calculée évolue entre 200 et 4000 par  $\text{mm}^2$  et augmente avec l'épaisseur solidifiée (contrairement à la densité volumique qui elle diminue (voir la figure 5-12)). Pour la courbe 1 la très faible fraction volumique se traduit par une densité surfacique très faible malgré la très forte densité volumique.

A l'état brut de coulée, la densité de nodules mesurée pour la goutte est inférieure aux prévisions du modèle pour les plus fortes vitesses de refroidissement (courbe 1). Après recuit, les densités surfaciques mesurées sont du même ordre de grandeur que les densités calculées. Dans le cas du tuyau à l'état brut de solidification, la densité surfacique est nettement supérieure en surface puis diminue avec l'épaisseur solidifiée pour rejoindre les valeurs prédites par le modèle.

### **Rayon moyen**

A l'état brut de coulée, les rayons moyens mesurés des nodules de graphite, pour la goutte ou pour DN200 sont situés autour de  $1 \mu\text{m}$ , avec peu d'évolution suivant l'épaisseur (pour les 500 premiers micromètres). Ces rayons sont situés entre ceux calculés pour la vitesse de refroidissement de 50 000 K/s (taille moyenne de 0,25 micromètres) et les autres vitesses de refroidissement pour lesquelles les rayons moyens évoluent entre 1 - 2  $\mu\text{m}$  au premier contact

et croissent entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  au bout de 500  $\mu\text{m}$  solidifiés (voir la figure 5-17). Pour les conditions de refroidissement du DN200 (courbe 3) le modèle tend donc à surestimer la vitesse de croissance des nodules.

Nous avons également reporté l'évolution du rayon moyen des nodules de la goutte à l'état recuit : on constate un bon accord entre les rayons mesurés et ceux calculés pour la plus faible vitesse de refroidissement (pour laquelle on peut supposer qu'un état voisin de l'équilibre est atteint) ce qui permet indirectement de valider la modélisation.

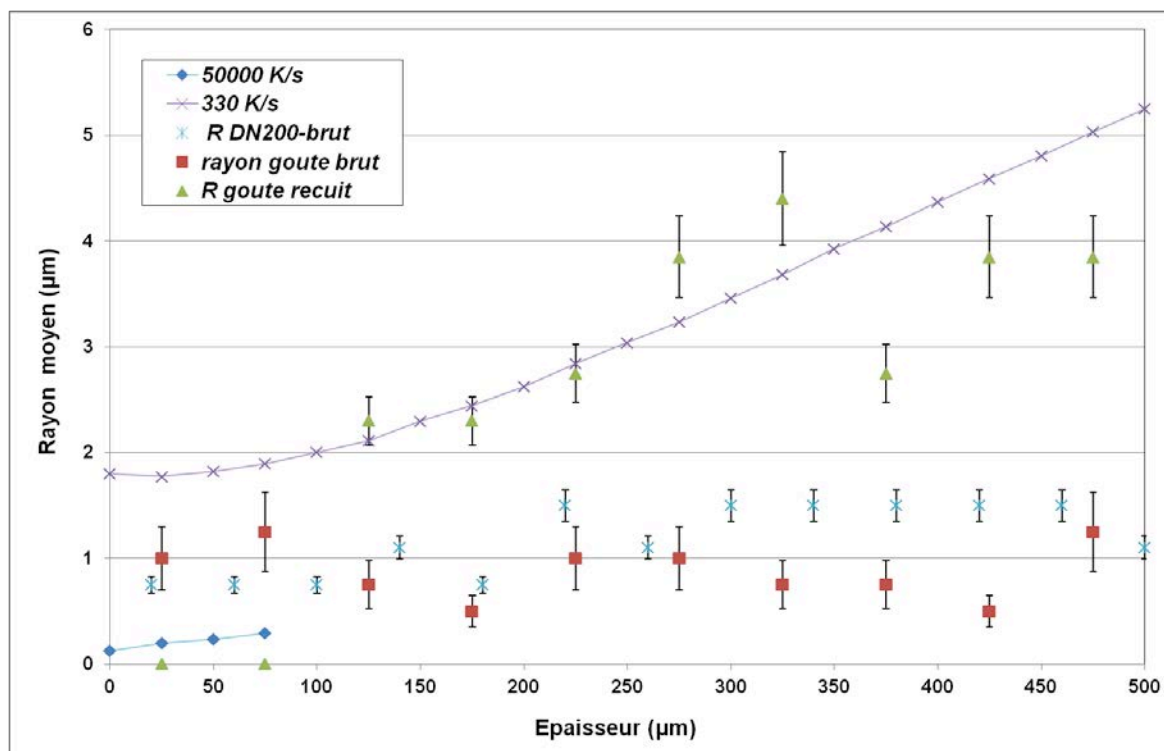


Figure 5-17 : Comparaison des rayons moyens des nodules de graphite

### Fraction volumique

Dans l'état brut de solidification, la fraction volumique mesurée de la goutte (inférieure à 1%) est en accord avec les résultats numériques pour la vitesse de refroidissement la plus élevée (voir la figure 5-18). Cet accord est cependant obtenu avec une densité de nodules mesurée plus faible que la densité calculée (voir la figure 5-16), mais une taille mesurée des nodules plus importante (voir la figure 5-17). Pour le DN200, un accord est également obtenu sur les 300 premiers micromètres solidifiés. Au-delà, la fraction calculée devient supérieure à celle mesurée essentiellement en raison de la taille calculée des nodules supérieure à celle mesurée dans cette partie de l'échantillon.

Après recuit les fractions volumiques de la goutte sont en bon accord avec celles calculées.

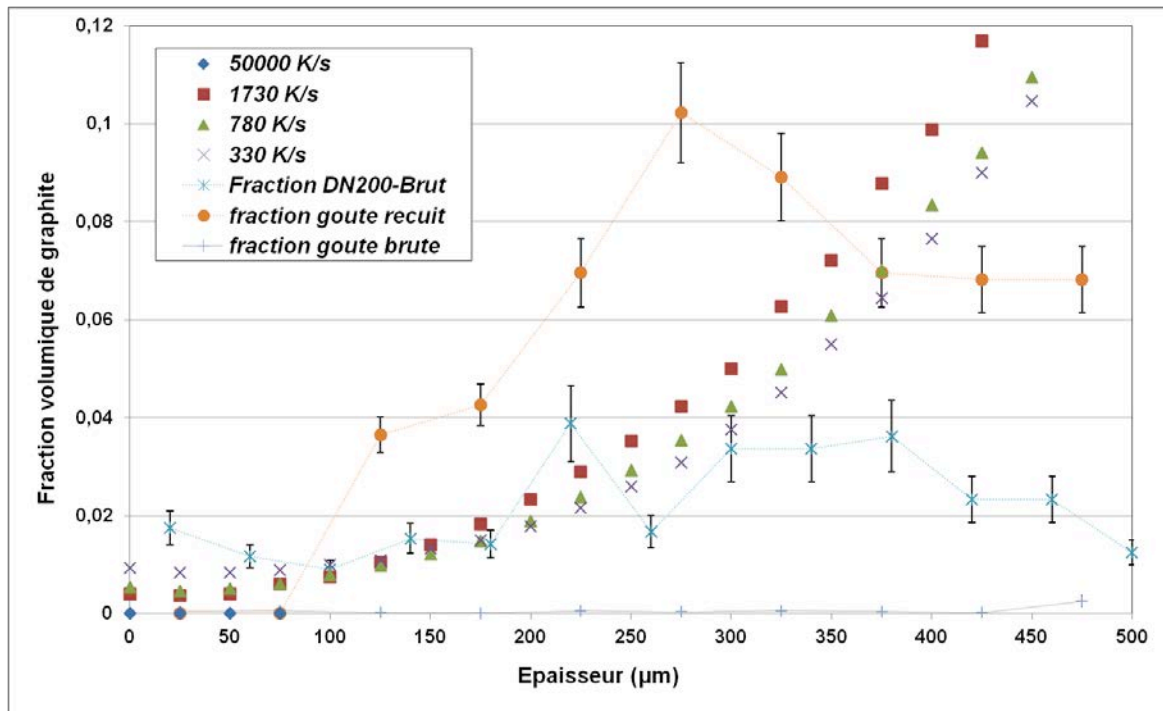


Figure 5-18 : Comparaison des fractions volumiques de graphite

## 5.7 : Conclusions partielles

De la comparaison des mesures expérimentales avec les grandeurs calculées il ressort que :

- la densité des nodules de graphite calculée est surestimée dans la goutte à l'état brut mais voisine de la densité mesurée après recuit. On peut penser que des nodules ou des germes très fins sont bien présents dans la goutte à l'état brut de solidification mais n'ont pas été quantifiés du fait de leur petite taille. D'une part la taille moyenne calculée pour les nodules de l'ordre de  $0,2 \mu\text{m}$  et d'autre part l'observation par microscopie électronique à balayage de germes dans ce domaine de tailles (voir la figure 4-2) appuie cette hypothèse qu'il faudra approfondir.
- Dans le cas du tuyau DN200, la densité mesurée en zone de peau ( $200 \mu\text{m}$ ) est supérieure à celle calculée. On peut associer cette observation à l'influence de

l'inoculant déposé sur la coquille et son efficacité. D'un point de vue croissance, la taille moyenne des nodules mesurée est en bon accord avec celle calculée.

- Concernant les cinétiques de solidification un accord « satisfaisant » a été observé.

Ces différents points montrent que le modèle physique tel que développé peut d'ores et déjà prêter à réflexion pour la compréhension de l'établissement des microstructures de peau. Le tableau 5-4 donne les « **ordres de grandeurs** » des résultats obtenus avec le modèle physique pour les différentes densités de flux de chaleur extraits en surface pour lesquelles correspondent les données d'entrée du modèle en terme de vitesse de refroidissement. (Concernant la fraction volumique de graphite, celle-ci augmente avec l'épaisseur aussi nous indiquons, à partir de quelle épaisseur solidifiée, elle atteint 10%).

Vitesse de refroidissement (K/s)	Vitesse de solidification (m/s)	Gradient de température dans le liquide à l'interface S/L (K/m)	Gradient de température dans le solide à l'interface S/L (K/m)	Surfusion de l'interface S/L (K)	Densité (par mm <sup>3</sup> )	Rayon moyen (min-max) (µm)	Fraction volumique de 0,1 à x (µm)
50000	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	30~33	6.5 10 <sup>5</sup>	0,2	0
1730	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	11~13	4. 10 <sup>5</sup>	1-4	400 µm
780	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	9~11	3. 10 <sup>5</sup>	1-4	450 µm
330	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	6~9	2. 10 <sup>5</sup>	2-5	450 µm

**Tableau 5-4 :** Ordre de grandeur des résultats obtenus pour différentes vitesses de refroidissement

L'obtention d'une microstructure de type « graphite sphéroïdal » en zone de peau sera favorisée par la germination ET la croissance importante des nodules. Au premier ordre c'est l'importance de la densité de flux de chaleur extraite à la surface qui « contrôle » la germination. On note cependant que l'augmentation de la densité de nodules ne varie pas linéaire avec la densité de flux de chaleur extraite : la densité de germes augmente seulement d'un facteur 3 entre les deux extrêmes de densité de flux de chaleur extraite, celles-ci conduisant à un facteur 150 entre les vitesses de refroidissement correspondantes (330 K/s à 50 000 K/s). Une densité élevée de flux de chaleur extrait en surface se traduit par une surfusion de croissance importante qui favorise la germination mais aussi une vitesse de

croissance importante, et ce, dans un gradient thermique lui aussi important ce qui laisse très peu de temps pour la croissance des nodules après leur germination.

Lorsque le flux de chaleur extrait est plus faible, la germination, la surfusion de croissance, la vitesse de progression du front eutectique métastable et le gradient de température dans le liquide sont également plus faibles. Les nodules germés ont davantage le temps de croître. On observe alors une compétition entre la germination et la croissance sur la fraction volumique de graphite formée : à 1700 K/s la fraction volumique de graphite formée est supérieure à celle formée à 800 K/s ou 300 K/s. Il existe donc des conditions d'extraction de chaleur optimales pour obtenir à l'état brut de solidification la plus grande fraction volumique de graphite formée. De plus, cet optimum passe par une densité de nodule importante ce qui à priori doit favoriser le retour à la fraction volumique d'équilibre au cours du traitement thermique suivant la coulée.

En l'état le modèle développé possède également ses limites associées en grande partie au choix des hypothèses simplificatrices.

i) Pour la plus faible densité de flux de chaleur extraites correspondant au procédé Wet Spray, la modélisation prédit une fraction volumique de graphite inférieure à 10% sur les 450 premiers micromètres alors que le tuyau DN2000 est à l'équilibre à l'état brut d'élaboration. Par contre, la densité de nodules prédite par le modèle est dans ce cas en très bon accord avec les valeurs mesurées ( $1200 /\text{mm}^2$  contre  $1150 /\text{mm}^2$ ). Il est raisonnable de penser que dans ce cas le modèle rend bien compte de l'étape de solidification aux premiers instants, mais que suite à la solidification la croissance des nodules perdurent à l'état solide compte tenu du refroidissement lent associé à ce procédé. Il serait donc intéressant de coupler au modèle développé un modèle de croissance à l'état solide.

ii) Le non-respect du bilan carbone : au-delà de 500 micromètres, la fraction volumique de graphite dépasse la fraction d'équilibre thermodynamique, le modèle continuant à décrire par ailleurs une solidification eutectique métastable. Ce point devra être corrigé si l'on veut également rendre compte de l'établissement des microstructures en volume et non plus simplement en peau de produits centrifugés.



## Chapitre 6

### Conclusions générales

## Chapitre 6 : Conclusions générales

Les problèmes de la zone de « peau » des produits centrifugés en fonte à graphite sphéroïdal (GS) exigent une connaissance approfondie des mécanismes intervenants durant les premières centaines de millisecondes de la solidification. Ces mécanismes concernant la formation des premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée sont très peu documentés, particulièrement pour la fonte GS. Les recherches industrielles se contentent d'utiliser la vitesse de refroidissement pour décrire le déroulement de la solidification ce qui est insuffisant pour bien connaître la cinétique et la thermique de la solidification.

Nous avons proposé d'utiliser la technique de « chute de goutte » pour étudier les microstructures des premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée, dans des conditions thermiques locales de solidification proches de celles de la coulée centrifuge. Cette technique consiste à solidifier un écoulement du métal liquide sur un substrat instrumenté à l'aide d'une photodiode. À l'aide de la fréquence d'acquisition importante ( $> 2$  kHz) de cet instrument, nous avons pu capter l'histoire thermique des premiers instants de la solidification.

Nous avons cherché en particulier à décomposer la vitesse de refroidissement en vitesse de solidification et gradient de température. Nous nous sommes intéressés aux correspondances entre les conditions thermiques de solidification et les caractéristiques des microstructures formées sous ces conditions.

Dans un premier temps nous avons caractérisé les microstructures des produits centrifugés. Les résultats ont permis de mettre en évidence grâce à l'analyse d'image les caractéristiques des microstructures en peau de deux procédés différents (De Lavaud et Wet Spray).

Dans les premières centaines de micromètres de l'épaisseur solidifiée des produits centrifugés et à l'état brut de coulée (procédé De Lavaud), la fraction volumique de graphite est voisine de 4 %. La microstructure est composée de cémentite, de dendrites d'austénite et de nodules de graphite. Les mesures de la distance interlamellaire de la cémentite nous ont fourni une estimation de la cinétique de la solidification : la vitesse de solidification calculée selon la distance interlamellaire mesurée est d'environ 2 mm/s. Après traitement thermique, la fraction volumique de graphite atteint 12%. La microstructure est composée de nodules de graphite et de ferrite qui sont phases d'équilibres de l'eutectique stable.

Dans les premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée des produits auto-ferritisés (procédé Wet spray), la fraction volumique varie de 8 % vol. à 12 % vol. selon le

diamètre du produit. L'existence de certaines petites zones résiduelles de perlite témoigne que l'état du produit en « peau » n'est pas l'état le plus stable.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, des études thermiques précises et complètes sont nécessaires, malheureusement limitées par les conditions de la mesure sur le terrain. Nous avons donc établi un modèle physique de la solidification du tuyau dans cette étude, pour la comprendre quantitativement.

Les études précises ont été réalisées à l'aide d'expériences de « chute de goutte ». La technique permet de capter les informations thermiques aux premiers instants de la solidification et simultanément, nous avons obtenu les microstructures correspondantes. En comparant les résultats de l'observation et d'analyse d'image sur ces microstructures avec les observations sur produits centrifugés, nous avons pu conclure que :

- Les échantillons de « chute de goutte » sont plus éloignés de l'équilibre eutectique stable que les produits centrifugés ;
- Les « germes » des nodules de graphite sphéroïdal existent dans les premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiées selon le mode eutectique métastable.

Ces conclusions nous ont aidés à établir le modèle physique de la solidification d'une fonte GS liquide projetée sur une paroi métallique refroidissante. Il s'agit d'une compétition entre la croissance de l'eutectique métastable (cémentite) et la germination et la croissance des nodules de graphite.

La chaleur de transformation est supposée être extraite par le substrat refroidissant. La solidification commence à partir de la surface au contact avec le substrat. Des nodules de graphite commencent à germer tant que la température de la fonte liquide atteint la température de liquidus graphitique. Lorsque la température de la fonte liquide atteint la température de l'eutectique métastable, des lamelles de l'eutectique métastable apparaissent et croissent avec une vitesse considérable, en enrobant les nodules de graphite germés. En même temps, des nouveaux nodules de graphite germent devant le front de la croissance de l'eutectique métastable.

Avec ce modèle physique et à l'aide d'un modèle de transfert de chaleur unidimensionnel en cours de solidification, nous avons étudié les conditions thermiques locales de solidification en « peau ». Nous avons pu reconstituer l'évolution du gradient de température dans le liquide et dans le solide au front de solidification et de la vitesse de croissance de l'eutectique métastable. Les résultats montrent que le gradient de température dans le solide à l'interface est de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$  K/m, et la vitesse de solidification est de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  m/s dans les premières centaines de micromètres d'épaisseur solidifiée.

Avec ces résultats, nous avons pu estimer les paramètres de la germination et la croissance des nodules de graphite à l'état brut de coulée :

- La densité volumique des nodules est de l'ordre de  $10^6$  par  $\text{mm}^3$  ;
- La taille des nodules varie de 0,1 à 2  $\mu\text{m}$  (à la surface en contact avec la paroi refroidissante) à plus de 4  $\mu\text{m}$  dans l'épaisseur ;
- La fraction volumique de graphite varie de  $\sim 0\%$  (à la surface en contact avec la paroi refroidissante - presque entièrement « blanc ») à  $> 12\%$  (vers l'épaisseur - à l'état d'équilibre le plus stable).

L'analyse faite à partir de ces résultats, permet d'établir que pour favoriser la germination et la croissance des nodules de graphite en compétition avec l'eutectique métastable, il faudra :

- Diminuer le gradient de température dans le liquide devant le front de solidification ;
- Diminuer la vitesse d'avancement du front de solidification ;
- Augmenter la surfusion de la germination des nodules de graphite.

Pour aller plus loin dans la compréhension et dans le développement de solutions permettant de remplir les critères déterminés plus haut, nos travaux ont permis d'établir quelques pistes intéressantes à poursuivre.

D'un point de vue expérimental, avec la technique de « chute de goutte » il sera intéressant de :

- améliorer la stabilité de l'acquisition de la photodiode ;
- faire varier la composition de la fonte, avec ajout d'éléments d'alliage ;
- faire varier la nature du substrat et sa surface, détecter les effets sur l'extraction de la chaleur et les cinétiques de solidification et de germination.
- caractériser à une échelle plus fine (microscopie électronique en transmission) les sites de germination.

Du point de vue de la modélisation, il sera intéressant de :

- affiner la solution numérique tant que l'épaisseur solidifiée est loin de la surface en contact avec la paroi refroidissante.
- Etablir la conservation de la masse au cours de la croissance des nodules.
- Prendre en compte la croissance des nodules de graphite à l'état solide.
- Faire un modèle non stationnaire de croissance des nodules.

## Bibliographie

## Bibliographie

- [AICHOUN 1990] Contribution à l'étude de la solidification des fontes à graphite sphéroïdal – Aspects cinétiques de la solidification eutectique des fontes GS  
N. AICHOUN  
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (1990), 193 pages
- [DEHOFF 1972] Microscopie quantitative  
R. T. DEHOFF et F. N. RHINES  
Éd. Masson et Cie. (1972)
- [EBISU 1977] Computer simulation on the macrostructures in centrifugal castings  
Y. EBISU  
AFS transactions (1977-35), pp: 643-654
- [ELLIOTT 1988] Cast iron technology  
R. ELLIOTT  
Butterworth & Co. Publishers Ltd. (1988), ISBN 0-408-01512-8, 252 pages
- [FAVREAU 1974] Structures of eutectic cast irons obtained by controlled solidification: 1. Competition between gray and white solidification  
J. R. FAVREAU, G. LESOULT and M. TURPIN  
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie (1974), Vol.: 4, pp: 243-250
- [FRAS 2005]i The transition from gray to white cast iron during solidification: Part I. Theoretical background  
E. FRAS, M. GORNY and H. F. LOPEZ  
Metallurgy and Materials Transactions A (2005), Vol.: 36, pp: 3075-3082
- [FRAS 2005]ii The transition from gray to white cast iron during solidification: Part II. Experimental verification  
E. FRAS, M. GORNY and H. F. LOPEZ  
Metallurgy and Materials Transactions A (2005), Vol.: 36, pp: 3083-3092
- [FRAS 2005]iii The transition from gray to white cast iron during solidification: Part III. Thermal analysis  
E. FRAS, M. GORNY and H. F. LOPEZ  
Metallurgy and Materials Transactions A (2005), Vol.: 36, pp: 3093-3101
- [GANDIN 2000] From constrained to unconstrained growth during directional solidification  
Ch.-A. GANDIN  
Acta Materialia (2000), Vol. 48, pp: 2483-2501
- [IVANOVA 1972] Microsegregation of Silicon (Si) in centrifugally cast pipes

- N. G. IVANOVA, A. P. USACHEV, A. V. NOVODVORSKII, S. M. DVOSKIN and N. A. MOSKALEVA  
Metal Science and Heat Treatment (1972), Vol.: 14, pp: 604-607
- [KARAMARA 1987] Les critères mécaniques et métallographiques de formation de la structure de fonte à graphite sphéroïdal  
A. KARAMARA and K. PIETRZAK  
Prace Komisji Metalurgiczno-Odlewniczej, Metalurgia 36 (1987), pp: 7-21
- [KURZ 1998] Fundamentals of solidification  
W. KURZ and D. J. FISHER  
Trans Tech Publications, 4 ed., LTD (1998)
- [LACAZE 1991] An assessment of the Fe-C-Si system  
J. LACAZE and B. SUNDMAN  
Metallurgical Transactions A (October 1991), Vol. 22A, pp: 2211-2223
- [LACAZE 1998] Solidification of spheroidal graphite cast iron, Part II: Numerical simulation  
J. LACAZE, M. CASTRO and G. LESOULT  
Acta Metallurgica Inc. (1998), Vol.: 46, pp: 997-1010
- [LACAZE 1999] Solidification of spheroidal graphite cast iron, Part III: Microsegregation related effects  
J. LACAZE  
Acta Metallurgica Inc. (1999), Vol.: 47, pp: 3779-3792
- [LADEUILLE 2001] Formation des microstructures et des microségrégations intragranulaires en solidification initiale des aciers au cuivre  
L. LADEUILLE  
Thèse de l'INPL, réalisée au LSG2M, (2001), 218 pages
- [LAPLANCHE 1975] Les fontes et leurs traitements thermiques – métallurgie structurale  
H. LAPLANCHE  
PYC-EDITION – DESFORGES (1975), ISBN 2-85330-018-8, 281 pages
- [LESOULT 1998] Solidification of spheroidal graphite cast iron, Part I: Physical modelling  
G. LESOULT, M. CASTRO and J. LACAZE  
Acta Metallurgica Inc. (1998), Vol.: 46, pp: 983-995
- [LESOULT 2010] Thermodynamique des matériaux  
G. LESOULT  
Presses Polytechniques et Universités Romandes
- [MAGNIN 1998]i Competitive growth of stable and metastable Fe-C-X eutectic: Part I. Experiments  
P. MAGNIN and W. KURZ  
Metallurgy and Materials Transactions A (1988), Vol.: 19, pp: 1955-1963
- [MAGNIN 1998]ii Competitive growth of stable and metastable Fe-C-X eutectic: Part II. Mechanisms

- P. MAGNIN and W. KURZ  
Metallurgy and Materials Transactions A (1988), Vol.: 19, pp: 1965-1971
- [MINKOFF 1974] Branching of graphite crystals growing from a metallic solution  
I. MINKOFF, B. LUX and F. MOLLARD  
Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron (1974), pp: 495-508
- [MINKOFF 1983] The physical metallurgy of cast iron  
I. MINKOFF  
A Wiley – Interscience Publication (1983), ISBN 0-471-90006-0, 297 pages
- [MIZUKAMI 1993] Initial stage of rapid solidification of 18-8 stainless steel  
H. MIZUKAMI, T. SUZUKI and T. UMEDA  
Materials Science and Engineering A (1993), Vol.: 173, pp: 363-366
- [OLDFIELD 1966] A quantitative approach to casting solidification: Freezing of cast iron  
W. OLDFIELD  
Transactions of the ASM (1966), Vol. 59, pp: 945-961
- [PEDERSEN 2005] Nucleation and solidification of thin walled ductile iron – Experiments and numerical simulation  
K. M. PEDERSEN and N. TIEDJE  
Materials Science and Engineering A 413-414 (2005), pp: 358-362
- [PEDERSEN 2006] Solidification and microstructure of thin walled ductile cast iron  
K. M. PEDERSEN  
Ph. D. Thesis, Department of Manufacturing Engineering and Management (2006), 152 pages
- [RANGEL 1995] Numerical solution of the inviscid stagnation-flow solidification problem  
R. H. RANGEL and X. BIAN  
Numerical Heat Trans. Part A: Applications, 28, No. 5, pp: 589-603, (1995)
- [RANGEL 1996] The inviscid stagnation-flow solidification problem  
R. H. RANGEL and X. BIAN  
Heat Mass Transfer. Vol. 39, No. 8, pp: 1591-1602, (1996)
- [SELIG 1994] Développement des microstructures et des microségrégations lors de la solidification des fontes: Transition de l'eutectique graphitique vers l'eutectique cémentitique  
C.SELIG  
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (1994), 195 pages
- [SELIG 2000] Study of Microsegregation Buildup during Solidification of Spheroidal Graphite Cast Iron



C. SELIG and J. LACAZE

Metallurgy and Materials Transactions B (2000), Vol.: 31, pp: 827-836

[SKALAND 1993] A model for the graphite formation in ductile cast iron: I. Inoculation mechanisms

T. SKALAND, O. GRONG and T. GRONG

Metallurgical Transactions A (1993), Vol.: 24, pp: 2321-2345

[STEFANESCU 2007] Modelling of cast iron solidification – The defining moments

D. M. STEFANESCU

Metallurgy and Materials Transactions A (2007), Vol.: 38, pp: 1433-1447

[TRIVEDI 1986] Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions

R. TRIVEDI and W. KURZ

Acta Metall. (1986), Vol.: 34, No.: 8, pp: 1663-1670

[VERHOEVEN 1988] Effect of Tellurium (Te) on morphological transitions in Fe-C-Si alloys: Part I.

Directional solidification

J. D. VERHOEVEN, J. S. PARK and L. L. JONES

Metallurgy and Materials Transactions A (1989), Vol.: 20, pp: 1867-1873

[VERHOEVEN 1989]ii Effect of Tellurium (Te) on morphological transitions in Fe-C-Si alloys: Part

II. Auger analysis

J. D. VERHOEVEN, A. J. BEVOLO and J. S. PARK

Metallurgy and Materials Transactions A (1989), Vol.: 20, pp: 1875-1881

[WANG 2001] Rapid solidification behaviour of Ag–Cu–Ge ternary

N. Wang, B. Wei

Materials Science and Engineering A307 (2001), pp: 80-90

## Tableaux des symboles et valeurs utilisées

## Tableaux des symboles et valeurs utilisées

### *Les coefficients et constantes*

$A_n$  : Constante relative à la quantité d'inoculant

$$A_n : 4,0 \times 10^{11} \text{ [m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

$n$  : Constante caractéristique du mécanisme et de l'efficacité de l'inoculation

$$n : 1$$

$D_C^l$  : Coefficient de diffusion de carbone dans le liquide

$$D_C^l : 5,0 \times 10^{-9} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

$K$  : Constante caractéristique de la réaction chimique interfaciale

$$K : 1 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

$K_I^{\alpha/\beta}$  : Coefficient de la « surfusion de capillarité », avec  $\alpha/\beta$  comme austénite/cémentite

$K_D$  : Coefficient de la « surfusion chimique »

$K', K''$  : Constants reliés aux propriétés de matériau pour caractériser les croissances blanche et grise

$K'_g$  : Constant relié aux propriétés de matériau pour caractériser la croissance grise

$K'_b$  : Constant relié aux propriétés de matériau pour caractériser la croissance blanche

$A, B$  : Constantes déterminées par régression pour transition de la tension délivrée par la photodiode à la température de la luminance

$C_2$  : Constante dans loi de Planck

$$C_2 : 14388 \text{ [}\mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

$k^s, k^l$  : Conductivités thermiques du solide et du liquide, supposées constantes

$$k^s : 25 \text{ [W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}\text{]}$$

$$k^l : 23 \text{ [W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}\text{]}$$

$\rho^s$  : Masse volumique du solide, supposée constante

$$\rho^s : 7000 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}$$

$\rho^l$  : Masse volumique du liquide, supposée constante

$$\rho^l : 6800 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}$$

$\rho^g$  : Masse volumique du graphite, supposée constante

$$\rho^g : 2200 \text{ [kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{]}$$

$c_p^s, c_p^l$  : Capacités thermiques massiques du solide et du liquide, supposées constantes

$$c_p^s : 725 \text{ [J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\text{]}$$

$$c_p^l : 900 \text{ [J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\text{]}$$

$k_c$  : Coefficient de partage

$$k_c : 0,47$$

$St^s, St^l$  : Nombre de Stefan du solide et du liquide

$A'$  : Constante estimée par ratio entre la vitesse d'écoulement du jet et le diamètre du jet

$$A' : 100 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$\alpha^s, \alpha^l$  : Constantes estimées par rapport aux  $c_p^s, c_p^l, k^s, k^l, \rho^s, \rho^l$

$Lc$  : Constante estimée par rapport aux  $\alpha^s$  et  $A'$

$a$  : Constante estimée par rapport aux  $\alpha^l$  et  $\alpha^s$

$b$  : Constante estimée par rapport aux  $k^l$  et  $k^s$

$V_m^{\alpha+\beta}$  : Volume molaire de l'eutectique métastable, avec  $\alpha+\beta$  comme austénite+cémentite

$$V_m^{\alpha+\beta} : 6,5 \times 10^{-6} \text{ [m}^3\cdot\text{mole}^{-1}\text{]}$$

$x_E^\alpha, x_E^\beta$  : Titres molaires, avec  $\alpha, \beta$  comme austénite, cémentite

$$x_E^\alpha : 8 \text{ [%at.]}$$

$$x_E^\beta : 25 \text{ [%at.]}$$

$m^\alpha, m^\beta$  : Pentas de liquidus, avec  $\alpha, \beta$  comme austénite, cémentite

$$m^\alpha : 40 \text{ [K}\cdot\text{%at.}^{-1}\text{]}$$

$$m^\beta : 15 \text{ [K}\cdot\text{%at.}^{-1}\text{]}$$

### ***La croissance***

$\epsilon$  : Épaisseur solidifiée

$G_T$  : Gradient de température

$\phi$  : Flux de carbone

$\lambda d_L$  : Distance interlamellaire

$r$  : Rayon

$r^g$  : Rayon de graphite

$\overline{r^g}$  : Moyen du rayon de graphite

$dr$  : Incrément du rayon de graphite

${}^0r^g$  : Rayon de graphite initial

$z^*$  : position du front de solidification,  $z$  est la coordonnée normale à la surface du substrat

$z_{\max}$  : Position du haut de mini-lingot

$\tilde{z}$  : Coordonnée réduite normale à la surface du substrat

$\tilde{s}$  : Épaisseur solidifiée réduite

$B$  : Variable  $B = \tilde{s}^2$

### ***La « chute de goutte »***

$\varepsilon_\lambda$  : Émissivité spectrale de l'alliage coulé pour la longueur d'onde considérée  $\lambda = 0,85\mu m$

$\varepsilon_\lambda^{impact}$  : Émissivité de l'alliage au moment de l'impact sur le substrat

$U$  : Tension

### ***Les énergies***

$\Delta G_n^0$  : Barrière d'énergie de la germination

$\Delta G_{het}$  : Barrière d'énergie de la germination hétérogène

$\Delta G_{hom}$  : Barrière d'énergie de la germination homogène

$\Delta_s^l h$  : Enthalpie massique de fusion

$$\Delta_s^l h : 2,56 \times 10^5 \text{ [J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{]}$$

$\gamma^{l/s}$  : Énergie interfaciale associée à l'interface liquide/substrat

$\gamma^{c/s}$  : Énergie interfaciale associée à l'interface cristal/substrat

$\gamma^{l/c}$  : Énergie interfaciale associée à l'interface liquide/cristal

$\gamma^{\alpha/\beta}$  : Énergie interfaciale associée à l'interface  $\alpha/\beta$ , avec  $\alpha/\beta$  comme austénite/cémentite

$$\gamma^{\alpha/\beta} : 0,8 \text{ [J}\cdot\text{m}^{-1}\text{]}$$

$-\Delta_l^{\alpha+\beta} S_m$  : Entropie molaire de la cristallisation, avec  $\alpha+\beta$  comme austénite+cémentite

$$-\Delta_l^{\alpha+\beta} S_m : 10 \text{ [J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{]}$$

${}^V \Pi_R^I$  : Travail non compensé associé aux réactions chimiques interfaciales

$dQ$  : Incrément de l'extraction de chaleur

$q$  : Extraction de chaleur

### ***Les fractions***

$w_\infty^l$  : Fraction massique nominale du liquide

$w_C^\infty$  : Fraction massique de C du liquide

$w_C^g$  : Fraction massique de C dans le graphite

$w_C^l$  : Fraction massique de C dans le liquide

$w_C^{l/g}$  : Fraction massique de C à l'interface liquide/graphite de côté liquide

${}^e w_C^{l/g}$  : Fraction massique de C du liquide en équilibre locale avec graphite

${}^0 w_C$  : Fraction massique de C du liquide au moment initial de solidification

$w_C^E$  : Fraction massique de C du liquide au point eutectique

$g^l$  : Fraction volumique de liquide dans le volume hors-eutectique  $V^{of}$

$f^s$  : Fraction volumique de solide

$V_v$  : Fraction volumique total d'inclusions dans le liquide

$g^\alpha, g^\beta$  : Fractions volumiques, avec  $\alpha, \beta$  comme austénite, cémentite

$$g^\alpha : 0,52$$

$$g^\beta : 0,48$$

### ***La germination***

$\theta^c$  : Angle de mouillage entre le germe et la particule

$n^0$  : Nombre d'atomes impliqués dans le germe

$n_{het}^0$  : Nombre d'atomes impliqués dans le germe pour germination hétérogène

$n_{hom}^0$  : Nombre d'atomes impliqués dans le germe pour germination homogène

$N_V$  : Nombre des nodules de graphite au moment  $t$

${}^\circ N_A^{SA}$  : Densité initiale de sites de germination

$N_v$  : Nombre des inclusions disponible par unité de volume

$N_z$  : Nombre des nodules de graphite a la position  $z$  de la direction de croissance dans le mini-lingot

$dN$  : Incrément de nombre des nodules de graphite

$V/A$  : Module du moule

### ***Les surfusions***

$\Delta T$  : Surfusion de croissance

$\Delta T_L^g$  : Surfusion locale du liquide relative à la germination des nodules de graphite, égale à

$$T_L^g - T^l$$

$\Delta T_{Em}$  : Surfusion locale de la croissance eutectique métastable

$\Delta T_R^l$  : Surfusion cinétique ;

$$V_{g \rightarrow b} = \left( \frac{\Delta T_e + \Delta T_c^g}{K'_g} \right)^2$$

$$V_{b \rightarrow g} = \left( \frac{\Delta T_e}{K'_g - K'_b} \right)^2 \approx \left( \frac{\Delta T_e}{K'_g} \right)^2$$

### ***Les températures***

$T_L$  : Température de liquidus

$T_L^\gamma$  : Température du liquidus austénitique

$T_L^g$  : Température du liquidus graphitique

$T_{Es}$  : Température de l'eutectique stable

$T_{Em}$  : Température de l'eutectique métastable

$T^l$  : Température du liquide métallique

$T^*$  : Température d'interface solide/liquide

$T_{hetero}^{l \rightarrow c}$  : Température critique où se produit la germination hétérogène

$T$  : Température « vraie » de l'alliage

$T_\lambda$  : Température de luminance

$T_{ger}^{Em}$   $T_{GEm}$  : Température de germination de l'eutectique métastable

$T_{ini}$  : Température de surchauffe de l'alliage coulé ;

$T^s, T^l$  : Températures du solide, ou du liquide, respectivement, en un point donné ;

$\theta^s, \theta^l$  : Températures réduites du solide et du liquide.

$T_0$  : Température mesurée par photodiode ;

### ***Le temps***

$t$  : Temps

$dt$  : Incrément du temps

$t_0$  : Moment initial

$t_z$  : Moment où le front de solidification arrive à la position  $z$  dans la direction de croissance

$\tau$  : Temps réduit

### ***Les vitesses***

$V_{g \rightarrow b}$  : Vitesses de transition de la croissance grise à la blanche

$V_{b \rightarrow g}$  : Vitesses de transition de la croissance blanche à la grise

$v_a$  : Vitesse de croissance du graphite en direction A

$v_c$  : Vitesse de croissance du graphite en direction C

$v_s$  : Vitesse de solidification ; vitesse de l'interface solide-liquide

$v_{sini}$  : Vitesse de solidification au moment  $t = 0$



## Annexe 1

Quelques principes concernant  
les analyses d'images effectuées

## **Annexe 1 : Quelques principes concernant les analyses d'images effectuées**

Les analyses d'image sur les microstructures étudiées sont faites avec un logiciel « libre » appelé « ImageJ ». L'analyse sur la séquence suivante :

- Transformer les photos en 8 bit ;
- Faire le seuillage manuellement d'après le niveau de gris ;
- Sélectionner la limite de la taille des particules prises en compte par  $\text{pixel}^2$  ;
- Compter et calculer automatiquement la fraction et la densité des particules surfaciques, ainsi que la surface de chaque particule en  $\text{pixel}^2$ .

Avec ce logiciel, nous pouvons obtenir la fraction de graphite, la densité des nodules de graphite et la distribution en taille des nodules de graphite, avec les calculs de l'incertitude associée. Mais toutes ces valeurs sont surfaciques et nous voulons les transformer en valeur volumique, qui sont plus représentatives. Cette annexe a pour but de noter certains principes de transformation utiles pour cette démarche et de préciser la méthode pour calculer l'incertitude de la mesure.

### **A1.1 : Relations stéréologiques pour l'observation de surfaces en réflexion**

Les analyses métallographiques faites dans cette étude sont d'abord des observations de surfaces en réflexion. Dans notre cas, il s'agit d'images obtenues par microscopie optique et microscopie électronique en balayage.

Nous prélevons un petit volume supposé représentatif de l'ensemble du matériau et sectionnons ce volume selon une surface plane, surface qui est ensuite observée après préparation particulière. Nous cherchons donc à effectuer l'analyse d'un matériau défini en volume (analyse volumique) à partir d'une information limitée à une surface (analyse surfacique).

Il existe quelques formules mathématiques, appelées relations stéréologiques (ou parfois relations de Crofton), qui relient entre eux des paramètres évalués dans des espaces de dimensions différentes (1D, 2D et 3D). Les relations intéressantes ici sont celles qui relient l'analyse surfacique à l'analyse volumique. Lors que X est un ensemble d'objets (grains, particules, cas de *la figure A1-1*) :

$$V_V(X) = A_A(X) = L_L(X) = N_P(X) \quad (\text{A1.1})$$

$$S_V(X) = \frac{4}{\pi} \cdot L_A(X) = 4 \cdot N_L(X) \quad (\text{A1.2})$$

$$M_V(X) = 2 \cdot \pi \cdot N_A(X) \quad (\text{A1.3})$$

où :

$V_V(X)$  : la fraction volumique de phase X (volume de X par unité de volume) ;

$A_A(X)$  : la fraction surfacique de X (surface par unité de surface) ;

$L_L(X)$  : la fraction linéique de X (longueur par unité de longueur) ;

$N_P(X)$  : la proportion de points dans X (nombre de points inclus dans X sur le nombre total de points d'analyse) ;

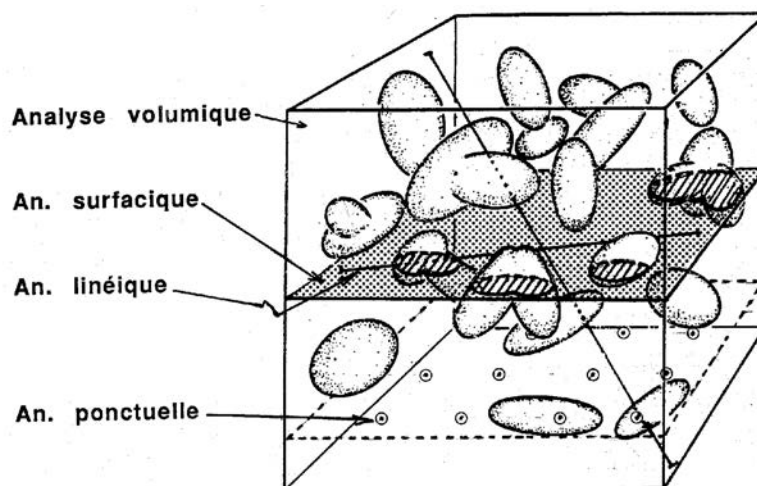
$S_V(X)$  : la surface de X par unité de volume ;

$L_A(X)$  : la longueur du périmètre de X par unité de surface ;

$N_L(X)$  : le nombre de segments dans X (nombre d'intercepts) par unité de longueur ;

$M_V(X)$  : l'intégrale de courbure moyenne de X par unité de volume ; l'intégrale de courbure moyenne est la somme des courbures moyennes locales sur tous les points de la surface de X ;

$N_A(X)$  : le nombre de connexité de X par unité de surface ; le nombre de connexité (ou nombre d'Euler) est le nombre de particules formant l'ensemble X, diminué du nombre de trous dans ces particules. Si aucune des particules ne comporte de trous,  $N_A(X)$  est égal au nombre de particules par unité de surface (densité surfacique).



**Figure A1-1** : Illustration des différents modes d'observation et d'analyse d'une phase définie en volume

Toutes ces relations sont vraies en moyenne. Par exemple l'égalité  $V_V(X) = A_A(X)$  signifie que le résultat d'une analyse qui consisterait à prendre un grand nombre d'échantillons volumiques du matériau, à mesurer pour chacun d'eux la fraction volumique de phase X et à en calculer la moyenne sera identique à celui d'une analyse qui consisterait à observer un grand nombre de surfaces du même matériau, à mesurer les fractions surfaciques de X et à en calculer la moyenne.

La relations A1.1 est très utilisée, parfois implicitement. Elle nous permet d'accéder à la proportion de phase X, précisément à la fraction volumique de graphite. On peut noter que:

- il n'est pas nécessaire que les surfaces d'analyse soient planes, ni les lignes droites ;
- ces relations sont vérifiées quelles que soient les orientations des surfaces.

La relation A1.3 est peu utilisée. Même si le nombre de particules par unité de surface est un paramètre très souvent mesuré, il permet généralement de comparer directement différentes structures sans remonter à des valeurs en volume.

Il est important de noter l'absence d'une relation stéréologique reliant  $N_V(X)$ , le nombre de particules de phase X par unité de volume (la densité de particules) à un paramètre mesuré sur un espace de dimension inférieure. Cela signifie que dans le cas général, il est impossible d'accéder à ce paramètre autrement que par des mesures en volume. Si celles-ci ne sont pas réalisables, il sera nécessaire de faire des hypothèses supplémentaires sur l'ensemble X étudié.

Si les nodules de graphite sont de taille relativement homogène et en admettant l'équiprobabilité des positions des plans de coupe, la densité volumique des nodules de graphite peut être calculée comme <sup>[DEHOFF 1972]</sup> :

$$N_V = \sqrt{\frac{\pi}{6 \cdot V_V}} \cdot (N_A)^{3/2} \quad (A1.4)$$

En résumé, nous pouvons :

- Considérer la fraction surfacique de graphite comme une estimation sans biais de la fraction volumique ;
- Calculer la densité volumique des nodules de graphite si leur taille est relativement homogène.

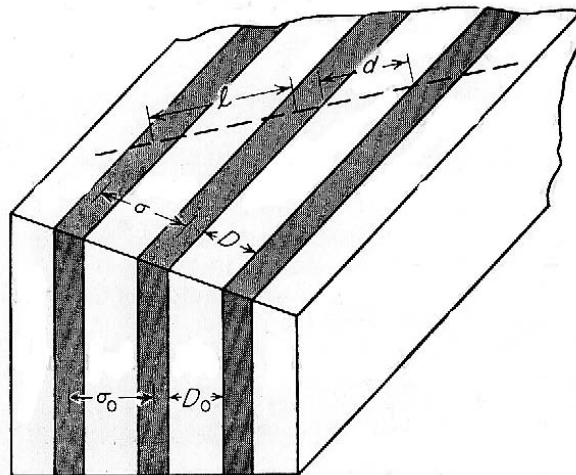
## A1.2 : Définition de la distance interlamellaire « vraie »

L'eutectique métastable cémentite-austénite peut se présenter sous forme de grains lamellaires orientés. Nous sommes intéressés par la distance interlamellaire « vraie » entre les lamelles, alors que nous n'avons accès qu'à un espacement apparent mesuré sur coupes planes. Dans le cas de la croissance régulière de l'eutectique métastable, on admet que la distance interlamellaire vraie est la même pour « tous les grains ». SALTIKOV a proposé les relations suivantes [DEHOFF 1972] :

$$\sigma_0 = \frac{l}{2} \quad (\text{A1.5})$$

$$\sigma_0 = \frac{\pi}{4} \cdot \sigma \quad (\text{A1.6})$$

Les valeurs mesurées de  $\sigma$  et  $l$  sont déterminées à partir de la distribution du nombre d'intercepte par unité de longueur.



**Figure A1-2 :** Définition des espacements interlamellaires « vrais » ( $\sigma_0$ ), « apparents » ( $\sigma$ ) et « interceptés » ( $l$ ) [DEHOFF 1972]

### A1.3 : Incertitude de la mesure

L'objectif d'une mesure consiste à donner « la » valeur de la grandeur. En général, le résultat d'une mesure est seulement une approximation ou estimation de la valeur de la grandeur et nécessite d'être accompagnée de l'incertitude de cette estimation.

Une mesure présente, en général, des imperfections qui occasionnent une erreur sur le résultat. Ce concept d'erreur est idéal et les erreurs ne peuvent pas être connues exactement. Il représente l'écart entre d'une mesure et une valeur vraie de la grandeur. Ainsi on peut écrire :

$$x_i = x_0 + e_i \quad (\text{A1.7})$$

où

$x_i$  : le résultat d'une mesure ;

$x_0$  : la valeur vraie recherchée ;

$e_i$  : l'erreur commise sur la mesure ;

Si l'on répète la mesure, on obtient une série de valeurs  $x_i$  qui sont les valeurs prises par une variable aléatoire  $X$  et une série de valeurs  $e_i$  qui sont les erreurs définies sur chacune des observations.

L'incertitude du résultat d'une mesure reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur de la grandeur. Nous supposons que la mesure peut être modélisée par une variable aléatoire  $X$  d'espérance  $x_0$ . La détermination de l'incertitude sur la mesure va est ainsi exprimée en fonction de l'écart-type de  $X$ .

On suppose que la grandeur  $X$  est estimée à partir d'une série statistique. Pour une grandeur  $X$  estimée à partir de «  $n$  » observations répétées indépendantes obtenues dans les mêmes conditions, on prend donc comme estimation de  $X$  le nombre  $x$  défini par :

$$x = \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{A1.8})$$

L'incertitude sur la mesure est estimée par l'écart type :

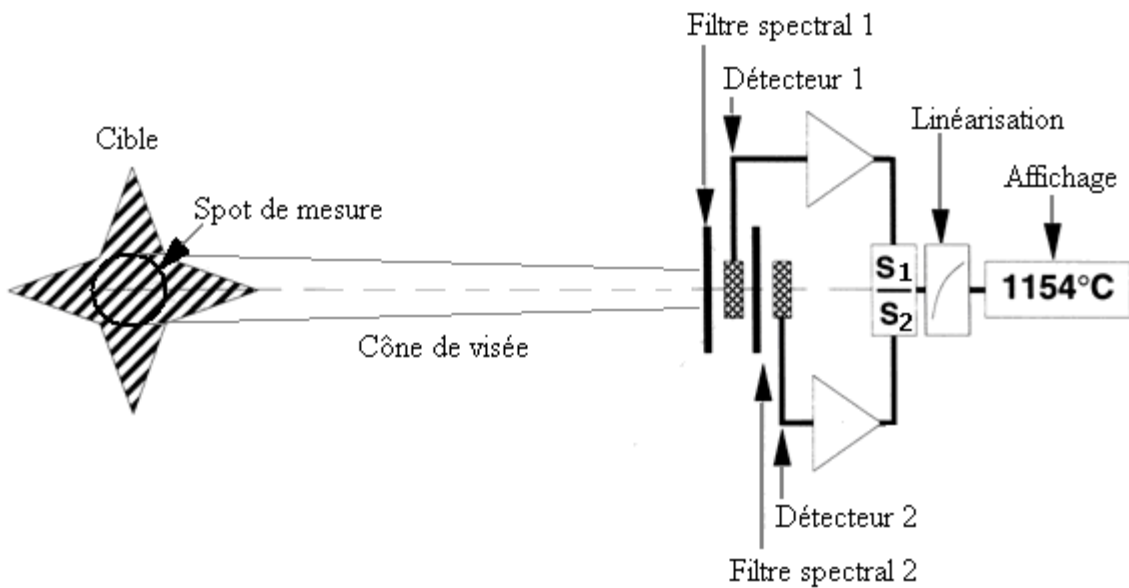
$$s(\bar{X}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} \quad (\text{A1.9})$$

## Annexe 2

### Technique de mesure de la température

## Annexe 2 : Technique de mesure de la température

La mesure de la température lors de la refusion de l'échantillon dans le creuset est réalisée par un pyromètre dichromatique. Un pyromètre dichromatique est un système électro-optique capable de déterminer la température à partir du rapport de l'intensité de deux spectres radiaux émis par une cible aux deux longueurs d'onde différentes,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  (voir la figure A2-1).



**Figure A2-1 : Principe d'un pyromètre dichromatique**

Selon la loi de Wien, pour une longueur d'onde  $\lambda_1$ , une cible ayant une température  $T$ , l'intensité de spectre radial émis peut être écrite comme :

$$W_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1} \frac{c_1 \lambda_1^{-5}}{e^{c_2/\lambda_1 T}} \quad (\text{A2.1})$$

Et similairement pour la deuxième longueur d'onde  $\lambda_2$  :

$$W_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2} \frac{c_1 \lambda_2^{-5}}{e^{c_2/\lambda_2 T}} \quad (\text{A2.2})$$

Donc le rapport de l'intensité de deux spectres radiaux est :

$$\frac{W_{\lambda_1}}{W_{\lambda_2}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}} \left[ \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right]^5 \exp \left[ \frac{c_2}{T} \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right] \quad (\text{A2.3})$$

Où  $c_1$  et  $c_2$  sont les constantes de rayonnement,  $\varepsilon_{\lambda}$  est l'émissivité de la cible pour la longueur d'onde  $\lambda$ .



Supposons que les deux longueurs d'onde et émissivités sont constantes, l'équation (A2.3) peut être simplifiée :

$$\frac{W_{\lambda_1}}{W_{\lambda_2}} = A \times e^{B/T} \quad (\text{A2.4})$$

Avec les constantes  $A$  et  $B$  :

$$A = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^5 \quad (\text{A2.5})$$

$$B = c_2 \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (\text{A2.6})$$

Selon les équations (A2.4), (A2.5) et (A2.6), aussi longtemps que le rapport des deux émissivités (nommé pente  $E$ ) est constant, le changement de l'émissivité dû à la variation de la température n'affecte pas la mesure de la température par un pyromètre dichromatique. Malheureusement le matériau en question ne possède pas cet avantage : la fonte liquide est définie optiquement comme un « corps non gris » dont la pente  $E$  n'est pas constante vis-à-vis du changement de l'émissivité. Ceci a pour conséquence que nous devons déterminer expérimentalement la Pente  $E$  convenable pour la gamme de température utilisée dans notre expérience.

### A2.1 : Paramètres influençant la valeur de la Pente $E$

La pente  $E$  est définie comme le rapport de deux émissivités d'une cible pour deux longueurs d'onde différentes,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$\frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}} \quad (\text{A2.7})$$

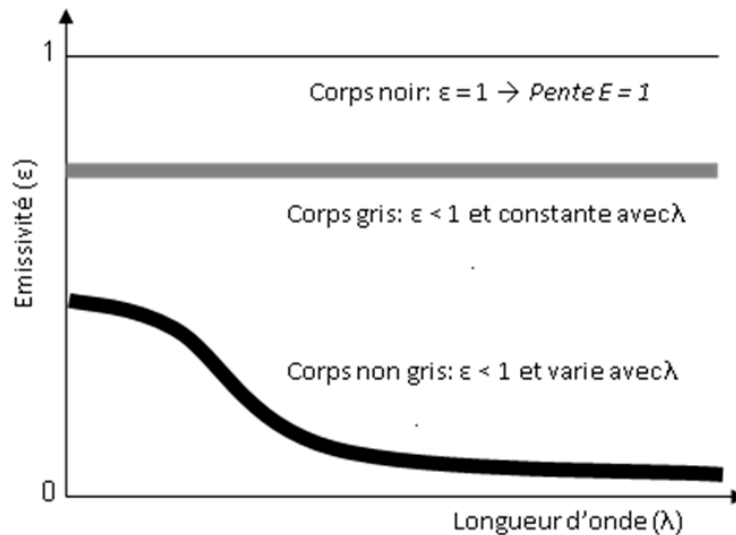
Elle est réglable sur un pyromètre dichromatique pour assurer une mesure correcte de la température de la cible. De nombreux paramètres peuvent influencer la valeur de la pente  $E$ , comme :

- Nature de la cible ;
- Etat de la surface de la cible ;
- Paramètres du pyromètre;
- Environnement entre le pyromètre et la cible, etc.

### A2.1.1 : Pente E du corps noir, corps gris et corps non gris

Les matériaux solides sont optiquement définis en trois catégories :

- Le corps noir dont l'émissivité est égale à 1 ;
- Le corps gris dont l'émissivité est inférieure à 1 ;
- Le corps blanc dont l'émissivité est égale à 0.



**Figure A2-2 :** Evolution de l'émissivité du corps noir, corps gris et corps non gris vis-à-vis de longueurs d'onde

Les métaux liquides possèdent généralement des émissivités différentes à des longueurs d'onde différentes. Pour cela, ils sont définis comme des corps « non gris ».

La figure A2-2 illustre schématiquement et qualitativement l'évolution de l'émissivité du corps noir, corps gris et corps non gris vis-à-vis de longueurs d'onde différentes à une température.

Lorsque la température change, la valeur de l'émissivité des corps noirs reste fixe, donc la pente E est toujours égale à 1.

En ce qui concerne les corps gris, leur émissivité change avec la température, mais reste constante vis-à-vis des différentes longueurs d'onde. Par conséquent, la valeur de la pente E ne change pas, elle est aussi égale à 1.

Quand aux corps « non gris », leur émissivité n'est pas constante aux différentes longueurs d'onde à une température donnée. Et quand la température change, c'est l'allure de la courbe qui évolue. Donc nous pouvons conclure :

- La pente E des métaux liquide n'est pas égale à 1 ;

- La valeur de la pente E d'un métal liquide varie lorsque la température change.

En ce qui concernant la valeur précise de la pente E du métal liquide, peu de données sont référencées. LADEUILLE [LADEUILLE 2001] a remarqué dans ses travaux que la composition chimique du métal liquide influe sur la mesure de la température par pyromètre. Il a évalué des différences de température entre celle mesurée par un pyromètre dichromatique et celle mesurée par un thermocouple de type B sur plusieurs nuances d'acier. Cependant, il n'a pas précisé la gamme de température dans laquelle les valeurs ont été prises.

PEDERSEN [PEDERSEN 2006] a indiqué dans sa thèse que la valeur de la pente E utilisée pour un pyromètre dichromatique pour la fonte grise et la fonte GS est de 1,030 à 1400 °C. Selon ses études, la valeur de la pente E utilisée pour un pyromètre dichromatique diminuera lorsque la température de la fonte liquide augmente.

La valeur de la pente E donnée par le fabricant du pyromètre pour mesurer une « fonte grise liquide » est de 1,060. Le problème est que cette valeur n'est pas conditionnée : aucun indice sur la température à laquelle la pente E a été déterminée n'est indiqué.

### **A2.1.2 : Influence de l'état de la surface de la cible**

Un pyromètre dichromatique peut avoir des problèmes de mesure lorsque l'état de la surface de la cible change à cause de l'oxydation. Normalement, la pente E d'un métal liquide change lorsque la température du métal liquide varie. L'oxydation de la surface modifie ce rapport et, par conséquent, le rapport de l'intensité de deux spectres radiaux change. Selon l'équation (A2.3), cela introduit une erreur dans la mesure de la température si nous ne réglons pas la pente E après l'oxydation de la surface.

Selon les valeurs données par le fabricant, entre une surface oxydée et une surface non oxydée, l'écart de la pente E peut atteindre 0,06.

### **A2.1.3 : Influence des paramètres du pyromètre**

Le tableau A2-1 donne les paramètres du pyromètre dichromatique utilisé dans notre expérience. Parmi ces paramètres, la résolution optique pourrait influencer les résultats de la mesure qui s'exprime dans le tableau en «  $D/50$  » et représente le diamètre du spot de mesure «  $d$  » :

$$d = \frac{D}{50} \tag{A2.8}$$

où  $D$  est la distance entre le pyromètre et la cible, autrement dit, la longueur du cône de visée (voir la figure A2-1). Nous pouvons en déduire que le diamètre du spot de mesure diminue quand la longueur du cône de visée est diminuée. Pour avoir le meilleur résultat, la surface du spot doit être juste remplie par la surface de la cible visée.

Modèle	Détecteur	Longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ )	Echelle de température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temps de réponse minimum (s)	Résolution optique
3R (16C05)	Si	0,9 & 1,08	900 à 1600	0,01	$D/50$

**Tableau A2-1 : Paramètres du pyromètre dichromatique 3R (16C05)**

D'après ce principe, nous avons raccourci la distance entre le pyromètre et la cible à moins de 500 mm et repositionné le pyromètre vis-à-vis de la cible. Cette opération a entièrement changé les valeurs de la pente  $E$  obtenues sur les essais d'étalonnage, de moins de 1 à plus de 1. Les détails de l'obtention de ces valeurs seront décrits dans le chapitre suivant.

#### **A2.1.4 : Influence de l'interférence dans le cône de visée**

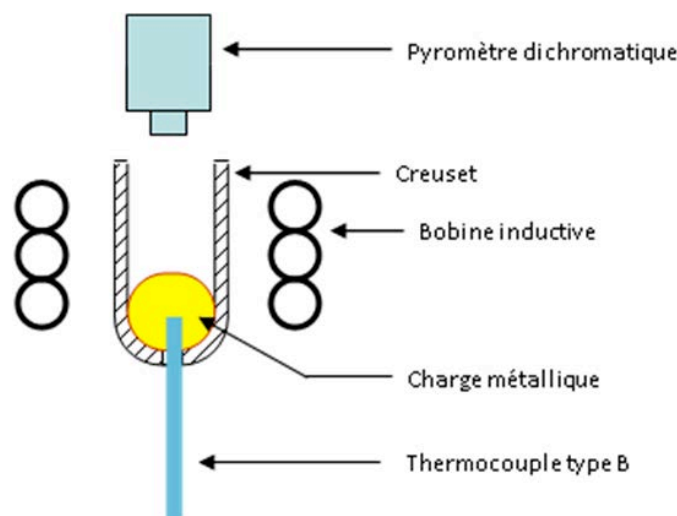
Par comparaison à un pyromètre monochromatique, l'interférence dans le cône de visée a moins d'influence sur un pyromètre dichromatique. Ce dernier est insensible aux salissures, obstructions et poussières, mais il donne des valeurs supérieures pour la température de la cible lorsqu'il y a flammes, vapeurs, fumées et réflexions dans le cône de visée.

Dans le système de la « chute de goutte », le cône de visée est sous gaz inerte (argon). Nous pouvons donc exclure les influences des vapeurs et flammes. Il existe des très légères fumées et réflexions au cours du chauffage, leurs influences sur la mesure de la température doivent être déterminées.

#### **A2.2 : Détermination de la Pente $E$**

En ce qui concerne la pente  $E$  d'un pyromètre dichromatique utilisé pour mesurer la température de la fonte GS liquide, il n'y a pas de réponse précise et claire dans les références. Ceci a pour conséquence que nous devons faire nos propres essais pour déterminer la pente  $E$  correcte afin d'obtenir le meilleur résultat. Nous appelons ces essais « étalonnage du pyromètre », les paragraphes suivants les décrivent en détail.

### A2.2.1 : Description de l'expérience



*Figure A2-3 : Dispositif utilisé pour l'étalonnage de pyromètre dichromatique*

La figure A2-3 illustre schématiquement le dispositif d'étalonnage du pyromètre dichromatique pour déterminer la valeur de la Pente E. En insérant un thermocouple de type B (la précision de mesure du thermocouple de type B est de 5 °C) dans la goutte fondue, nous pouvons obtenir deux températures simultanément mesurées par le thermocouple ( $T_{\text{thermo}}$ ) et par le pyromètre ( $T_{\text{pyro}}$ ). Puis, nous réglons la pente E du pyromètre, de sorte que la  $T_{\text{pyro}}$  soit la plus proche possible de la  $T_{\text{thermo}}$ .

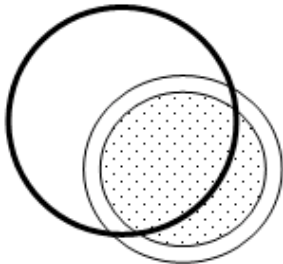
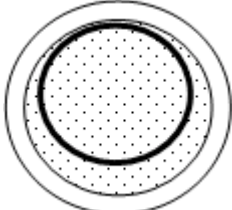
Nuance	Hypoeutectique				Hypereutectique			
	C	Si	Mg	Céq	C	Si	Mg	Céq
Composition chimique (%massique)	3,17	2,35	0,093	3,97	3,90	2,37	0,096	4,71

*Tableau A2-2 : Composition chimique des échantillons*

Deux séries d'essais ont été faits pour la détermination de la pente E : avant et après la diminution de la longueur du cône de visée et le repositionnement du pyromètre vis-à-vis de la cible. Deux nuances de fontes ont été testées dans chaque série d'essais : hypoeutectique et hypereutectique, les deux sont traitées au magnésium. Les compositions chimiques des échantillons sont données dans le tableau A2-2.

### A2.2.2 : Résultats et discussions

Le tableau A2-3 résume les valeurs de la pente E obtenues dans deux séries d'essais : avant (série 1) et après (série 2) le raccourcissement de la longueur du cône de visée et le repositionnement du pyromètre vis-à-vis de la cible. Les valeurs notées dans le tableau sont pour une échelle de température de 1250 °C à 1350 °C. Selon le principe de la mesure de la température du pyromètre, la situation de la série 2 est plus sûre que celle de la série 1 pour avoir des résultats corrects. Les valeurs obtenues par la première sont effectivement plus proches des valeurs données pour les références.

Série	Longueur du cône de visée $D$ (mm)	Spot de mesure (cercle à ligne noire) vis-à-vis de la cible (surface en lignes diagonales)	$\frac{S_s}{S_c}$	Pente E	
				Hypo	Hyper
1	> 500		> 1	0,961	0,956
2	< 500		< 1	1,010	1,015

**Tableau A2-3 :** Résultats de l'étalonnage du pyromètre dichromatique ( $S_s$  : surface du spot de mesure,  $S_c$  : surface de la cible)

Les figures A2-4 et A2-5 représentent les résultats complets des essais de la deuxième série. Nous pouvons constater sur les figures que la valeur de la pente E diminue quand la température de la cible augmente, elle se rapproche progressivement de 1 lorsque la température augmente.

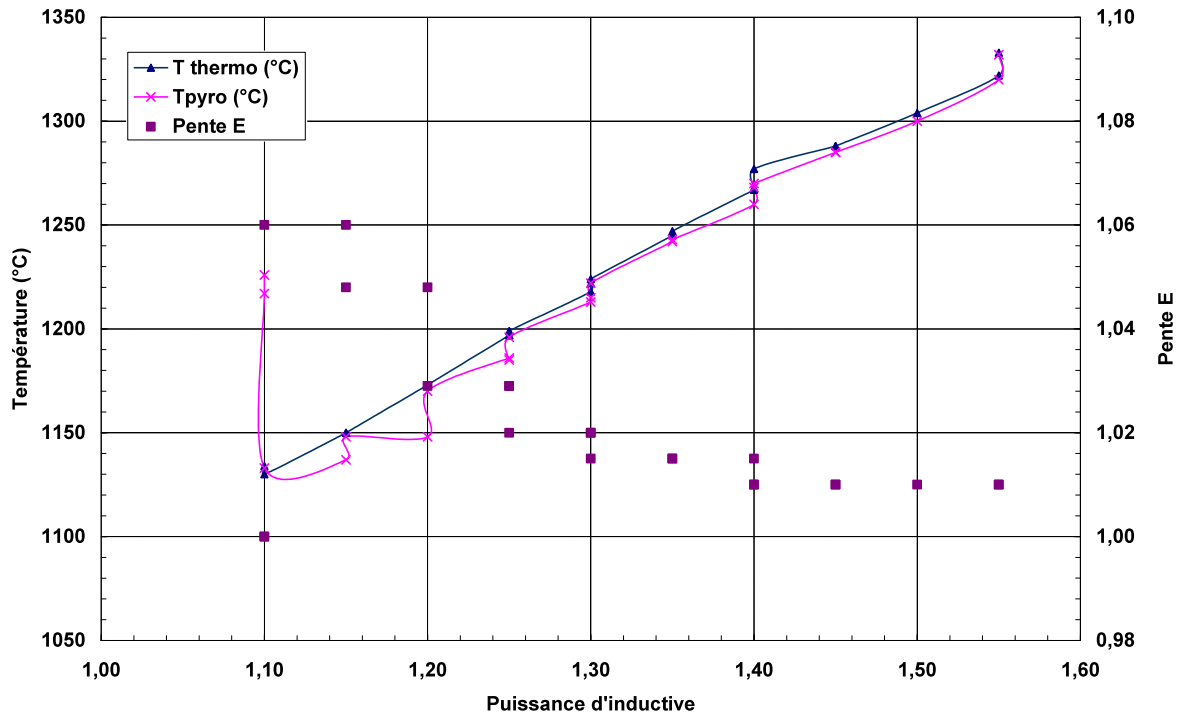


Figure A2-4 : Résultats des essais « $T_{thermo}$  – Pente E –  $T_{pyro}$  » pour la fonte hypoeutectique

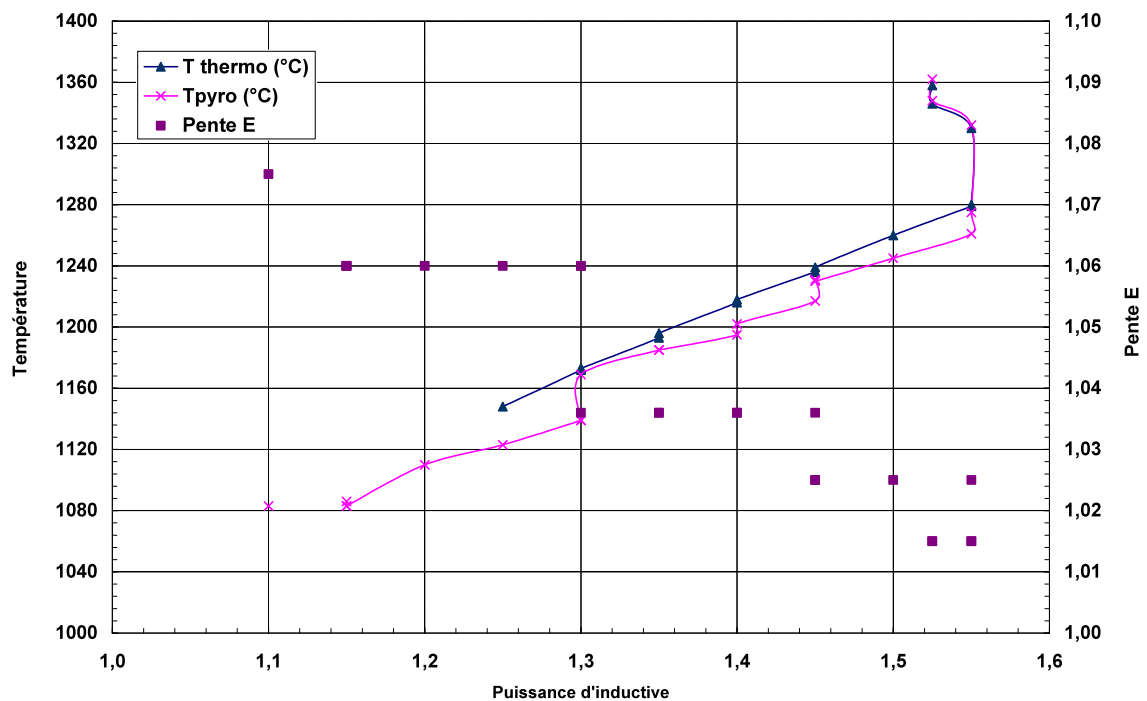


Figure A2-5 : Résultats des essais « $T_{thermo}$  – Pente E –  $T_{pyro}$  » pour la fonte hypereutectique

### **A2.3 : Résumé**

L'échauffement de l'échantillon dans le système « chute de goutte » est mesuré par un pyromètre dichromatique, dont le principe a été évoqué dans la première partie de cette annexe. Plusieurs paramètres qui pourraient influencer la pente E et ainsi la mesure de la température ont été discutés.

Les essais d'étalonnage du pyromètre pour déterminer la pente E, afin de minimiser la différence entre la température mesurée et la température réelle, ont été décrits. Les résultats montrent que :

1. la nuance de la fonte influence légèrement la valeur de la pente E ;
2. le positionnement du pyromètre vis-à-vis de la cible affecte fortement la valeur de la pente E ;
3. la pente E utilisée diminue quand la température de la cible augmente.



## Annexe 3

### Détermination des paramètres de la refusion

### Annexe 3 : Détermination des paramètres de la refusion

Pour obtenir les microstructures souhaitées, et ce de manière reproductible, il faut s'assurer de la composition des échantillons, particulièrement en magnésium. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte les réactions entre le creuset (en quartz) et la fonte ainsi que l'effet d'évanouissement. Par conséquent, il est nécessaire de trouver une température (de la coulée) et un temps (de l'échauffement et du maintien) : ce sont les paramètres de la refusion.

Pour reproduire les conditions thermiques de la centrifugation, la température de la coulée de l'expérience est souhaitée proche de la température de la coulée centrifuge (1320 °C). L'échauffement des échantillons est réalisé par induction, la puissance de l'induction s'exprime par un indice de 0 à 10. Le problème est réduit à trouver un bon indice de la puissance de l'induction pour atteindre la température de la coulée en un temps convenable.

#### A3.1 : Détermination des paramètres de la refusion

Ayant effectué plusieurs séries d'essais, nous sommes arrivés à contrôler l'histoire thermique de la refusion en utilisant une puissance inductive constante au cours de la refusion (voir la figure A3-1).

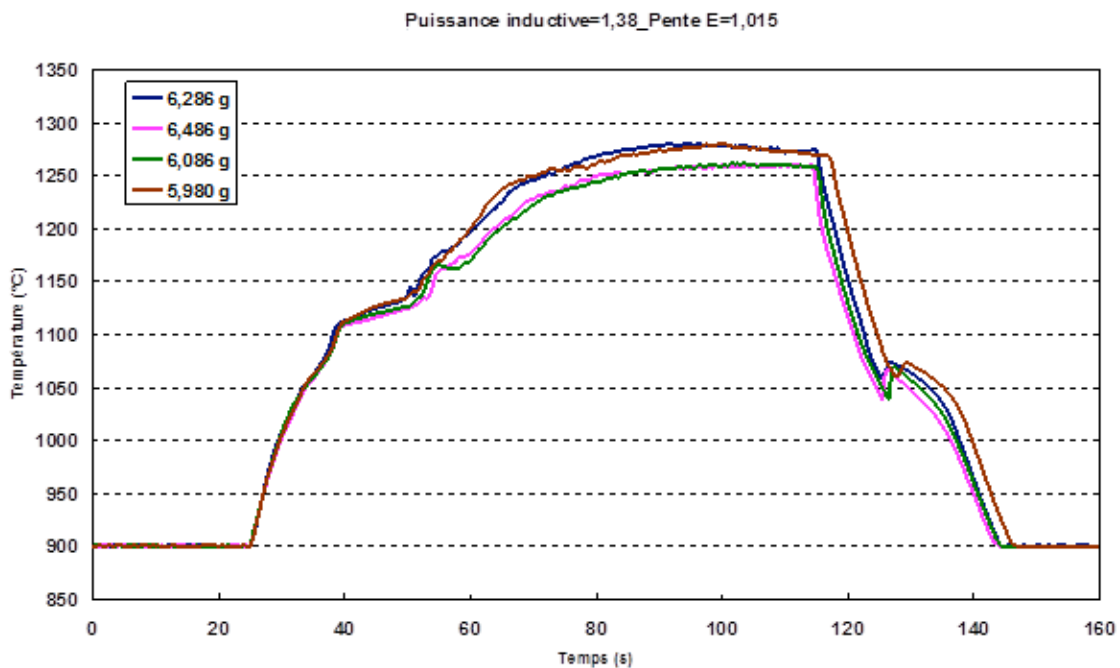


Figure A3-1 : Histoire thermique de la refusion(fonte hypereutectique)

Les analyses chimiques concernant le Mg résiduel nous donnent pour chaque essai un point de la relation « Mg résiduel – Puissance inductive – Temps d'échauffement ». L'étape suivante est de trouver un domaine sur cette figure, qui permette d'établir une relation expérimentalement.

### A3.1.1 : Description des essais

La nuance de la fonte utilisée est hypereutectique et non inoculée, elle représente la composition chimique du tuyau centrifuge avec une teneur initiale en Mg de 0,096 % massique. Les conditions expérimentales que nous avons utilisées sont :

- Puissance inductive = 1,38 ;
- Temps d'échauffement compté à partir de 900 °C = 90 s ;
- Pente E = 1,015.

Nous pouvons constater dans la première partie de dernière colonne du *tableau A3-1* que les résultats de l'analyse chimique des quatre premiers échantillons présentent une certaine cohérence. La reproductibilité de l'histoire thermique de la refusion est bien reflétée par l'analyse chimique.

N° d'échantillon	Masse d'échantillon (g)	Puissance inductive	Temps à partir de 900 °C (s)	Mg résiduel (%mass.)
1	6,283	1,38	90	0,028
2	6,484	1,38	90	0,033
3	6,081	1,38	90	0,030
4	5,978	1,38	90	0,023
1	5,873	1,38	70	0,048
2	5,960	1,38	70	0,048
3	5,274	1,40	70	0,049
4	6,386	1,40	70	0,038
5	6,344	1,40	90	0,029
6	4,429	1,40	90	0,023

**Tableau A3-1** : Conditions expérimentales et résultats d'analyse chimique concernant le Mg résiduel

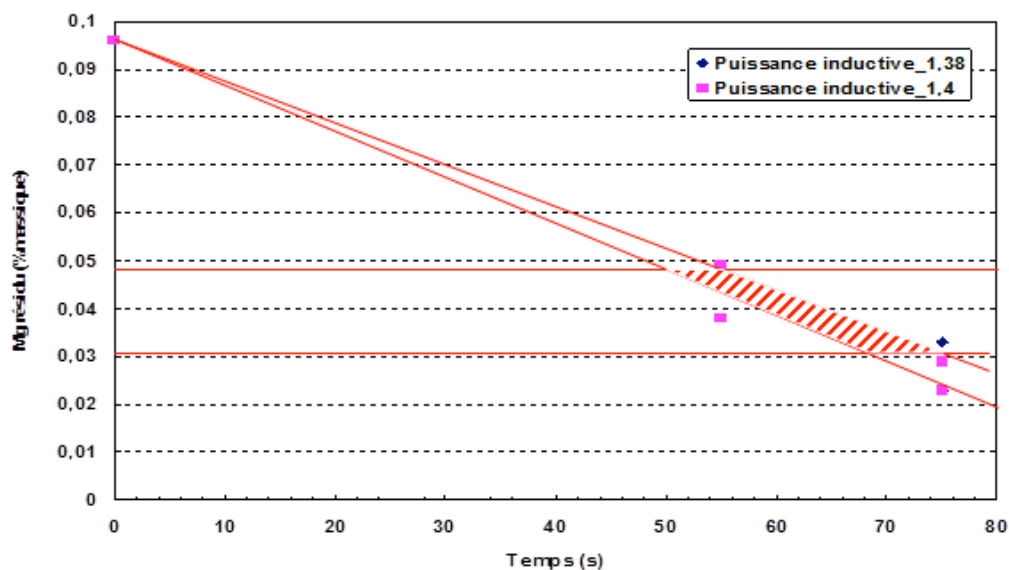
Le *tableau A3-1* donne les paramètres sélectionnés pour compléter la figure « Mg résiduel – Puissance inductive – Temps d'échauffement ». Nous avons étendu la puissance

inductive de 1,38 à 1,40, et diminué le temps d'échauffement de 90 s à 70 s. La pente E utilisée pour tenir compte de l'émissivité de la fonte liquide est toujours 1,015 pour la nuance hypereutectique et non inoculée.

### A3.1.2 : Résultats et discussions

La dernière colonne du *tableau A3-1* donne les résultats de l'analyse chimique concernant le Mg résiduel après la refusion. Nous pouvons constater que la perte en Mg est proportionnelle à la puissance inductive utilisée et au temps d'échauffement.

Traçons les courbes de tendance sur la figure « Mg résiduel – Puissance inductive – Temps d'échauffement » (voir la figure A3-2), et ajoutons la fourchette du Mg résiduel nécessaire pour la microstructure « GS » (0,03 à 0,05 % massique), nous obtenons un domaine que nous pouvons utiliser pour la refusion en espérant avoir une concentration en Mg correcte.



**Figure A3-2 : Détermination du domaine « en sécurité » pour la refusion**

Finalement, nous avons choisi les paramètres suivants pour la refusion :

- Puissance inductive = 1,39 ;
- Temps d'échauffement compté à partir de 900 °C = 70 s.

Nous verrons les essais de vérification sur ces paramètres dans le paragraphe suivant.

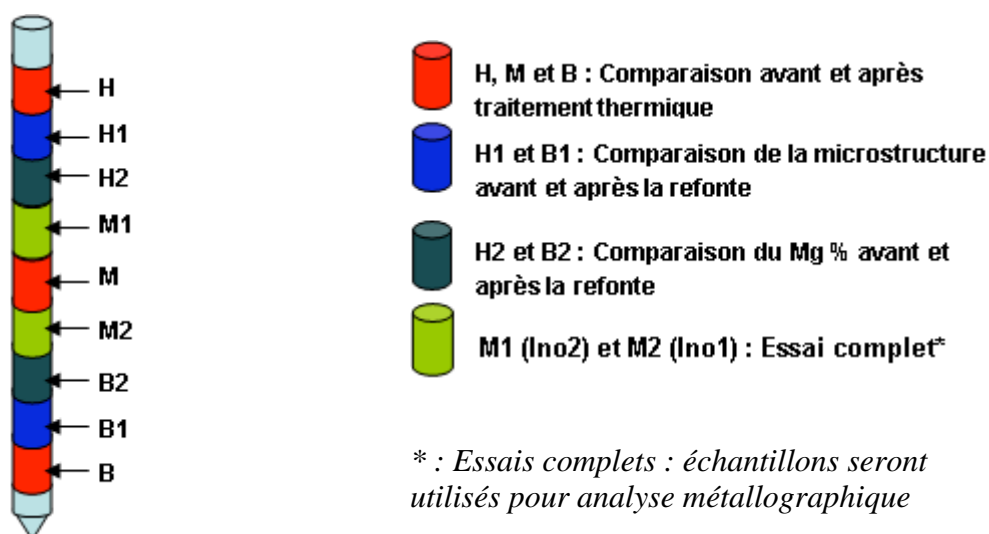
### A3.2 : Vérification avec échantillons inoculés

Les essais de vérification concernant les paramètres de la refusion se font sur des échantillons inoculés. La composition chimique de ces échantillons est proche de « hyper » (voir le tableau A3-2, H, M et B signifient le haut, le milieu et le bas du jet), par conséquent, nous utilisons la même pente E (1,015) que ce dernier pour les essais de la refusion.

Nuance	Inoculation	Composition chimique (%massique)		
		C	Si	Mg
Hyper	Non	3,90	2,37	0,096
Ino1_H	À l'Ino1	3,87	2,40	0,095
Ino1_M	À l'Ino1	3,87	2,38	0,097
Ino1_B	À l'Ino1	3,87	2,40	0,098
Ino2_H	À l'Ino2	3,87	2,51	0,096
Ino2_M	À l'Ino2	3,87	2,51	0,096
Ino2_B	À l'Ino2	3,87	2,40	0,096

*Tableau A3-2 : Composition chimique des échantillons*

Les échantillons sont initialement sous forme de barreaux de diamètre 10 mm, inoculés avec deux inoculants différents : Ino1 ou Ino2. Tous les essais décrits ci-après sont faits respectivement pour les deux types d'échantillons.

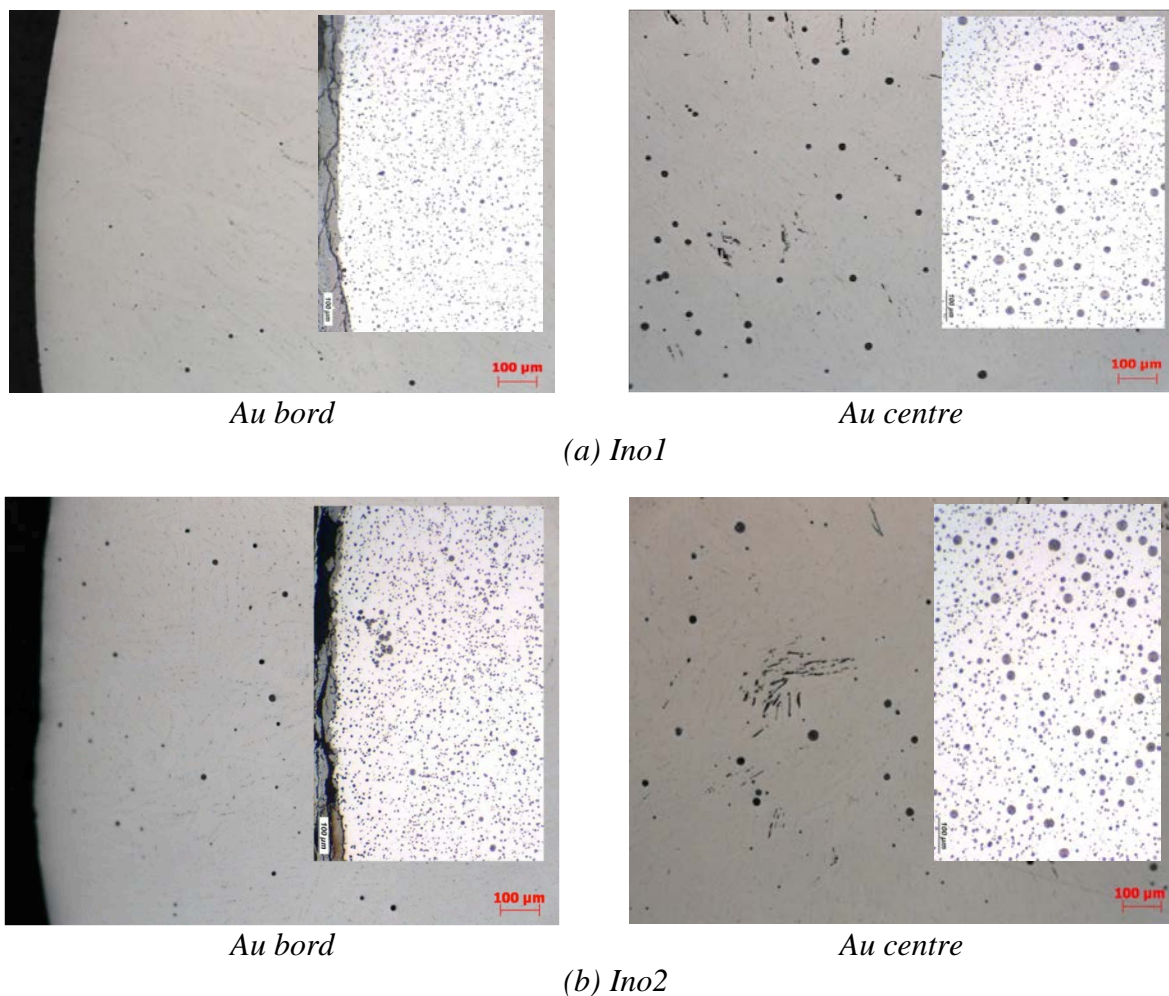


*Figure A3-3 : Description du découpage des barreaux et destination des échantillons*

### A3.2.1 : Description du découpage des barreaux et de la conception des essais

La figure A3-3 donne la description du découpage des barreaux et la destination des échantillons découpés.

Nous avons initialement la composition chimique des barreaux en différentes positions du jet, et les analyses métallographiques faites dans ces positions. Nous pouvons vérifier si l'effet de l'inoculation est homogène d'un barreau à l'autre, et le long de chaque barreau (position H, M et B).



**Figure A3-4 :** Comparaison des microstructures avant et après le traitement thermique

Les échantillons H1, B1, H2 et B2 sont refondus avec les conditions thermiques choisies dans le dernier paragraphe (puissance inductive = 1,39, temps d'échauffement = 70 s). Les analyses métallographiques faites sur H1 et B1, plus les analyses chimiques faites sur H2 et B2, nous donneront une vision globale de la refusion dans le creuset en quartz. Nous pourrons

donc finalement résoudre le problème de la refusion et ainsi vérifier l'obtention d'une microstructure « GS ».

### A3.2.2 : Résultats et discussions

#### A3.2.2.1 : Comparaison de la microstructure avant et après le traitement thermique

La figure A3-4 illustre la comparaison des microstructures des échantillons (Ino1 et Ino2) avant et après traitement thermique.

Nous pouvons constater que la taille et le nombre des nodules de graphite sont complètement différents selon l'état de traitement. Dans les échantillons bruts de coulée, nous n'observons que très peu de nodules de graphite alors qu'après le traitement thermique de nombreux petits nodules apparaissent. Ce qui nous fait penser que les germes de nodule existent déjà à l'état brut de coulée, mais qu'ils sont trop petits pour être observés.

#### A3.2.2.2 : Histoire thermique de la refonte

Les figures A3-5 et A3-6 illustrent les histoires thermiques de la refusion des huit échantillons inoculés à l'Ino1 (figure A3-5) ou à l'Ino2 (figure A3-6).

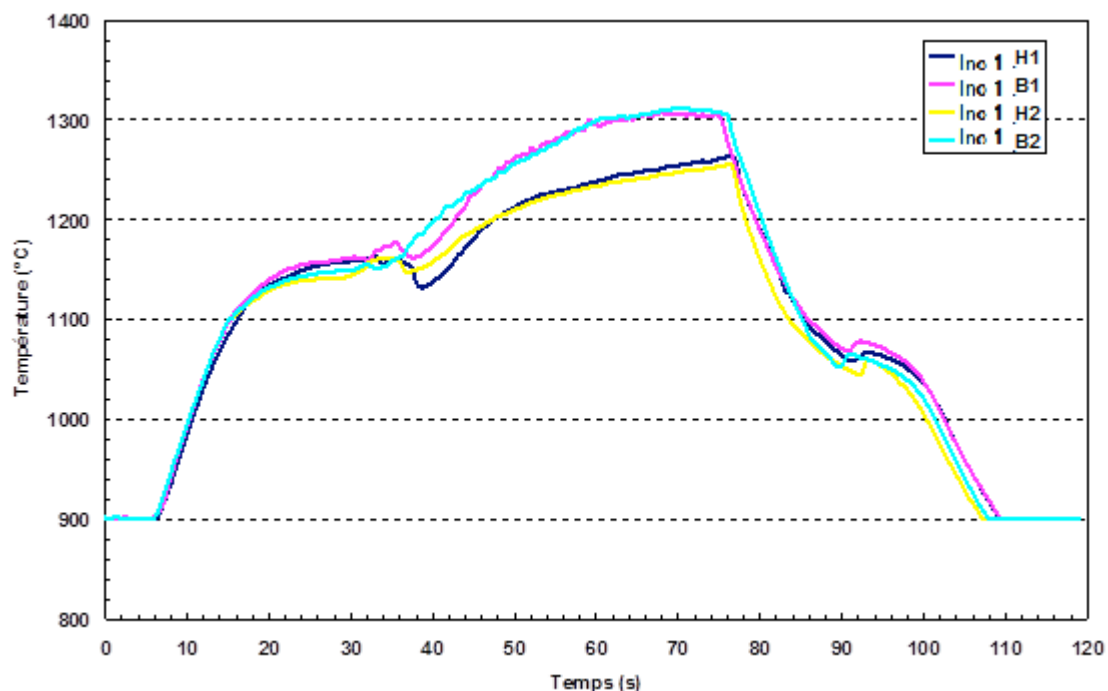
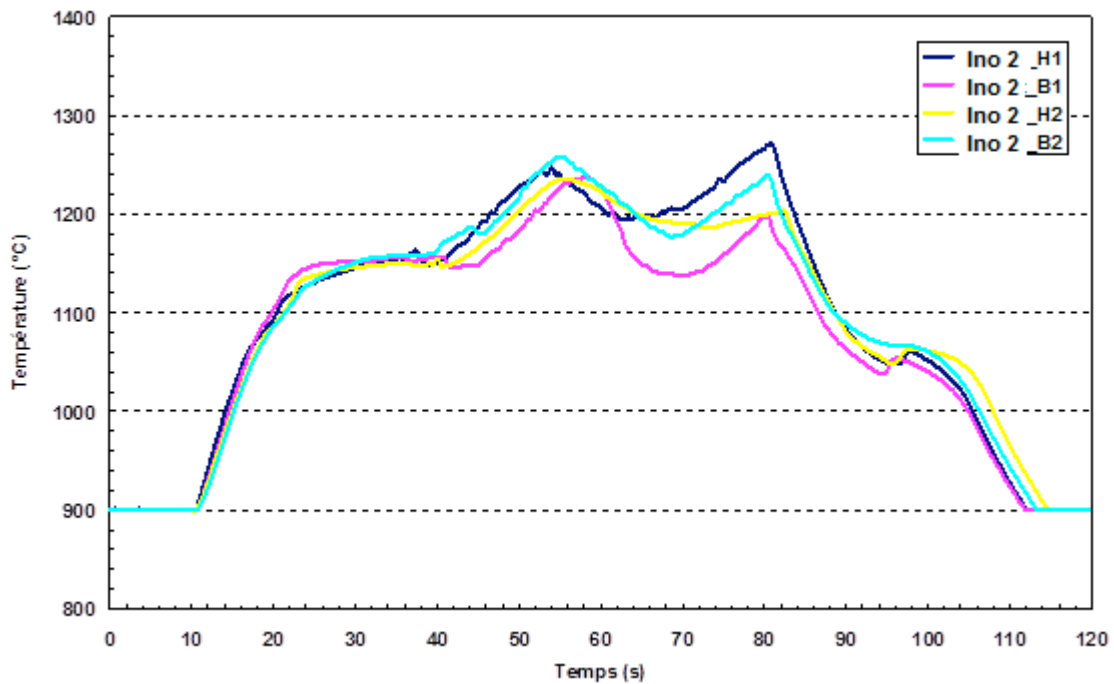
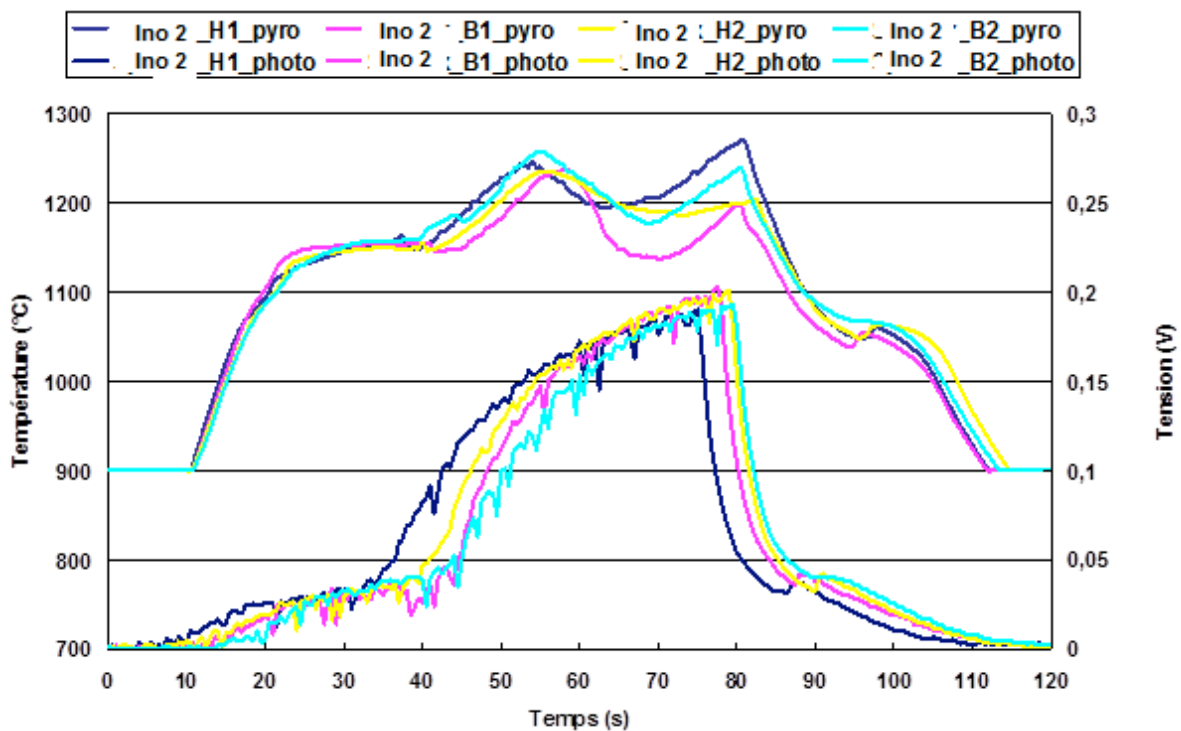


Figure A3-5 : Histoire thermique de la refusion des échantillons inoculés à l'Ino1



**Figure A3-6 :** Histoire thermique de la refusion des échantillons inoculés à l’Ino2



**Figure A3-7 :** Histoire thermique de la refusion des échantillons inoculés à l’Ino2 (acquisitions du pyromètre au dessus de la goutte et de la photodiode au dessous de la goutte)

Concernant les échantillons inoculés à l’Ino 1, l’histoire thermique de la refusion paraît normale, et la reproductibilité est relativement bonne.



Par contre, celle des échantillons inoculés avec Ino2 nous a montré un phénomène intéressant : l'échantillon a été fondu et chauffé jusqu'aux alentours de 1250°C sans histoire ; après quoi, une décroissance semblable de la température d'une durée d'environ 20 s apparaît avant la remontée de la température.

L'explication possible de ce phénomène est la flottation des nodules de graphite. Le pyromètre dichromatique mesure la température selon la luminosité de l'objet. Aux alentours de 1250 °C, les nodules de graphite qui n'ont pas encore été refondus, flottent à la surface de la goutte, sur laquelle le pyromètre mesure la température. La couleur de graphite diminue la luminosité de la fonte liquide, et introduit une diminution apparente moins énoncée de la température. Selon cette hypothèse, la remontée de la température représente la dissolution des nodules de graphite flottés.

Cette hypothèse est justifiée par l'acquisition de la photodiode faite en même temps avec le pyromètre (*voir la figure A3-7*), qui nous montre une augmentation continue de la température au cours de la refusion.

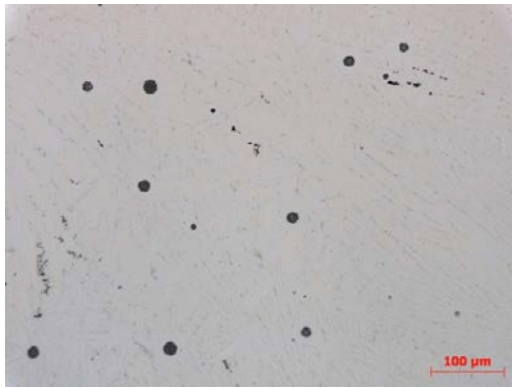
### **A3.2.2.3 : Analyses chimiques et métallographiques**

*Le tableau A3-3* nous donne les résultats des analyses chimiques faites sur les échantillons H2 et B2. Nous pouvons constater que le Mg résiduel est bien dans le domaine dont nous avons besoin, et que la reproductibilité des résultats n'est pas mauvaise selon ces quatre essais. Par conséquent, nous pouvons dire que les paramètres choisis sont bons, et que le problème concernant la détermination des conditions thermiques de la refusion est résolu.

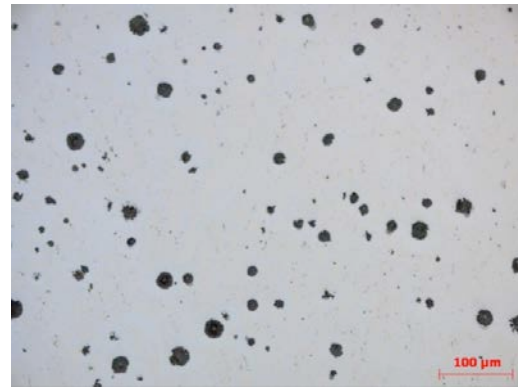
Nuance	Avant la refonte (%mass.)		Après la refonte (%mass.)	
	Si	Mg	Si	Mg
<b>Ino1_H2</b>	2,40	0,095	2,48	0,052
<b>Ino1_B2</b>	2,40	0,098	2,47	0,042
<b>Ino2_H2</b>	2,51	0,096	2,35	0,046
<b>Ino2_B2</b>	2,40	0,096	2,44	0,052

*Tableau A3-3 : Résultats des analyses chimiques des échantillons H2 et B2*

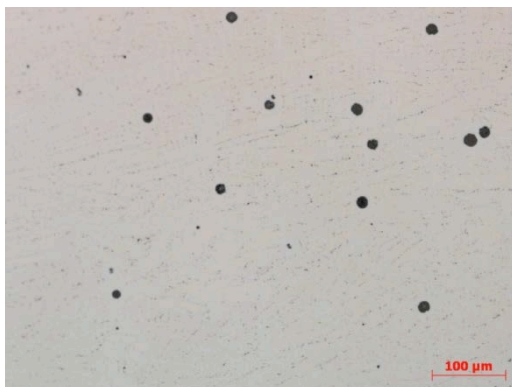
*La figure A3-8* illustre les microstructures avant et après la refusion pour les échantillons Ino1 et Ino2.



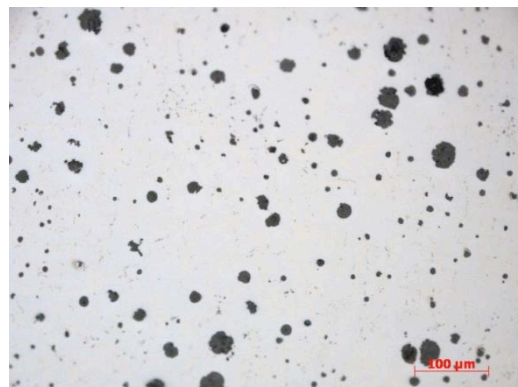
(a) *Ino1\_avant refusion*



(b) *Ino1\_après refusion*



(c) *Ino2\_avant refusion*



(d) *Ino2\_après refusion*

**Figure A3-8 : Comparaison de la microstructure avant et après la refusion**

Il est observé que :

- Les nodules de graphite après la refusion paraissent plus nombreux qu'avant (environ 500 nodules/mm<sup>2</sup>), autrement dit qu'il doit exister des sites de germination non observable dans les échantillons avant refusion ;
- La taille des nodules n'est pas homogène, cela pourrait conduire à l'agglomération des nodules au cours de la solidification : le refroidissement dans le creuset en quartz n'est pas rapide (à l'ordre de 10 K/s).

## Annexe 4

Influence de la température initiale  
de l'interface solide/liquide  
sur les résultats de la modélisation

#### Annexe 4 : Influence de la température initiale de l'interface solide/liquide sur les résultats de la modélisation

Un point important de la résolution numérique est l'initialisation du début de la solidification. Sans cela, nous ne pouvons pas démarrer l'itération numérique. Les paramètres nécessaires pour le démarrage de l'itération sont :

- La température initiale de l'interface solide/liquide ;
- Les champs de température initiale dans le solide et dans le liquide ;
- La vitesse d'avancement de l'interface solide/liquide initiale ;
- L'épaisseur solidifiée éventuelle au premier pas.

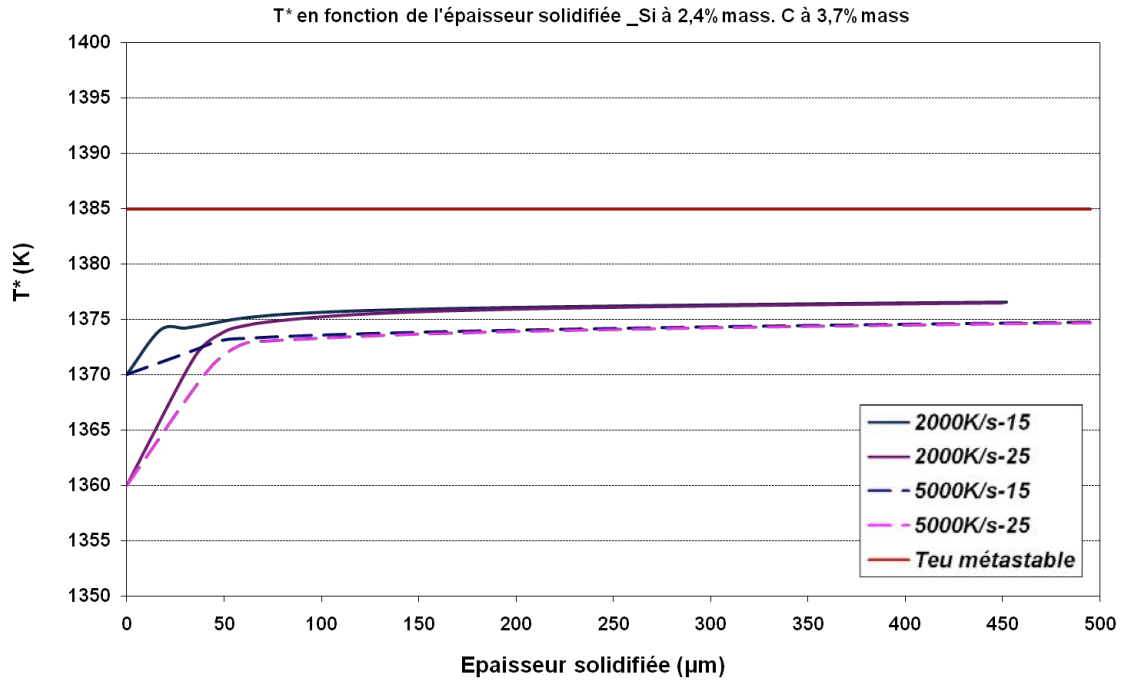
Nous avons présenté dans le paragraphe 5.3.4 que nous imposons la température de germination de l'eutectique métastable  $T_{ger}^{Em}$  en considérant que la température de germination est la température initiale de l'interface.

Une étude a été faite pour vérifier l'influence de la température de germination sur les résultats de la modélisation numérique. Les paramètres de cette étude sont notés dans le tableau A4-1. Nous avons choisi deux courbes de vitesse de refroidissement différentes : 2000 K/m et 5000 K/m, et trois températures initiales de l'interface solide/liquide respectives : 5, 15 et 25 K au dessous de la température d'eutectique métastable (1385 K).

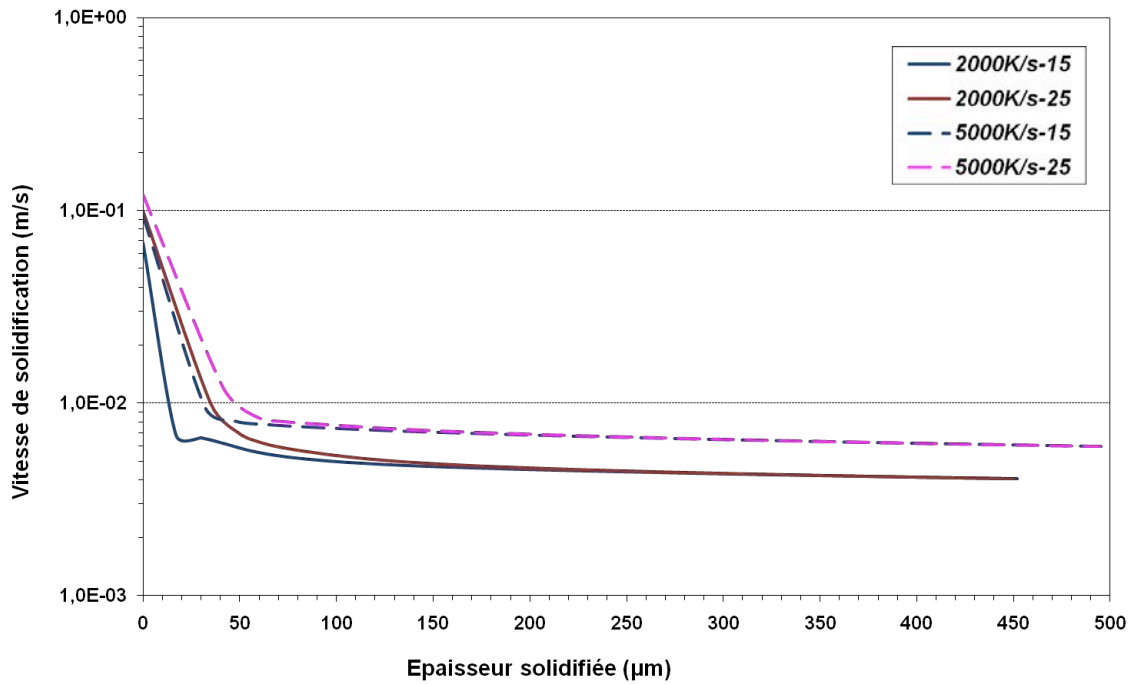
Vitesse de refroidissement (K/s)	C%	Si%	Température d'eutectique métastable (K)	Température initiale de l'interface S/L (K)	Résultats
2000	3,7	2,4	1385	1380	Non
				1370	Oui
				1360	Oui
5000	3,7	2,4	1385	1380	Non
				1370	Oui
				1360	Oui

**Tableau A4-1** : Paramètres de l'étude de l'influence de la température initiale de l'interface solide/liquide

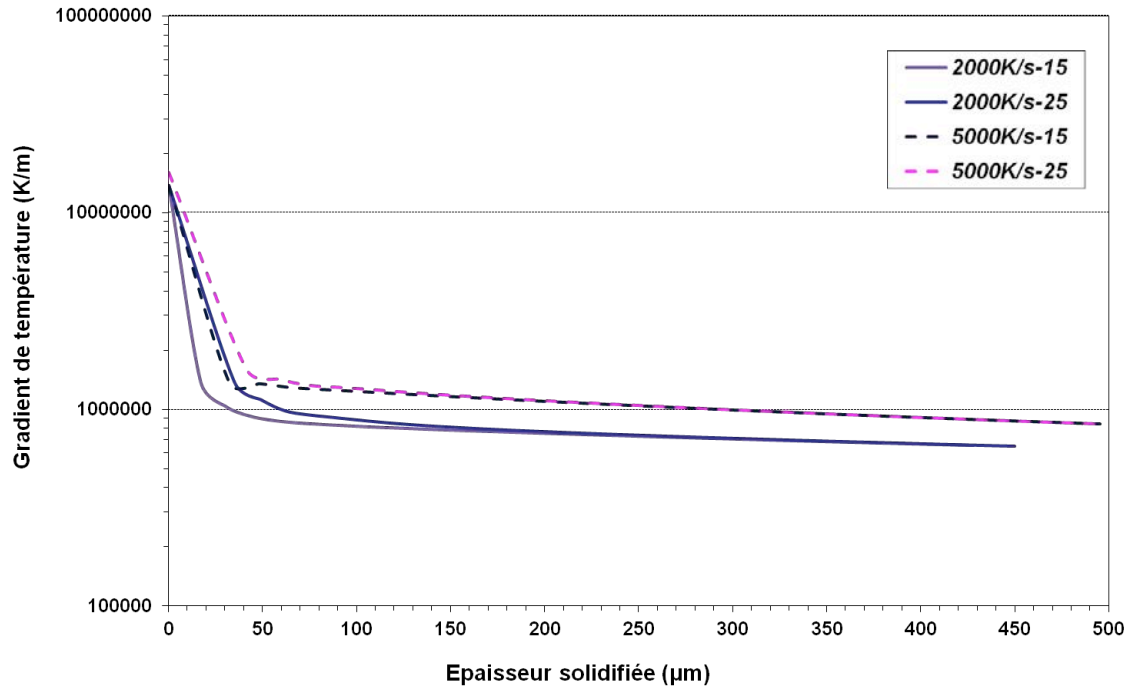
Pour une surfusion de germination de 5 K le programme ne donne pas de résultats. Les autres résultats sont schématisés dans les figures A4-1, A4-2 et A4-3.



*Figure A4-1 : Température de l'interface solide/liquide*



*Figure A4-2 : Vitesse de solidification*



**Figure A4-3 :** Gradient de température à l'interface solide/liquide dans le solide

Sur ces trois figures, nous pouvons constater que dès 100 μm solidifiés, la surfusion de croissance, la vitesse de solidification et le gradient de température dans le solide à l'interface solide/liquide convergent vers une valeur indépendante de la surfusion imposée, valeur uniquement fonction des conditions de refroidissement imposées.

## Annexe 5

### Composition chimique des inoculants

## Annexe 5 : Composition chimique des inoculants

% mass.	Fe	Si	Ca	Al	Ba	Bi	Mn	Mg	Ni	F	Sr	Zr	TR
Ino 1	25,40	62,50	1,15	0,83	0,47		0,36	0,10	< 0,5	< 0,05	< 0,5	0,1	
Ino 2		68,00	1,70	0,60		0,90							0,40

- Informations fournies par Saint-Gobain PAM CRD
- TR : terres rares



## **Formation des microstructures de la fonte à graphite sphéroïdal aux premiers instants de la solidification**

### **Résumé :**

Les conditions thermiques et le traitement du métal liquide pour la coulée centrifuge des tuyaux de canalisation permettent d'obtenir une solidification sous forme de graphite sphéroïdal sur l'ensemble de l'épaisseur. Il est parfois observé en peau des zones solidifiant selon le mode blanc qui peuvent induire des différences de réponses métallurgiques problématiques au cours du traitement thermique ultérieur.

La caractérisation microstructurale de tuyaux de différents diamètres montre qu'une compétition entre la croissance de l'eutectique métastable et la germination et croissance de l'eutectique stable existe dès le tout début de la solidification. Pour préciser les conditions thermiques de cette compétition un dispositif de chute de goutte sur substrat a été utilisé pour lequel la solidification rapide et dirigée se déroule avec mesure de l'évolution de la température aux premiers moments de la solidification ( $t < 200$  ms). La caractérisation des microstructures à l'état brut de coulée et après traitement thermique a montré que ce dispositif permettait de reproduire les conditions thermiques de la peau des tuyaux et de figer la structure précurseur de celle obtenue par coulée centrifuge.

Un modèle physique décrivant les premiers instants de la solidification sous très fort gradient thermique d'une fonte inoculée et traitée au Mg est présenté, prenant en compte la cinétique de germination et croissance des nodules de graphite en compétition avec la solidification de l'eutectique métastable. La comparaison entre les résultats du modèle et les caractérisations microstructurales permet de préciser les scénarios de formation des microstructures en découplant l'influence du gradient thermique et de la vitesse de solidification.

**Mots clefs :** Coulée centrifuge de tuyaux - Solidification initiale en peau - Trempe de goutte sur substrat - Fonte à graphite sphéroïdal - Microstructure eutectique métastable - Germination du graphite

## **Microstructure formation of spheroidal graphite cast iron at the very beginning of solidification**

### **Abstract**

The thermal conditions and the treatment of the liquid metal for centrifugal casting of pipes lead to the solidification of the melt in the form of spheroidal graphite (SG) iron throughout the thickness. However it is sometimes observed zones that are solidified within the white mode (eutectic austenite / cementite) mainly in the skin of the product. These areas lead to differences which could be problematic during the subsequent heat treatment.

Further characterization of the microstructure of pipes shows that competition between the nucleation and growth of stable and metastable eutectic growth exists from the beginning of solidification. To clarify the thermal conditions of this competition an experimental device has been used. Liquid metal droplet fall on a cold substrate. Rapid directional solidification occurs and the temperature evolution of the lower surface of the droplet is recorded during the very first moment of solidification ( $< 200$  ms). Characterization of droplet microstructures obtained in as-cast state and after heat treatment showed that the device is able to freeze the solidified microstructure in an earlier stage of formation than in the as cast pipe.

A physical model describing the first instants of the solidification under very high thermal gradient of a cast iron which is inoculated and treated with Mg is presented, taking into account the kinetics of nucleation and growth of graphite nodules in competition with the solidification of the metastable eutectic. The comparison between the calculated results and microstructural characterizations allows to specify microstructures development scenarios by decoupling the influence of the thermal gradient and solidification rate.

**Key words :** centrifugal cast pipe - initial solidification of skin - quench of droplet on a substrate - spheroidal graphite cast iron - metastable eutectic microstructure - graphite nucleation