



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale de la mise en place des structures de solidification dans les lingots d'acier

Marvin Gennesson

► **To cite this version:**

Marvin Gennesson. Étude expérimentale de la mise en place des structures de solidification dans les lingots d'acier. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0278 . tel-02106558

**HAL Id: tel-02106558**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02106558>**

Submitted on 23 Apr 2019

**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>

# Étude expérimentale de la mise en place des structures de solidification dans les lingots d'acier

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 20 décembre 2018

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université de Lorraine**  
(mention Science et ingénierie des matériaux et métallurgie)

par

Marvin GENNESSON

### Composition du jury

<i>Président :</i>	Charles-André GANDIN	Directeur de recherche CNRS, CEMEF
<i>Rapporteurs :</i>	Jacques LACAZE Henri NGUYEN-THI	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT Professeur, Université d'Aix-Marseille
<i>Examineurs :</i>	Marie BEDEL Joëlle DEMURGER Julien ZOLLINGER	Maître de conférences, ENSAM Ingénieur R&D, Ascométal Maître de conférences, Université de Lorraine
<i>Directeur de thèse :</i>	Hervé COMBEAU	Professeur, Université de Lorraine
<i>Co-directeur de thèse :</i>	Dominique DALOZ	Professeur, Université de Lorraine

Mis en page avec la classe thesul.

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 État de l'art</b>	<b>9</b>
1.1 Inoculation des aciers . . . . .	10
1.1.1 Germinations homogène et hétérogène . . . . .	10
1.1.2 Principes de l'inoculation dans les alliages métalliques . . . . .	13
1.1.3 Sélection d'inoculants efficaces . . . . .	14
1.1.4 Paramètres expérimentaux importants . . . . .	20
1.2 Synthèse des essais d'inoculation menés dans la littérature . . . . .	24
1.2.1 Ajout de titane . . . . .	24
1.2.2 Ajout de cérium . . . . .	25
1.2.3 Autres ajouts . . . . .	26
1.3 Caractérisation des structures dendritiques équiaxes . . . . .	27
1.3.1 Méthode des intercepts . . . . .	28
1.3.2 Techniques automatiques adaptées aux espacements interdendritiques . . . . .	29
1.3.3 Caractérisation 3D des structures de solidification . . . . .	30
1.4 Bilan . . . . .	34
<b>Chapitre 2 Matériaux utilisés et techniques expérimentales</b>	<b>37</b>
2.1 Matériaux étudiés . . . . .	38
2.1.1 Nuances d'acier utilisées . . . . .	38
2.1.2 Sélection d'inoculants appropriés . . . . .	39
2.2 Moyens d'élaboration . . . . .	42
2.2.1 Sole froide . . . . .	43
2.2.2 Four à induction VIM . . . . .	46
2.2.3 Coulée industrielle . . . . .	48
2.3 Techniques de caractérisation . . . . .	51

2.3.1	Métallographie classique . . . . .	51
2.3.2	Microscopie optique . . . . .	52
2.3.3	Microscopie électronique . . . . .	53
<b>Chapitre 3 Mesures adaptées au cas des structures dendritiques équiaxes</b>		<b>55</b>
3.1	Méthodes de caractérisation 2D . . . . .	56
3.1.1	Méthode manuelle par détournage . . . . .	56
3.1.2	Méthode automatisée par intercepts . . . . .	59
3.2	Appréhension du passage 2D/3D . . . . .	64
3.2.1	Coupes de structures numériques . . . . .	64
3.2.2	Application aux structures équiaxes . . . . .	64
3.2.3	Application aux arrangements colonnaires . . . . .	68
3.3	Méthode de caractérisation 3D . . . . .	71
3.3.1	Protocole de coupes sériées et technique de reconstruction 3D . . . . .	71
3.3.2	Résultats 3D sur la taille, la forme et l'orientation des grains . . . . .	75
3.3.3	Discussion . . . . .	79
3.4	Bilan . . . . .	81
<b>Chapitre 4 Inoculation de lingots d'acier</b>		<b>83</b>
4.1	Coulées en creuset froid . . . . .	84
4.1.1	Présentation des structures de solidification . . . . .	84
4.1.2	Coulées de référence . . . . .	84
4.1.3	Coulées inoculées par ajout de poudres . . . . .	85
4.1.4	Coulées inoculées par ajout de ferroalliage de cérium . . . . .	98
4.1.5	Discussion . . . . .	110
4.2	Coulées à une échelle intermédiaire : Four à induction . . . . .	115
4.2.1	Essais d'inoculation par ajouts de poudres . . . . .	115
4.2.2	Essais d'inoculation par ajouts de ferroalliage de cérium . . . . .	123
4.2.3	Discussion . . . . .	130
4.3	Coulée industrielle inoculée par ajout de cérium . . . . .	132
4.3.1	Inspection des lingots avant et après découpe . . . . .	132
4.3.2	Rendement de l'ajout de ferroalliage . . . . .	134
4.3.3	Effet du cérium sur les structures de solidification . . . . .	135
4.3.4	Effet du cérium sur la population inclusionnaire . . . . .	141
4.3.5	Effet du cérium sur la macroségrégation sur l'axe central . . . . .	144
4.3.6	Discussion . . . . .	145
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>147</b>

<b>Annexes</b>	<b>151</b>
<b>Annexe A Propriétés des poudres inoculantes</b>	<b>151</b>
A.1 Ferroalliage de cérium pour l'inoculation endogène . . . . .	152
A.1.1 Granulométrie . . . . .	152
A.1.2 Microstructure . . . . .	152
A.2 Granulométrie des poudres inoculantes exogènes . . . . .	153
<b>Annexe B Outils thermodynamiques utiles pour l'inoculation</b>	<b>157</b>
B.1 Revue bibliographique des paramètres thermodynamiques utiles . . . . .	158
B.1.1 Quelques mots sur les états de référence . . . . .	158
B.1.2 Enthalpies libres de réaction . . . . .	158
B.1.3 Paramètres d'interaction du premier ordre . . . . .	159
B.2 Solution diluée non idéale . . . . .	159
B.2.1 Description du modèle de précipitation . . . . .	159
B.2.2 Solution diluée non idéale hors équilibre . . . . .	161
B.2.3 Retour à l'équilibre d'une solution diluée non idéale . . . . .	161
B.2.4 Application au cas de l'inoculation endogène au cérium . . . . .	162
B.3 Bilan . . . . .	166
<b>Annexe C Code FIJI pour les mesures sur les structures équiaxes</b>	<b>167</b>
C.1 Mesure de la taille de grains équiaxes . . . . .	168
C.2 Mesure d'espacements interdendritiques . . . . .	170
<b>Annexe D Inoculation de la nuance 100Cr6</b>	<b>173</b>
D.1 Moyen d'élaboration . . . . .	174
D.2 Inoculation par ferroalliage de cérium . . . . .	174
D.2.1 Inoculation de sole froide . . . . .	174
D.2.2 Lingots prélevés en four VIM . . . . .	176
D.2.3 Lingots coulés en four VIM . . . . .	176
D.3 Inoculation par ajouts de poudre . . . . .	178
D.4 Bilan . . . . .	180
<b>Annexe E Micrographies et macrographies supplémentaires</b>	<b>183</b>
E.1 Sole froide . . . . .	184
E.1.1 Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés par poudres . . .	184
E.1.2 Macrographies des lingots sole froide 100Cr6 inoculés par poudres . . .	185
E.1.3 Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés au cérium . . .	186

E.1.4	Grains identifiés sur lingots sole froide 42CrMo4 inoculés par poudres . . .	187
E.1.5	Grains identifiés sur lingots sole froide 100Cr6 inoculés par poudres . . .	188
E.2	Macrographies des lingots 8 kg coulés en four à induction . . . . .	189
E.3	Grains identifiés sur les lingots 6,2 t industriels . . . . .	190
<b>Annexe F</b>	<b>Déroulement de la solidification en creuset froid</b>	<b>191</b>
F.1	Calcul des énergies de germination corrigées . . . . .	192
F.2	Estimation de la vitesse du liquide . . . . .	195
F.2.1	Bilan énergétique . . . . .	195
F.2.2	Vitesse des radeaux d'oxydes . . . . .	195
F.3	Estimation des paramètres procédés . . . . .	197
F.4	Sélection de phase en fonction des paramètres procédés . . . . .	199
F.4.1	Modèle de croissance de pointe . . . . .	199
F.4.2	Modèle de transition colonnaire/équiaxe . . . . .	201
F.4.3	Cartographies des phases stables . . . . .	202
<b>Liste des tableaux</b>		<b>205</b>
<b>Table des figures</b>		<b>207</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>211</b>



## Remerciements

Je voudrais commencer par remercier l'ensemble du jury – Charles-André Gandin, Henri Nguyen-Thi, Marie Bedel et Jacques Lacaze – pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Leurs relectures attentives du manuscrit et la qualité de leurs questions ont permis d'éclairer différemment mon travail.

Je souhaiterai aussi remercier mes deux directeurs de thèse, Hervé Combeau et Dominique Daloz. Leur soutien pendant ces trois années et les conseils qu'ils m'ont apporté m'ont poussé à me poser les bonnes questions. Sans eux, cette thèse n'aurait pas été si riche en enseignement. Un très grand merci à Julien Zollinger et à Joëlle Demurger pour leur encadrement et l'énergie qu'ils m'ont accordé pour m'aider à avancer dans la bonne humeur !

D'une manière plus générale, merci à l'ensemble de l'équipe Solidification – plus particulièrement Bernard, Géraldine, Miha – pour l'aide qu'ils m'ont délivré avec plaisir tout au long de notre collaboration. Faire sa thèse à l'Institut Jean Lamour dans cette équipe est une super expérience ! Merci à l'ensemble des personnes du département 3 avec qui j'ai pu travailler ainsi qu'au centre de compétences 3M, notamment Erwan Etienne et Christine Gendarme.

Si les soutiens à Nancy ont été nombreux, ils l'ont aussi été du côté d'Ascométal à Hagondange. Tout d'abord, je souhaiterai remercier Gilles Auclair pour avoir accepté de me donner sa confiance pour mon stage de Master puis pour ma thèse. Merci à toutes les personnes du CREAS qui m'ont aidé – Michaël et Sébastien les premiers – ainsi qu'au reste du centre de recherche pour son accueil et sa très bonne atmosphère de travail. Merci aussi à toutes celles qui sont depuis parties du CREAS, Fabienne, Hélène et Delphine.

Une thèse oui, mais une thèse avec des collègues et amis pour se soutenir les uns les autres. Merci à Thomas Picot qui m'a bien aidé pendant son stage de Master. Merci aux doctorants, stagiaires et post-docs que j'ai côtoyé pour leur bonne humeur, notamment Raphaël, Akash, Suresh, Savia et tout ceux que j'oublie... Merci surtout au bureau 3-040 et "assimilés" qui ont dû me supporter tout ce temps : Yuze, Martin, Bassem, Soufiane, Jacob, Manoj et Edgard. On va se revoir en commençant par certaines soutenances qui vont arriver bientôt !!!

Une petite mention spéciale aux amis qui ont bravé le froid de l'Est pour venir me voir pendant ces trois années, merci Hélène, Geoffrey, Benji et Cédric. Et surtout merci aux Lorrains – déjà acclimatés aux températures – Milou, Marine, Margaux, Éva, Gabriel et Faustine. Pour ceux et celles qui sont partis, on se dit "à bientôt" !

Enfin, je voudrai remercier ma famille pour leur encouragement, mon frère, ma sœur, mes parents et mes grands-parents ! Ils ont su me faire arriver jusque là en réussissant à me faire garder les pieds sur terre. Mes derniers mots vont à Céline qui a m'a épaulé tout au long de cette fin de thèse !

Merci!!!!!!!!!!



# Introduction générale

## Enjeux de la production d'acier

L'émergence de la Chine dans le marché mondial a profondément redistribué les rôles des pays producteurs d'acier, figure 1a. Avant les années 1998, la Chine produisait moins d'acier que l'Europe des 28 ou que le reste de l'Asie et de l'Océanie. Depuis 2004, cette affirmation n'est plus vraie et la Chine est devenue le plus gros pays producteur. Enfin, l'arrivée à maturité de la production chinoise en 2013 a stabilisé la production mondiale.

L'apparition du géant chinois au rang des acteurs mondiaux a eu des conséquences multiples sur le marché mondial : concurrence exacerbée, mise en place de barrières tarifaires, fusion de groupes industriels européens...

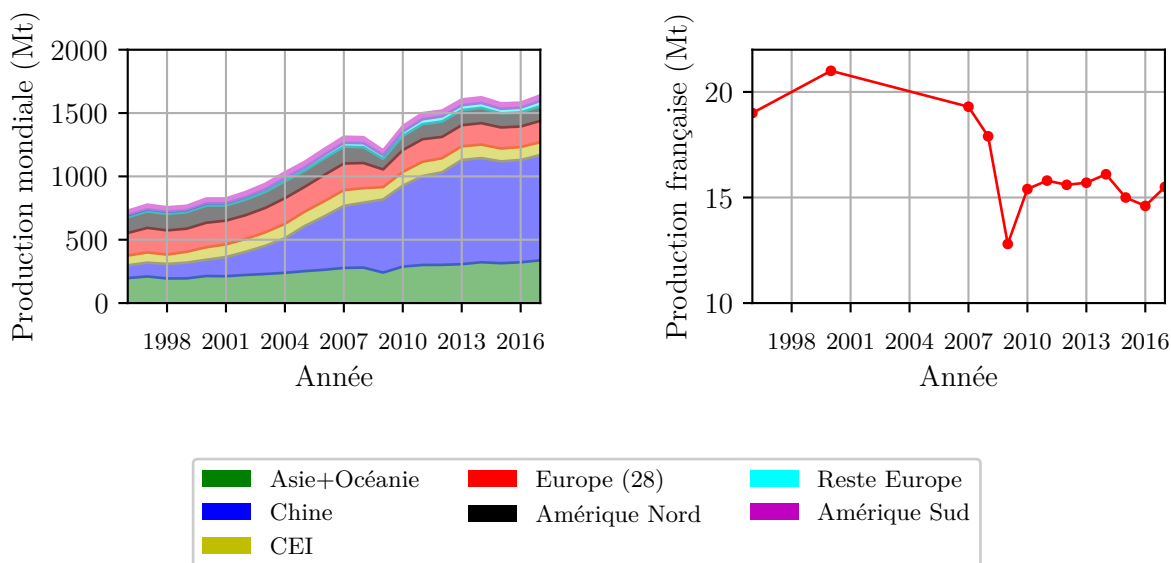


FIGURE 1 – Évolution de la production d'acier dans le monde (1a) et en France (1b) sur les 20 dernières années (données : *world steel association*)

Dans ce contexte de mise en tension du marché, la production d'acier française, représentée en figure 1b, est relativement stable depuis les années 2010 et représente environ 10% de la production d'acier de l'Europe des 28 (soit 1% de la population mondiale en 2017).

Les enjeux pour les industriels français sont donc majoritairement le maintien des sites de production et le gain de nouvelles parts de marché. Ces efforts passent notamment par un

recourt à la recherche et au développement pour produire des aciers en constante amélioration, plus performants et à des prix toujours plus compétitifs.

## Contexte industriel de la thèse

Ascométal est un producteur d'acier basé en France faisant partie depuis 2018 du groupe Schmolz+Bickenbach. Ce dernier est composé d'autres producteurs d'acier européens comme illustré en figure 2. Ascométal est composé de trois sites de production (Fos-sur-Mer, Hagondange et Dunkerque), de deux sites de parachèvement (Custines et Le Marais) et d'un site de recherche et développement, le CREAS (Centre de Recherche et d'Étude d'AScométal). Les activités d'Ascométal emploient environ 1200 personnes majoritairement basées en France.

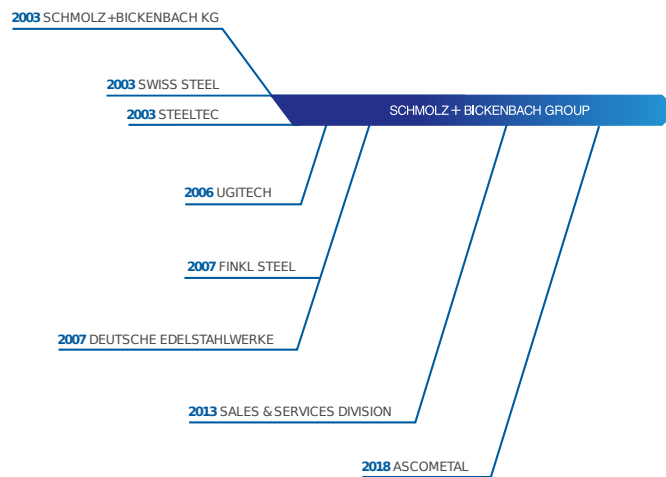


FIGURE 2 – Représentation du groupe Schmolz+Bickenbach (source : *Schmolz + Bickenbach Group, Brochure de présentation*)

Le cœur de marché d'Ascométal est la production de produits longs (fils, billettes, blooms) en aciers spéciaux. Les différentes cibles sont le secteur automobile, les industries pétrolières et gazières, le marché roulement et le marché mécanique. Des exemples de pièces produites avec les nuances d'acier Ascométal sont donnés en figure 3.

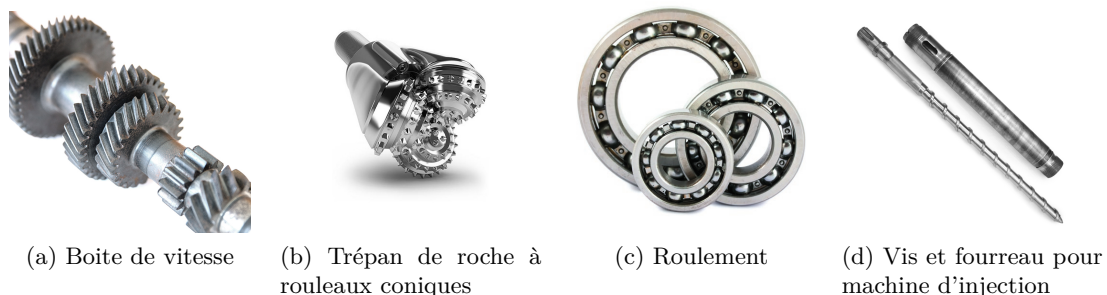


FIGURE 3 – Exemples de pièces produites à partir d'aciers Ascométal

Le marché des industries pétrolières et gazières est un marché à haute valeur ajoutée qui requiert la production de pièces toujours plus homogènes chimiquement. Dans ce contexte, les mécanismes d'apparition et le contrôle de ces dernières dans les produits vendus par Ascométal est un enjeu industriel important.

## Problématique scientifique

La macrostructure de solidification d'un lingot d'acier est classiquement constituée de trois zones (figure 4) :

- Une zone de peau composée de grains fins équiaxes
- Une zone colonnaire composée de dendrites principalement orientées dans le sens du gradient thermique
- Une zone équiaxe centrale. Le passage entre la zone colonnaire et la zone équiaxe est appelé transition colonnaire/équiaxe.

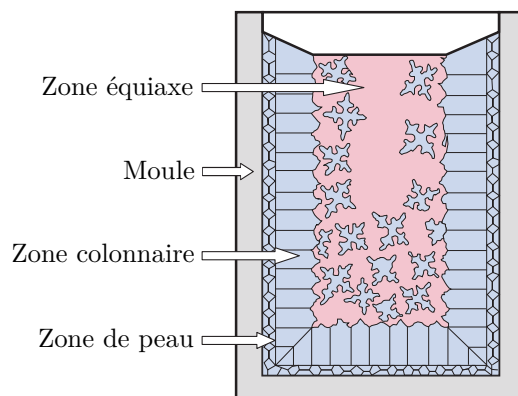


FIGURE 4 – Structure interne d'un lingot d'acier en cours de solidification (image adaptée de [Dantzig et Rappaz, 2009]). Le liquide non solidifié est représenté en rose.

Les défauts retrouvés pour la voie industrielle "coulée en lingot" sont multiples. Le fabricant d'acier doit contrôler et limiter le nombre et la taille de certains de ces défauts comme les inclusions, les porosités ou les ségrégations chimiques. Ces derniers recourent des phénomènes allant de l'échelle microscopique (microségrégations) à l'échelle macroscopique.

La macroségrégation est définie comme des hétérogénéités chimiques à l'échelle du lingot. Ce phénomène est dû au couplage entre la microségrégation – rejet de soluté lors de la solidification à l'échelle microscopique – et le mouvement relatif entre la phase solide et la phase liquide, [Dantzig et Rappaz, 2009]. Notamment, ce mouvement relatif peut être provoqué par la sédimentation des grains équiaxes dans le liquide. Ce dernier est lui-même le siège de mouvements dont la force motrice peut être la gravité ou le retrait à la solidification. Un profil de macroségrégation le long de l'axe d'un lingot 100Cr6 pesant 6,2t réalisé par [Mazet, 1995] est présenté sur la figure 5. La

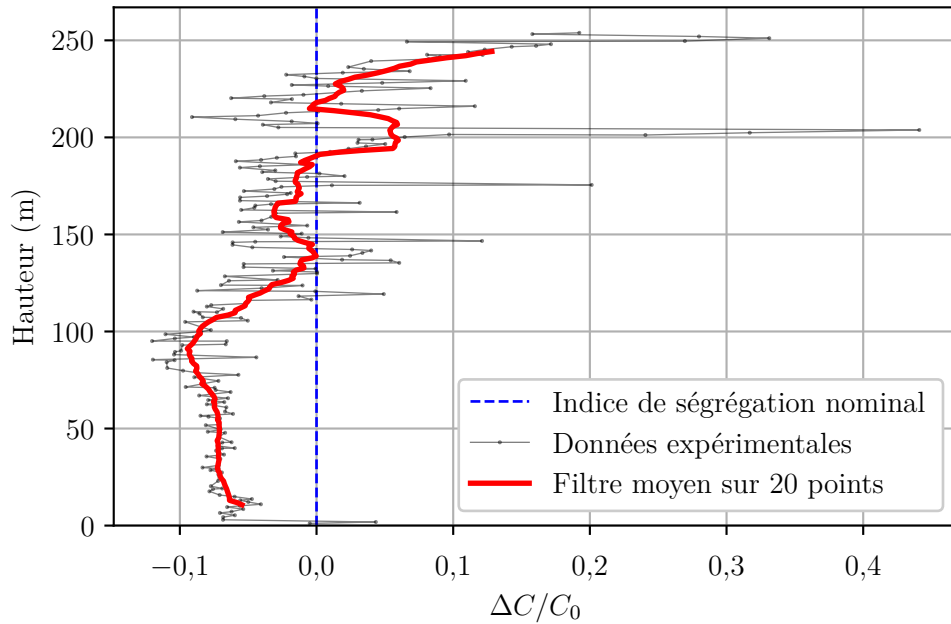


FIGURE 5 – Indice de macroségrégation normalisé sur l'axe d'un lingot 6,2 t 100Cr6 masselotté issu de la thèse de [Mazet, 1995]

courbe de macroségrégation caractéristique montre que le pied est ségrégé négativement tandis que la tête de lingot est ségrégée positivement par rapport à la composition nominale.

Pour améliorer les profils de macroségrégation, de nombreuses recherches ont été publiées. Comme tracé sur la figure 6, le nombre de publications par an sur cette thématique est en augmentation depuis les années 1990. L'Institut Jean Lamour publie activement sur ces sujets. Les efforts sont majoritairement portés sur la caractérisation ainsi que sur la modélisation multiphysique de la solidification, e.g. [Mazet, 1995, Lesoult, 2005, Souhar *et al.*, 2016, Combeau *et al.*, 2016, Heyvaert *et al.*, 2017].

Pour réduire l'intensité de la macroségrégation, diverses méthodes ont été mises en œuvre. Une partie d'entre elles s'attache à modifier le procédé en changeant par exemple la lingotière (forme du moule, masselottage) ou la façon de couler (débits de coulée, brassage électromagnétique), e.g. [Delorme *et al.*, 1977, Kermanpur *et al.*, 2010, Ayata *et al.*, 1984, Kumar *et al.*, 2012].

La taille, la forme et la morphologie des grains équiaxes sont de première importance dans l'établissement de la macroségrégation puisqu'elles déterminent la façon dont les grains bougent dans le liquide. Un fois les grains empilés, ces paramètres régissent aussi la perméabilité du milieu poreux et donc la manière dont le liquide pénètre dans le solide empilé. Ces deux faits ont été démontrés par l'utilisation de modèles numériques multiphysiques validés par des expériences industrielles, [Combeau *et al.*, 2009, Založnik et Combeau, 2009, Leriche *et al.*, 2015, Heyvaert *et al.*, 2017, Combeau *et al.*, 2016].

Le but de cette thèse est de tester un moyen expérimental pour réduire la taille des grains équiaxes appelé "inoculation du métal liquide".

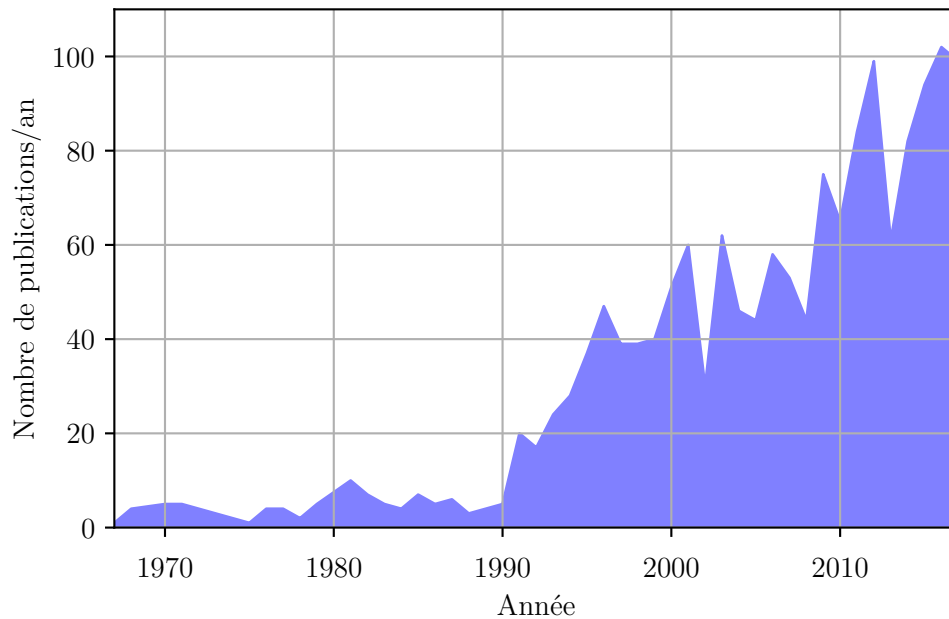


FIGURE 6 – Évolution du nombre d'occurrence du terme "Macroségrégation" dans les titres et résumés scientifiques (courbe réalisée avec les outils de [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com) d'après une idée de H. Combeau)

## Organisation du manuscrit

Le manuscrit est découpé en quatre chapitres s'attachant respectivement à décrire :

- l'état de l'art sur l'inoculation des aciers et sur la caractérisation des structures de solidification,
- les protocoles expérimentaux et matériaux utilisés,
- la mise en place de techniques de caractérisation des structures de solidification équiaxes dendritiques et
- les essais d'inoculation sur des nuances d'aciers pour des échelles allant de celle du laboratoire à celle industrielle.

Les contributions suivantes ont notamment été utilisées pour la rédaction de ce manuscrit :

- *Inoculation in Lab Scale Low Alloyed Steel Castings*, [Gennesson *et al.*, 2017]
- *Inoculation Experiments in Lab Scale Castings of Low Alloyed Steel*, [Gennesson *et al.*, 2018a]
- *Three Dimensional Methodology to Characterize Large Dendritic Equiaxed Grains in Industrial Steel Ingots*, [Gennesson *et al.*, 2018b]
- *True Solidification Grain Size in Industrial 100Cr6 Ingot*, [Gennesson *et al.*, 2018c]

- In prep : *Cerium Effect on Solidification Structures in low alloy 42CrMo4 Steel*, [Gennesson *et al.*, prepa]
- In prep : *Inoculation Effect on the Solidification Structure and Microsegregation Intensity by Direct Powder Addition into 42CrMo4 Low Alloyed Steel*, [Gennesson *et al.*, prepb]



# Chapitre 1 : État de l'art

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Inoculation des aciers</b>	<b>10</b>
1.1.1	Germinations homogène et hétérogène	10
1.1.2	Principes de l'inoculation dans les alliages métalliques	13
1.1.3	Sélection d'inoculants efficaces	14
1.1.4	Paramètres expérimentaux importants	20
<b>1.2</b>	<b>Synthèse des essais d'inoculation menés dans la littérature</b>	<b>24</b>
1.2.1	Ajout de titane	24
1.2.2	Ajout de cérium	25
1.2.3	Autres ajouts	26
<b>1.3</b>	<b>Caractérisation des structures dendritiques équiaxes</b>	<b>27</b>
1.3.1	Méthode des intercepts	28
1.3.2	Techniques automatiques adaptées aux espacements interdendritiques	29
1.3.3	Caractérisation 3D des structures de solidification	30
<b>1.4</b>	<b>Bilan</b>	<b>34</b>

---

Dans un premier temps, l'état de l'art concernant l'inoculation des aciers sera présenté. Comme l'inoculation est une technique visant à modifier la microstructure, la quantification de ses effets est une étape clef. La seconde partie s'attachera donc à présenter l'état de l'art des techniques de caractérisation de la taille des grains équiaxes dendritiques. Ainsi, l'ensemble de la démarche scientifique, inoculation suivie de la caractérisation des effets de cette inoculation, sera couverte.

## 1.1 Inoculation des aciers

### 1.1.1 Germinations homogène et hétérogène

La compréhension des principes de base de la germination de la phase solide à partir de la phase liquide est au centre même de la solidification. Pour cela, [Dantzig et Rappaz, 2009] donnent des outils pour bien appréhender les phénomènes.

#### 1.1.1.1 Germination homogène

La théorie la plus simple est celle de la germination homogène. Dans le cadre de celle-ci, la germination consiste en « *l'apparition spontanée de groupes d'atomes cristallins dans un liquide dépourvu d'impuretés* », [Dantzig et Rappaz, 2009]. Il est possible de décrire l'énergie libre associée à la formation d'un de ces groupes, et donc, sa stabilité dans le liquide.

Considérons une phase liquide homogène à une température plus faible que sa température de fusion. Cette différence de température, appelée surfusion, est supposée faible. Ensuite, dans le liquide, considérons un germe solide sphérique de rayon  $R$ , qui apparaît grâce aux mouvements aléatoires des atomes dans le liquide. L'interface entre ce germe et le liquide est supposée lisse (*sharp interface* en anglais) et le solide est traité comme continu, ce qui signifie que le rayon  $R$  du germe est grand devant les dimensions caractéristiques de l'interface (typiquement quelques diamètres atomiques). L'équilibre thermique et mécanique est supposé atteint. Avec ces hypothèses, la différence d'énergie libre,  $\Delta G$ , du système entre l'état liquide avec et sans germe solide peut s'écrire :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi\rho R^3\Delta s_f\Delta T + 4\pi R^2\gamma_{sl} \quad (1.1)$$

avec :

- $\rho$ , densité de la phase solide
- $\Delta s_f$ , entropie massique de fusion
- $\Delta T$ , surfusion
- $\gamma_{sl}$ , énergie de surface solide / liquide

L'équation 1.1 met directement en évidence deux types de contributions :

- La première, en  $R^3$ , est de nature volumique. Elle est favorable du point de vue énergétique car toujours négative.

- La seconde, en  $R^2$ , est de nature surfacique et toujours positive.

La différence de signe entre les deux termes montre la compétition entre les contributions surfacique et volumique. Cette compétition est illustrée dans la figure 1.1 pour le cas de l'austénite (données issues de [Dantzig et Rappaz, 2009]).

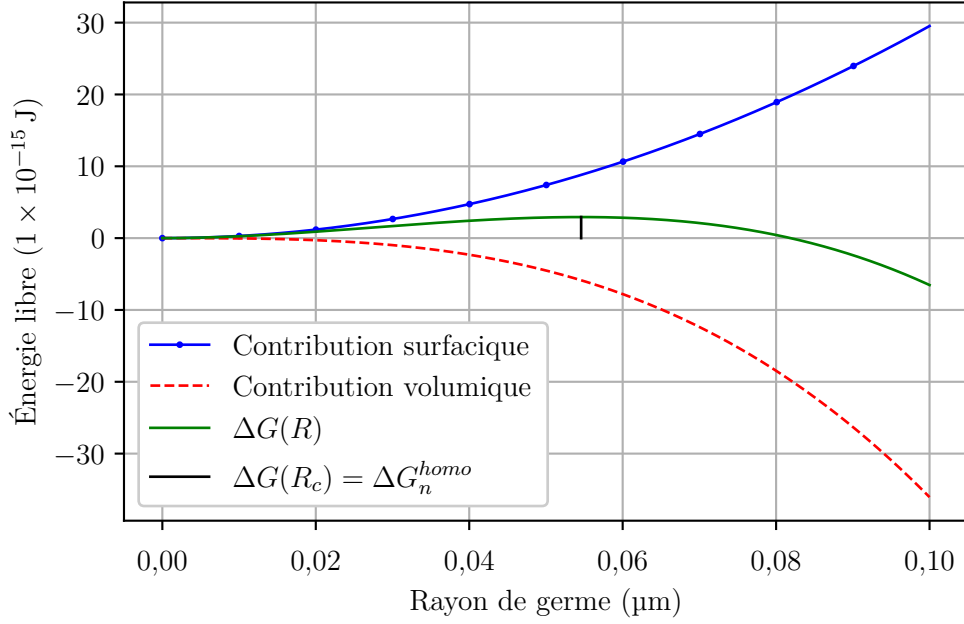


FIGURE 1.1 – Énergie libre d'un germe sphérique d'austénite dans un liquide surfondu ( $\Delta T = 7\text{ K}$ )

Une étude mathématique de l'équation (1.1) révèle que le germe sera à l'équilibre ( $d\Delta G/dR = 0$ ) pour le rayon critique,  $R_c$ . Au-delà de  $R_c$ , l'augmentation du rayon du germe permet une diminution de l'énergie totale du système. Le rayon critique (barre verticale noire sur la figure 1.1) est atteint lorsque  $\Delta G$ , est maximale. Ce maximum,  $\Delta G_n^{homo}$ , est appelé barrière pour la germination homogène et vaut :

$$\Delta G_n^{homo} = \frac{4\pi\gamma_{sl}R_c^2}{3} \quad (1.2)$$

avec :

- $R_c = 2\Gamma_{sl}/\Delta T$
- $\Gamma_{sl}$ , coefficient de Gibbs-Thomson

Pour le cas de l'austénite, ce modèle prédit qu'un germe de 1000 atomes sera formé à partir d'une surfusion de l'ordre de 500 K. Hors, une telle surfusion n'est pas rencontrée dans la plupart des procédés conventionnels de solidification. Ce modèle est donc insuffisant pour les décrire de manière réaliste.

### 1.1.1.2 Germination hétérogène thermiquement activée

Le modèle de germination hétérogène suppose que la germination se produit sur une surface étrangère telle que les parois d'une lingotière ou une inclusion. La forme du germe solide est hémisphérique de rayon  $R$ , ce qui présuppose que l'énergie de surface est isotrope et que les effets gravitationnels sont négligés.

Les énergies interfaciales en présence – respectant l'équation de Young-Laplace – sont représentées sur la figure 1.2.

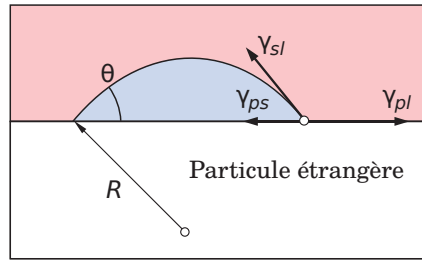


FIGURE 1.2 – Énergies interfaciales lors de la germination d'un solide hémisphérique à une interface particule étrangère/liquide (image adaptée de [Dantzig et Rappaz, 2009]).  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{pl}$  et  $\gamma_{ps}$  désignent respectivement l'énergie interfaciale solide/liquide, particule étrangère/liquide et particule étrangère/solide.  $\theta$  est l'angle de mouillage solide/particule étrangère.

De la même manière que précédemment, il est possible d'exprimer la différence d'énergie libre,  $\Delta G$ , générée par la présence de ce germe à l'équilibre mécanique dans le liquide :

$$\Delta G = \left(-\frac{4}{3}\pi\rho R^3 \Delta s_f \Delta T + 4\pi R^2 \gamma_{sl}\right) f(\theta) \quad (1.3)$$

avec

$$- f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$$

$$- \theta, \text{ angle de mouillage solide/particule étrangère compris dans } [0, \pi/2]$$

L'équation 1.3 est en fait l'équation 1.2 corrigée par une fonction,  $f(\theta)$ , dépendant des énergies interfaciales en présence. Les cas  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$  correspondent respectivement au cas de mouillage parfait et de non-mouillage. Le mouillage parfait correspond en fait à des conditions épitaxiales, c'est-à-dire, une compatibilité cristallographique parfaite entre le solide et le substrat.

Ce modèle prédit des surfusions plus réalistes que le modèle de germination homogène pour des particules possédant un faible angle de mouillage avec le solide dans des conditions normales de refroidissement. Cependant, il prévoit aussi que la densité finale de grains est indépendante des conditions de refroidissement car tous les sites de germination disponibles sont utilisés. Ceci ne permet notamment pas de prédire les densités de grains plus élevées obtenues lorsque la vitesse de refroidissement augmente, [Dantzig et Rappaz, 2009].

## 1.1.2 Principes de l'inoculation dans les alliages métalliques

### 1.1.2.1 Définition de l'inoculation

D'après le dictionnaire du Larousse, l'inoculation peut être définie comme "l'addition d'un inoculant dans un métal ou un alliage fondu (généralement pratiquée avant la coulée, l'inoculation permet notamment d'améliorer les propriétés mécaniques des fontes)". Il est précisé qu'un inoculant est une "substance ajoutée à un métal ou à un alliage fondu pour accélérer la solidification".

Le but de l'inoculation tel que défini dans le Larousse, i.e. "accélérer la solidification", reste assez vague sur les moyens employés et sur les mécanismes entrant en jeu. En effet, la pluralité de formes et d'actions des inoculants est bien illustrée dans la littérature.

Par exemple, l'ajout de quatre plaques d'acier par [Gorin, 1994] de dimensions  $2,7\text{ m} \times 2,1\text{ m} \times 5\text{ mm}$  dans un lingot d'acier faiblement allié de 54 t ou de billes d'acier par [Sang *et al.*, 2010] de 2 cm de diamètre lors du remplissage d'un lingot d'acier faiblement allié de 65 cm de hauteur et de 28 cm de diamètre constituent des essais d'inoculation. Dans ces deux dernières études, les visées de l'inoculation étaient respectivement de limiter les courants de convection et d'évacuer la surchauffe.

Une des fonctions possibles de l'inoculation est de favoriser la germination. Cette fonction est celle étudiée dans le cadre de cette thèse. Sauf mention contraire, l'inoculation sera donc définie comme un ajout dans le métal liquide visant à augmenter le nombre de sites pour la germination hétérogène. Les inoculants visant à favoriser la fragmentation des structures dendritiques sont exclus de la suite du propos.

### 1.1.2.2 Exemple d'ajouts d'inoculant dans les alliages aluminium [Dantzig et Rappaz, 2009]

L'ajout d'alliages inoculants dans les métaux liquides est couramment réalisé dans le cas de la coulée semi-continue à refroidissement direct des alliages à base d'aluminium (*direct-chill semi continuous casting*). Les alliages inoculants ajoutés sont généralement de type Al - 3 pds%Ti - 1 pds%B ou Al - 5 pds%Ti - 1 pds%B. Ils contiennent initialement des particules de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et de  $\text{TiB}_2$ . Contrairement aux particules de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , les particules de  $\text{TiB}_2$  sont stables dans le liquide. Ces particules peuvent alors servir de sites de germination et promouvoir la formation d'une fine structure équiaxe. La masse d'addition de l'alliage est usuellement comprise entre 0,1 et 1 pds%.

De nombreuses études ont porté sur ce type d'inoculation. Elles permettent de mettre à jour la difficulté d'inoculer efficacement un alliage. Les mécanismes mis en jeu doivent donc être bien compris pour pouvoir maîtriser l'inoculation. En effet, l'ajout d'un alliage contenant des particules de  $\text{TiB}_2$  n'est pas toujours suffisant. [Greer *et al.*, 2003, Quested et Greer, 2005] ont proposé une description de la germination de la phase aluminium sur ces particules. Pour cela, ils ont observé la cristallisation d'un verre métallique d'alliage d'aluminium ( $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ) au microscope électronique en transmission haute résolution. Leurs observations montrent que la phase aluminium ne croît pas directement sur les particules de  $\text{TiB}_2$ . En effet, il y a d'abord germination d'une phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  sur laquelle la phase aluminium vient croître épitaixialement. La

présence de titane en excès dans le métal liquide apparaît comme une condition nécessaire pour la croissance de la phase intermédiaire et donc par extension pour la réussite de l'inoculation.

De plus, l'ajout de certains éléments chimiques peut suffire à modifier le résultat final de l'inoculation [Bunn *et al.*, 1999, Dantzig et Rappaz, 2009]. Il a par exemple été montré que l'ajout de silicium jusqu'à 3 pds% a une influence positive sur la taille finale de grain. Cette influence est due à la limitation de la croissance du solide par le silicium à l'état solutal (i.e. influence sur le facteur de restriction de croissance). Cependant, pour des teneurs supérieures à 3 pds%, l'effet est délétère et la taille de grain augmente avec la teneur en silicium. Grâce à l'utilisation d'un verre métallique, il a été montré qu'un film de  $\text{TiSi}_2$  se forme – au bout d'un temps suffisamment long – sur les particules de  $\text{TiB}_2$ . Ce type de phénomène d'empoisonnement se retrouve aussi lorsque l'alliage aluminium comporte du zirconium. Ici, la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est remplacée par une couche de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

De nombreux facteurs peuvent être responsables de l'échec de l'inoculation. Pour une inoculation réussie, il convient de sélectionner correctement les inoculants utilisés et les conditions de leur utilisation.

### 1.1.3 Sélection d'inoculants efficaces

L'objectif de cette partie est de dresser une liste de critères permettant la sélection d'un inoculant pour affiner la structure de solidification d'un métal.

#### 1.1.3.1 Types d'inoculation et contraintes inhérentes

Deux familles d'inoculants peuvent être distinguées suivant leur mécanisme d'action :

**Inoculation endogène :** Dans ce cas, il s'agit d'ajouter un ferroalliage ne comportant pas de particules sur lesquelles le solide va germer. Ces particules doivent donc germer dans le métal liquide.

**Inoculation exogène :** À l'inverse, une inoculation exogène ajoute directement les particules hétérogènes dans le liquide. Ces particules peuvent ou non être contenues dans une matrice métallique.

L'étude bibliographique suivante permet de donner des outils pour mieux appréhender les différents problèmes pouvant intervenir lors de l'inoculation d'un métal. Les étapes clés de l'inoculation endogène et exogène sont différentes : la première vise la formation d'une distribution de particules de tailles spécifiques tandis que la seconde cherche à bien introduire les particules dans le liquide.

#### 1.1.3.2 Compatibilité des surfaces en présence

Comme le but final est d'assurer la croissance de la phase primaire de l'acier (ferrite  $\delta$  ou austénite  $\gamma$ ) sur une particule, il faut en premier s'intéresser aux énergies interfaciales en

présence. Ainsi, une condition nécessaire pour qu'une phase puisse croître sur une particule solide est que : [Stefanescu, 2008]

$$\gamma_{pl} \gg \gamma_{ps} + \cos \theta \cdot \gamma_{sl} \quad (1.4)$$

avec :

- $\gamma_{xy}$ , énergie interfaciale entre la phase x et la phase y
- $\theta$ , angle de mouillage
- l, métal liquide
- s, métal solide
- p, particule

Si la condition (1.4) est remplie, le solide mouille complètement la particule hétérogène. Néanmoins, dans la pratique, il est difficile de trouver les valeurs des énergies interfaciales.

Il est donc plus simple de s'intéresser à la compatibilité cristalline des réseaux cristallins de la particule inoculante et du futur solide. L'hypothèse implicite ici est que la compatibilité cristalline est une condition nécessaire pour assurer un bon mouillage du solide sur la particule et donc pour respecter la condition 1.4. Le cas le plus intéressant pour l'inoculation correspond à une situation d'isomorphisme. Dans ce cas, le solide et la particule ont des structures cristallographiques et des paramètres de maille similaires. Cependant, l'isomorphisme est une condition très limitante et des relations d'épitaxie peuvent suffire. L'épitaxie nécessite uniquement l'existence de plans cristallins analogues dans les deux solides. [Stefanescu, 2008]

L'approche intuitive, proposée par [Turnbull et Vonnegut, 1952], quant à la comparaison de deux réseaux cristallins est de calculer :

$$\delta_{TV} = 100 \cdot \frac{d_p - d_s}{d_s} \quad (1.5)$$

avec :

- $\delta_{TV}$ , écart paramétrique selon [Turnbull et Vonnegut, 1952]
- $d_i$ , distance interatomique dans la phase i selon une direction à faible indice de Miller

[Bramfitt, 1970] a proposé de généraliser l'équation 1.5 pour prendre en compte un ensemble de plans et de directions dans les arrangements cristallographiques du substrat et de la phase primaire au travers de conditions du type :

**Condition 1 :** Plans cristallins parallèles :  $(hkl)_s // (hkl)_p$

**Condition 2 :** Directions parallèles :  $[uvw]_s // [uvw]_p$

Ainsi, l'équation (1.5) devient :

$$\delta_{(hkl)_p}^{(hkl)_s} = \delta_b = 100 \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]_p^i} \cdot \cos(\beta) - d_{[uvw]_s^i}|}{3 \cdot d_{[uvw]_s^i}} \quad (1.6)$$

avec :

- $\delta_b$ , écart paramétrique
- $\beta$ , angle entre les deux directions  $[uvw]_p^i$  et  $[uvw]_s^i$

[Bramfitt, 1970] étudie la nucléation de la ferrite  $\delta$  sur une particule de carbure de tungstène (WC) qui ne peut être expliquée par la seule équation (1.5). Les directions à faibles indices de Miller dans la ferrite  $\delta$  et WC sont respectivement  $([001], [1\bar{1}1], [1\bar{1}0])$  et  $([\bar{1}2\bar{1}0], [\bar{2}110], [\bar{1}010])$ . Le paramètre de maille à 1537 °C de la ferrite  $\delta$  (cubique centrée) est 2,9315 Å. Pour WC (hexagonal), les paramètres de maille sont : 2,9063 Å ( $a_0$ ) et 2,8368 Å ( $c_0$ ).

Le tableau 1.1 montre que le décalage atomique ferrite/carbure de tungstène obtenu entre les plans (110) et (0001) est le plus faible et vaut 12,7 %.

Tableau 1.1 – Calcul du décalage atomique entre WC et la ferrite  $\delta$  selon [Bramfitt, 1970]

Plans parallèles	Directions parallèles	Décalage atomique (%)
$(100)_\delta // (0001)_{WC}$	$[001]_\delta // [\bar{1}010]_{WC}$	35
$(111)_\delta // (0001)_{WC}$	$[1\bar{1}0]_\delta // [\bar{1}2\bar{1}0]_{WC}$	29,4
$(110)_\delta // (0001)_{WC}$	$[001]_\delta // [\bar{1}2\bar{1}0]_{WC}$	12,7

[Bramfitt, 1970] a avancé une corrélation empirique entre le décalage atomique et l'efficacité de l'inoculant. L'établissement de cette corrélation a été effectué à l'aide de mesures de surfusion par un thermocouple introduit dans 100 g de fer pur liquide inoculé par 50 mg de vingt poudres différentes (granulométrie moyenne : 44  $\mu\text{m}$ ).

Avec cette étude, [Bramfitt, 1970] propose que l'inoculation est :

- efficace pour  $\delta_b < 6\%$  (poudre de TiN, TiC et SiC).
- modérément efficace pour  $6\% < \delta_b < 12\%$  (poudres de ZrN, ZrC et WC).
- peu efficace pour  $\delta_b > 12\%$  (reste des poudres dont HfC, TaC, BN).

À noter que d'autres études – [Nakajima *et al.*, 2003, Takahashi *et al.*, 1987, Ohashi *et al.*, 1976, Fischer et Ackermann, 1967] – confirment le lien entre  $\delta_b$  et la surfusion en utilisant différents protocoles expérimentaux.

Pour être encore plus précis, d'autres facteurs devraient être pris en compte tels que la nature chimique ou les caractéristiques topographiques de la surface du substrat, [Pound, 1958,



Sundquist et Mondolfo, 1961]. De plus, [Tiller et Takahashi, 1969] ont proposé d'ajouter une contribution de nature électrostatique. De cette manière, la tension superficielle est de la forme :

$$\gamma_{sp} \simeq \gamma_b + \gamma_{él} \quad (1.7)$$

avec :

- $\gamma_b$ , composante de la tension interfaciale due au décalage atomique
- $\gamma_{él}$ , composante électrostatique de la tension interfaciale

Lors de la formation du solide sur une particule, une redistribution des charges peut se produire pour permettre aux potentiels chimiques de s'égaliser. Il faut donc corriger la tension interfaciale solide/liquide avec un terme toujours négatif,  $\gamma_{él}$ .

Il est donc facile de comprendre que dans certains cas, la non-cohérence des réseaux cristallins peut être compensée s'il est facile de répartir les charges de part et d'autre de l'interface. Dans le cas de l'inoculation d'un métal liquide, les particules inoculantes devront donc exhiber une faible résistivité électrique aux températures usuelles de fabrication de l'acier.

Dans le cas de mauvais conducteurs électriques, à l'instar des oxydes, ce critère n'est pas rédhibitoire. En effet, dans ce cas,  $\gamma_{él} \simeq 0$ . Il suffit donc d'avoir des réseaux cristallins permettant une cohérence, c'est-à-dire,  $\gamma_b$  proche de 0. Au vu du manque d'information sur la composante électrostatique, ce paramètre ne sera pas considéré dans la suite du propos.

### 1.1.3.3 Germination et stabilité des particules inoculantes

Le critère de tension superficielle n'est pas une condition suffisante pour assurer une inoculation réussie. Pour s'assurer que le solide puisse germer, il faut que la particule puisse se former et/ou survivre dans le métal liquide.

La germination des particules inoculantes dans le liquide est importante, par exemple, dans le cas d'ajout de ferroalliage de cérium. Si la germination des oxydes/sulfures de cérium ne se produit pas, la germination de la phase ferritique sur ces particules ne peut pas arriver. Pour le cas où l'inoculation est effectuée par ajout direct de particules, ce problème ne se pose pas.

Un premier critère de sélection est que la température de fusion des particules soit supérieure à la température du bain liquide. Cependant, il faut aussi s'assurer que ces particules ne vont pas se dissoudre ou au moins que leur dissolution soit très lente. Pour cela, un outil utile est le produit de solubilité, [Ghosh, 2000].

Considérons le cas général de la dissolution d'une inclusion  $\langle M_\alpha X_\beta \rangle$  dans le fer liquide à la température T :

$$\langle M_\alpha X_\beta \rangle \rightarrow \alpha[M] + \beta[X] \quad (1.8)$$

Les notations  $[X]$  et  $\langle M_\alpha X_\beta \rangle$  désignent respectivement X dissous dans le fer liquide et  $M_\alpha X_\beta$  solide.

La constante d'équilibre de la réaction 1.8,  $K(T)$ , peut s'écrire comme :

$$K(T) = \frac{h_M^\alpha \cdot h_X^\beta}{h_{M_\alpha X_\beta}} \quad (1.9)$$

avec :

- $i$ , élément ou composé chimique (ici  $i = M$ ,  $i = X$  ou  $i = M_\alpha X_\beta$ )
- $T$ , température du bain liquide
- $h_i$ , activité de l'élément ou composé  $i$

En considérant que le composé  $M_\alpha X_\beta$  est pur, il est possible de supposer que  $h_{M_\alpha X_\beta} = 1$  et d'exprimer les activités restantes comme :

$$h_i = f_i \cdot \text{pds}\%i \quad (1.10)$$

avec :

- $f_i$ , coefficient d'interaction de l'élément  $i$
- $\text{pds}\%i$ , fraction massique de l'élément  $i$

Dans le cadre de l'hypothèse d'une solution idéale, les coefficients d'activité valent l'unité. L'équation 1.9 devient alors :

$$K(T) = \text{pds}\%M^\alpha \cdot \text{pds}\%X^\beta \quad (1.11)$$

La validité de l'hypothèse de solution idéale est discutable. Cependant, en posant cette condition, il devient possible de comparer – à moindre effort – la solubilité de différentes particules. En effet, la littérature fournit de nombreuses valeurs d'énergies standard de formation,  $\Delta G_r^0(298 \text{ K})$ , à partir des états de référence de la réaction (1.8). Il est supposé que les enthalpies et entropies de cette énergie de réaction ne dépendent pas de la température. Finalement,  $K(T)$  peut s'exprimer par des relations du type :

$$\ln K(T) = -\frac{1}{RT} \cdot \Delta G_r^0(T) \quad (1.12)$$

À la température  $T$ , en combinant les équations 1.11 et 1.12, le produit de solubilité,  $p_s$ , est calculé comme :

$$\begin{aligned} \log(\text{pds}\%M) &= -\frac{1}{RT\alpha \cdot \ln 10} \cdot \Delta G_r^0(T) - (\beta/\alpha) \log(\text{pds}\%X) \\ &= -p_s - (\beta/\alpha) \log(\text{pds}\%X) \end{aligned} \quad (1.13)$$

En utilisant l'équation (1.12), il devient possible de comparer la stabilité de différents solides dans l'acier en calculant les valeurs des produits de solubilité,  $\log K(T)$ , respectifs à une température représentative de la coulée des lingots d'acier. À température fixée, plus le produit de solubilité est faible, plus le composé à une zone de stabilité grande.

### 1.1.3.4 Conservation des particules inoculantes dans le liquide

Comme chaque particule inoculante représente un site potentiel de germination, il est important d'en conserver le maximum. Il existe de nombreux phénomènes d'élimination des inclusions dans les métaux liquides comme la perte d'inclusions par collage aux parois de la lingotière ou la flottaison/sédimentation, [Zhang *et al.*, 2000].

Le comportement d'une particule déposée à la surface d'une goutte d'acier liquide peut être décrit grâce au bilan des forces appliquées, [Thomas *et al.*, 2014]. Pour cela, la tension de surface et l'angle de mouillage doivent être connus. Ces données pour l'acier liquide sont très difficiles à obtenir et dépendent fortement de la teneur en oxygène de la phase gazeuse, [Stouvenot et Gaye, 1995]. De plus, de nombreux facteurs chimiques ou physiques sont susceptibles de modifier la tension interfaciale, voir à ce sujet, [Tiller et Takahashi, 1969]. Une autre façon simple doit être utilisée.

Quelques outils pour comprendre si les particules vont avoir tendance à suivre le mouvement de la phase liquide sont accessibles facilement. Pour cela, il suffit de se placer en régime laminaire pour des particules sphériques sur lesquelles viennent agir la poussée d'Archimède et le poids. La vitesse maximale atteinte par une particule sphérique émergée dans un liquide immobile,  $v_T$ , est estimée à faible nombre de Reynolds par la loi de Stokes, [Lamb, 1932] :

$$v_T = \frac{2g}{9\mu} \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot r^2 \quad (1.14)$$

avec :

- $\mu = 4 \times 10^{-3} \text{ Pa s}^{-1}$ , viscosité dynamique à 1600 °C (fixée d'après les valeurs pour un Fe-1 pds%C, [Stouvenot et Gaye, 1995])
- $g$ , intensité de la gravité
- $\rho_l$  et  $\rho_s$ , respectivement densité du liquide et densité de la particule solide
- $r$ , rayon de la particule

Le diamètre des inclusions doit être limité pour éviter des problèmes de sédimentation/flottaison. L'augmentation du diamètre peut notamment être provoquée par collisions successives entre particules, par une croissance contrôlée uniquement par la diffusion ou encore par mûrissement d'Ostwald, [Suzuki *et al.*, 2001]. Il apparaît difficile de contrôler facilement ces différents mécanismes de croissance. Par contre, il est établi que la turbulence est une source supplémentaire de collision et donc d'agrégation des particules, [Zhang *et al.*, 2000]. La diminution du temps de brassage électromagnétique peut donc être recommandée pour un essai d'inoculation.

Bien que la problématique de sédimentation/flottaison amène à viser l'obtention de particules de tailles réduites, il faut cependant éviter d'obtenir ou d'introduire des particules inoculantes trop petites. La taille idéale des particules inoculantes doit se situer autour du micron. En effet, en deçà de 1  $\mu\text{m}$ , il est considéré que la surfusion de germination ( $\propto 1/d$ ) est trop importante pour permettre la germination hétérogène. Au-delà de 1  $\mu\text{m}$ , en plus du risque de flottaison/sédimentation, de telles inclusions pourraient détériorer les propriétés mécaniques du produit final. [Grong *et al.*, 2006]

De la même manière, il peut aussi être intéressant de sélectionner un précipité avec une différence de densité solide / liquide,  $\Delta\rho$ , bien choisie. Dans le cas où cette dernière tend vers zéro, les particules auront tendance à suivre les mouvements du liquide. Dans cette situation, les particules ne sédimentent et ne flotteront pas. Par contre, le problème de l'addition de l'inoculant dans le métal liquide se pose quand les densités de l'inoculant et du métal liquide sont très différentes. Si l'expérience consiste à ajouter la particule directement dans le liquide, la flottaison peut gêner l'introduction de l'inoculant dans le liquide.

En résumé, les paramètres taille et densité des particules sont utiles pour la sélection des systèmes inoculants. L'importance de ces deux paramètres est en lien direct avec le procédé expérimental (brassage, temps de solidification du lingot...).

#### 1.1.4 Paramètres expérimentaux importants

Les paramètres évoqués ci-dessus concernent essentiellement le choix d'un système inoculant. Autrement dit, ce qui a été dit précédemment est en lien avec la nature de la particule introduite dans le liquide. D'autres données, en relation avec le procédé, sont néanmoins à prendre en compte. Ici, les conditions expérimentales d'ajout de l'inoculant seront étudiées.

##### 1.1.4.1 Généralités

Dans la littérature, certaines tendances générales se dégagent de l'ensemble des expériences d'inoculation réalisées :

**Atmosphère de l'essai :** Dans la majorité des cas, les essais sont réalisés sous atmosphère neutre d'argon.

**Taille du lingot :** Le panel des tests de la littérature montre que l'usage de petits lingots n'est pas une limitation pour un essai d'inoculation. Par exemple, [Guo et Suito, 1999] ont inoculé des lingots de 70 g. Chaque format de lingot possède des contraintes qui lui sont propres et qui doivent être prises en compte. Par exemple, les problématiques de flottaison/sédimentation ne seront pas les mêmes dans un lingot de laboratoire de quelques centimètres et dans un lingot industriel de plusieurs mètres.

**Surmodification :** Il semble exister, pour certains inoculants, une quantité maximale d'ajout. Au-delà de cette quantité, l'ajout d'inoculant fait augmenter la taille de la structure de solidification. Dans certains cas, les propriétés mécaniques peuvent même être détériorées. Cet effet de surmodification a été constaté par [Fu *et al.*, 2007, Liu *et al.*, 2015, Zhang *et al.*, 2017] pour des ajouts de cérium, par [Ohno et Matsuura, 2008] pour des ajouts de titane et par [Chaus et Porubski, 2012] pour des ajouts de tungstène. Les différents auteurs n'ont pas fourni d'explications. Pour le cas de trop grands ajouts de cérium, les oxydes et les sulfures peuvent ne pas être les seules inclusions formées : [Kukhtin et Cheremnykh, 1980] ont mis en évidence la présence d'inclusions pouvant contenir les

éléments P, As, Sb, Pb, Bi, Sn, ou Cu pour un ajout supérieur à 0,15 pds%Ce après désoxydation du métal liquide (sous réserve que la concentration de ces éléments soit suffisante).

#### 1.1.4.2 Moment de l'ajout

De nombreuses méthodes sont décrites par [Waudby, 1978] pour le cas d'addition de Misch-métal ou de siliciures de terres rares dans des lingots industriels. Ainsi, l'addition peut aussi bien s'effectuer en poche (par plongée, durant le versement, du bullage gazeux ou de la remise en poche) qu'en lingotière (avant, lors ou après la coulée). Il existe donc de nombreuses possibilités pour inoculer le métal liquide. Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques dépend des contraintes industrielles et du but de l'inoculation.

Pour des expériences de laboratoire, les moments possibles d'addition peuvent aussi se découper en trois périodes : avant la fusion du métal, après la fusion du métal et avant le début de la solidification en lingotière. Dans la littérature, il ne semble pas exister de recommandations particulières quant au mode d'addition. Par contre, il est utile de savoir que la composition du liquide a une importance sur le résultat de l'inoculation. Par exemple, [Guo et Suito, 1999] ont montré que la nature des inclusions peut être changée en jouant sur la désoxydation/resulfuration du métal liquide. Ainsi, trois types d'échantillons totalement différents peuvent être obtenus :

- Si le liquide n'a pas été désoxydé, le cérium est majoritairement présent sous la forme d'oxydes.
- Si le liquide a été uniquement désoxydé, le cérium est majoritairement présent sous forme solutale.
- Si le liquide a été désoxydé et resulfuré, le cérium est majoritairement présent sous la forme de sulfures.

L'étude de [Li *et al.*, 1988] fournit un autre exemple de l'importance du moment de l'ajout de l'inoculant dans un acier préalablement désoxydé. Elle montre que l'ajout de l'inoculant dans le moule permet une inoculation plus efficace qu'un ajout dans le four. Les espacements primaires et secondaires sont plus fins et la zone équiaxe est plus grande. D'après eux, la différence entre les deux méthodes d'ajout est uniquement liée au temps de maintien après l'ajout du cérium. Dans le cas de l'addition dans le four, ce temps de maintien est suffisamment long pour dissoudre l'ensemble du cérium et, ensuite, former des oxysulfures de cérium. Il ne reste donc plus de cérium dissous dans l'acier et l'effet de ce dernier sur la structure de solidification est donc perdu. Cette explication est probablement incomplète car l'effet affinant des oxysulfures sur la structure de solidification a été mis en évidence par d'autres études (voir [Guo et Suito, 1999]).

Pour conclure, il est donc important de bien choisir le moment de l'addition en fonction de la population inclusionnaire souhaitée.

### 1.1.4.3 Brassage

Le choix de brasser le liquide est un paramètre important car les mouvements du liquide peuvent être responsables de l'élimination des particules inoculantes. Comme dit précédemment, le nombre de collisions particule/particule et particule/moule peut augmenter créant ainsi de larges amas de particules. Ces larges amas flotteront et sédimenteront plus vite.

[Mizumoto *et al.*, 2008] ont étudié l'influence du brassage lors d'un essai d'inoculation d'acier. Leur expérience consiste en l'ajout d'un ferroalliage de niobium et d'azote contenant des carbures de niobium dans un acier austénitique. Dans leur cas d'étude, ils ont comparé les structures de solidification sans et avec brassage par un barreau de silice pendant 5 s. Avec leur résultat, il est possible de dire qu'un temps minimal de brassage semble nécessaire. L'utilité de ce dernier est probablement de répartir dans le liquide l'ensemble des particules inoculantes.

### 1.1.4.4 Temps de maintien

Le temps de maintien entre l'ajout des particules et le début de la coulée est un paramètre expérimental important. Comme pour le brassage, en augmentant ce temps de maintien, les particules auront plus de temps pour être évacuées du liquide.

[Mizumoto *et al.*, 2008] ont aussi analysé l'effet du temps de maintien avant le refroidissement à l'air de leur échantillon. Avant la phase de maintien proprement dite, l'acier était brassé pendant 5 s avec un barreau de silice et inoculé par un ajout de 3 pds% d'inoculant exogène de Fe – 30 pds%Nb – 2 pds%N. Les particules de poudre inoculante étaient d'une taille de l'ordre de 1,25 mm et contenaient une distribution de carbure de niobium. À partir d'un maintien de 60 s, l'effet inoculant n'est plus conservé. Les auteurs avancent que les carbures de niobium ont un taux de dissolution élevé dans l'acier liquide. Ainsi, augmenter le temps de maintien revient à permettre la dissolution complète des particules inoculantes. La répétition des expériences en passant à des tailles de poudre inoculante de l'ordre de 0,75 mm semble conforter cette hypothèse. Ici, l'efficacité inoculante est perdue dès 5 s de maintien.

Une seconde étude de [Wang *et al.*, 2012a] s'est aussi intéressée à l'effet du temps de maintien après l'inoculation d'un acier inoxydable ferritique par 2 pds% d'alliage inoculant avant la coulée en lingotière. L'alliage inoculant était de type Fe – Ti – N et contenait des nitrures de titane. Ici, les temps de maintien vont de la dizaine de secondes à la dizaine de minutes. La conclusion de l'étude est que le temps de maintien doit être très faible (de l'ordre de la dizaine de secondes) pour obtenir une inoculation optimale en termes de taille des grains équiaxes et d'étendue de la zone équiaxe.

En plus de cela, [Wang *et al.*, 2012a] ont aussi montré que ce comportement dépend de la quantité initiale en ajoutant 1 ou 2 pds% d'alliage inoculant. L'influence du temps de maintien sur la taille de grains équiaxes est visible sur la figure 1.3.

Plus la concentration d'inoculant est importante, plus l'effet inoculant perdure longtemps. Les auteurs évoquent une variation du nombre de nitrures de titane présents à l'instant initial.

Par ailleurs, il est clair que l'efficacité de l'inoculation passe par un minimum avec l'augmentation du temps de maintien. D'après les auteurs, il semble donc exister une compétition entre

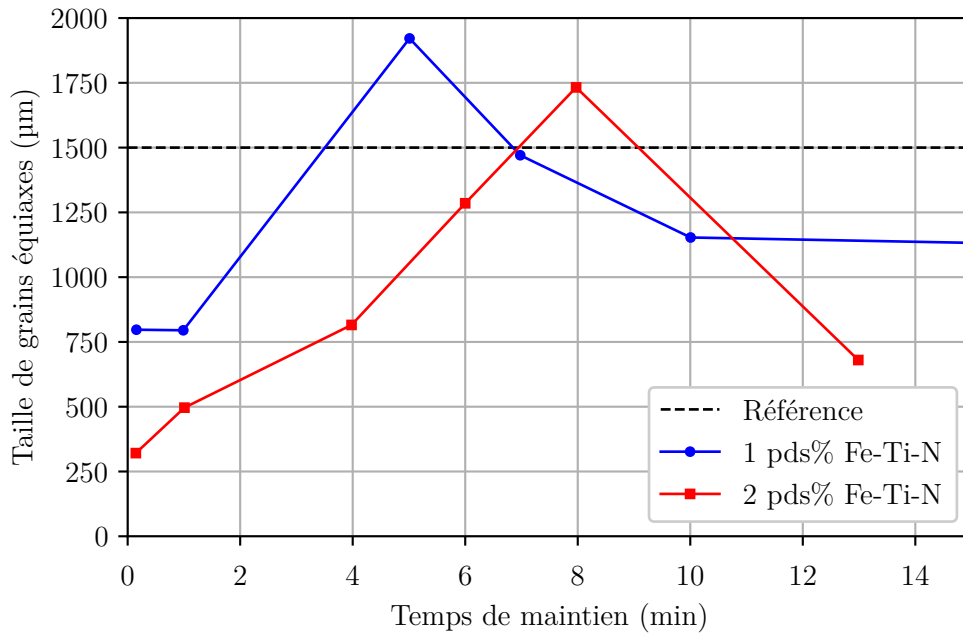


FIGURE 1.3 – Influence du temps de maintien sur la taille de grains équiaxes pour deux teneurs en inoculant différentes par [Wang *et al.*, 2012a]

deux phénomènes différents. Après l'ajout de l'alliage inoculant, une partie des nitrures de titane se dissolvent dans le liquide. L'inoculant devient donc de moins en moins efficace car le nombre de sites de germination diminue. Il s'agit de la première partie de la courbe. Par contre, si le temps de maintien est suffisamment long, beaucoup de particules ont été dissoutes. Le liquide est donc suffisamment enrichi pour que des nitrures de titane précipitent à nouveau en début de solidification par rejet de soluté. De cette manière, le nombre de sites de germination augmente à nouveau, entraînant un regain d'efficacité de l'inoculation.

#### 1.1.4.5 Surchauffe

[Wang *et al.*, 2012a] ont coulé différents lingots inoculés au TiN avec différentes valeurs de surchauffe. D'après les auteurs, l'augmentation de la température du bain liquide a un effet sur le produit de solubilité. Autrement dit, plus la température du bain est importante, plus un nombre important de particules de TiN va être dissous. L'ensemble de ces particules dissoutes vient diminuer le nombre de sites de germination supplémentaires apportés par l'inoculation.

[Haakonsen *et al.*, 2011] confirment l'impact de la surchauffe sur le résultat de l'inoculation dans le cas d'ajout de cérium dans une nuance d'acier austénitique haut manganèse. Comme pour l'étude précédente, il est ici conclu qu'il faut limiter le plus possible la surchauffe pour obtenir une inoculation efficace. Les auteurs expliquent cette tendance par une augmentation de la zone en surfusion à l'avant du front de solidification lors d'une coulée à faible surchauffe.

## 1.2 Synthèse des essais d'inoculation menés dans la littérature

La littérature décrivant des expériences d'inoculation de métaux liquides est très fournie. En effet, l'inoculation peut viser plusieurs objectifs différents comme l'affinement de la structure de solidification, l'affinement de la microstructure (voir par exemple [Thewlis *et al.*, 2008, Sarma *et al.*, 2009]), la modification des inclusions (voir par exemple [Nakajima *et al.*, 2006]) ou encore l'amélioration des propriétés mécaniques (voir par exemple [Taguchi *et al.*, 2008]). Bien que l'inoculation puisse agir sur tous ces facteurs, la plupart des études se focalisent uniquement sur l'un des objectifs précédents. Le nombre de publications s'intéressant à l'inoculation comme moyen d'affinement de la structure de solidification est, quant à lui, relativement limité.

Il s'agit donc ici de présenter de manière qualitative l'ensemble des résultats concernant l'affinement de la structure de solidification des aciers par inoculation du métal liquide. Les cas des aciers fortement chargés contenant du nickel et des fontes ne sont pas traités. Il en va de même pour tous les aciers dont le premier solide est austénitique. Sauf mention contraire, l'ensemble des lingots étudiés étaient des lingots de laboratoire ( $< 1$  kg).

### 1.2.1 Ajout de titane

Le titane est l'espèce inoculante la plus citée dans la littérature pour l'inoculation de la ferrite. Des études récentes – [Sasaki *et al.*, 2008, Sasaki *et al.*, 2009] – confirment l'efficacité de l'inoculation au titane pour des aciers faiblement alliés. L'idée initiale de l'équipe de chercheurs était de créer des particules de  $TiB_2$  – particules utilisées pour l'inoculation des alliages aluminium – dans le métal liquide. Pour cela, ils ont ajouté un mélange de titane et de bore. Bien que ces études s'intéressent principalement à l'effet de l'inoculation sur la microstructure, la structure de solidification a bien été affinée. Une autre étude similaire est celle de [Ohno et Matsuura, 2008]. Avec des expériences sur des petits lingots (250 g), ils observent le passage d'une structure majoritairement colonnaire à une structure majoritairement équiaxe. Ils ajoutent que les espacements primaires dans la zone colonnaire ont diminué. Les effets sur la structure de solidification sont attribués à la présence de particules de type  $Ti(C,N)$ .

[Wang *et al.*, 2010, Wang *et al.*, 2012a] ont ajouté un alliage Fe - 5 pds%Ti - 1 pds%N contenant des particules de  $TiN$  de diamètres compris entre  $0,5 \mu m$  et  $5 \mu m$ . La densité surfacique des particules était de  $5 \times 10^5 m^{-2}$ . Cet alliage maître a été élaboré en imposant un débit d'azote dans un alliage Fe - 5 pds%Ti liquide. Dans ce cas, l'ajout d'inoculant a permis d'affiner la taille de grain de solidification dans le colonnaire et dans l'équiaxe. De plus, l'étendue de la zone équiaxe a été augmentée. Ces deux études sont particulièrement intéressantes car elles constituent un exemple d'inoculation exogène.

L'effet des nitrures de titane est confirmé lors d'un ajout conjoint de titane et de niobium dans un acier ferritique inoxydable. [Shan *et al.*, 2011] avancent que l'enrichissement du liquide en titane et en azote au cours de la solidification permet la précipitation de nitrures de titane. Ces précipités pourraient à la fois servir de site de germination et freiner la croissance des grains. En plus des facteurs précédents, les auteurs proposent que l'augmentation de l'intervalle de solidification due à l'ajout de niobium et de titane agit aussi sur l'affinement des grains.



L'intervalle de solidification de leur alliage de référence passe de 4K à 14K après ajout de 0,18 pds%Nb. D'après eux, la refusion des bras dendritiques est favorisée. De plus, à grand intervalle de solidification, la zone surfondue à l'avant du front de solidification est plus grande et les fragments ont plus de chances de survivre et de croître.

À noter que le rôle de TiN dans la germination hétérogène a été confirmé dans la littérature par [Koseki *et al.*, 2003, Villafuerte *et al.*, 1990] au cours d'expériences d'inoculation sur des aciers inoxydables ferritiques. Parallèlement, l'observation de particules de nitrures de titane au centre des grains équiaxes de ferrite par [Descotes *et al.*, 2015] a permis de valider l'efficacité de nitrures de titane en tant que sites de germination.

Les études de [Park, 2011, Park *et al.*, 2012] – montrent que la séquence de germination est parfois plus complexe. Dans le cas d'aciers ferritiques inoxydables, certains des nitrures de titane ont germé sur des particules de  $MgAl_2O_4$ . [Kimura *et al.*, 2013] ont produit le même type de résultat sur des lingots de 50 kg en acier ferritique inoxydable. Ils montrent qu'il existe un ratio pds%Mg/pds%Ti optimal qui permet l'obtention de structures équiaxes fines. Leur résultat est montré sur la figure 1.4.

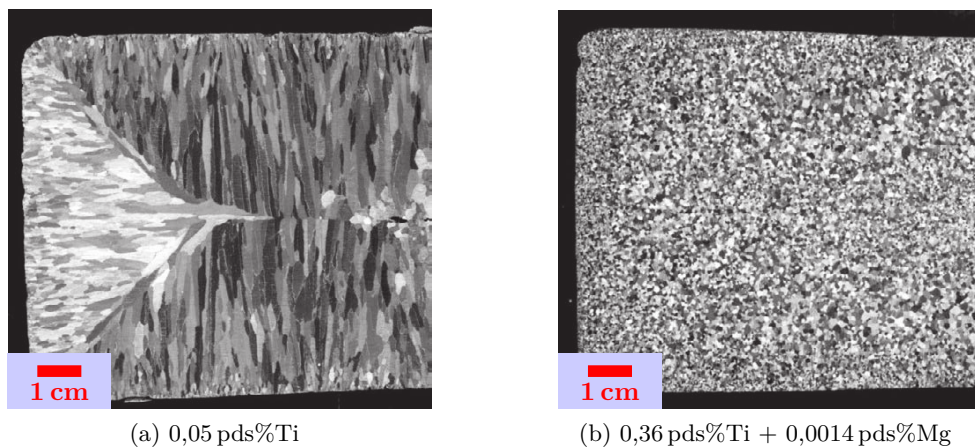


FIGURE 1.4 – Inoculation d'un acier inoxydable ferritique au titane et au magnésium par [Kimura *et al.*, 2013]

L'affinement obtenu est expliqué par l'augmentation du nombre de site par la précipitation de nitrures de titane et à l'augmentation de la surfusion constitutionnelle à l'avant du front. Cette hypothèse est confirmée par des calculs avec un modèle de croissance de pointe dans la même étude ou par des calculs du type Monte-Carlo dans l'étude de [Koseki *et al.*, 2003]. Ils montrent aussi que la teneur en aluminium du bain liquide peut générer un phénomène d'empoisonnement : à haute teneur en aluminium, la précipitation d'alumine empêche la précipitation des  $MgAl_2O_4$ .

### 1.2.2 Ajout de cérium

Le cérium fait lui aussi partie des bons candidats pour inoculer la ferrite. De fait, un nombre important de publications mentionne l'ajout de terres rares métalliques. Dès 1982, [Nuri *et al.*, 1982] ont réalisé une inoculation au fil fourré de mischmétal (50 pds%Ce-33 pds%La-12 pds%Nd-

4 pds%Pr) dans des lingots d'acier de 20 t. Dans le même temps, un essai a aussi été mené sur un bloom de coulée continue. Dans ce cas, les terres rares ont permis d'augmenter le pourcentage de zone équiaxe dans les lingots. L'explication avancée par les auteurs est que la germination hétérogène peut se produire tout au long de la solidification après l'ajout de terres rares. Sans ajout de terres rares, elle ne se produirait qu'en début et en fin de solidification. De plus, l'intensité et l'étendue des ségrégations en soufre sont diminuées : les lignes de A ségrégées sont en moyenne plus petites et plus nombreuses.

L'étude de [Li *et al.*, 1988] sur des lingots plus petits (2 kg) vient confirmer l'action des terres rares – ici, du cérium – sur les espacements dendritiques secondaires et primaires, ainsi que sur la zone équiaxe. À l'aide d'expériences supplémentaires sur des gouttes en lévitation, ils ont montré que la surfusion était réduite par les inclusions contenant du cérium ainsi que par la présence de cérium dissous dans l'acier liquide. Enfin, ils ont mis en évidence que le cérium a possiblement un effet sur la tension superficielle de l'acier via la diminution des teneurs en éléments surfaciquement actifs (O et S) dissous dans l'acier. Malgré cela, ils avancent que l'effet prédominant du cérium sur la structure de solidification est dû à la redistribution du cérium solutal lors de la solidification.

[Guo et Suito, 1999] sont les premiers à s'intéresser à l'affinement de la structure de solidification. Au travers d'expériences sur des lingotins de laboratoire (70 g), ils viennent mettre en évidence les effets du cérium sur les espacements dendritiques et sur la zone équiaxe. En modifiant les conditions initiales de l'expérience (avec ou sans désoxydant, avec ou sans resulfuration), ils arrivent à sélectionner la séquence de précipitation dans le lingot coulé. Le premier type contient du cérium majoritairement sous forme inclusionnaire tandis que le second contient majoritairement du cérium dissous. De cette manière, ils concluent qu'à la fois les particules contenant du cérium et le cérium dissous permettent d'affiner les espacements primaires et secondaires. Bien que citant [Nuri *et al.*, 1982, Li *et al.*, 1988], ils concluent que les mécanismes en jeu dans la diminution des espacements dendritiques et de la surfusion ne sont pas encore clarifiés. Enfin, ils mettent en évidence que seule l'augmentation de la densité volumique d'inclusions permet d'augmenter l'étendue de la zone équiaxe. Le cérium dissous lui n'a aucun effet notable sur la zone équiaxe.

Une série d'études plus récentes – [Yanjun *et al.*, 1996, Fu *et al.*, 2007, Liu *et al.*, 2015] – a montré l'intérêt de l'inoculation au cérium pour le cas des aciers rapides. Dans ces études, la structure de solidification est affinée après ajout de terres rares. De plus, l'impact microstructural du cérium est aussi bénéfique. En effet, le réseau continu de carbures eutectiques est fracturé et la formation de carbures de type  $M_6C$  est promue. Enfin, les propriétés mécaniques finales sont améliorées en termes de résistance à l'impact et à la rupture mais la dureté du matériau reste inchangée.

### 1.2.3 Autres ajouts

[Chaus et Porubski, 2012] et [Chaus, 2014] ont inoculé et affiné un acier rapide respectivement avec des poudres de tungstène et de carbures de tungstène (taille caractéristique 25  $\mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus en termes de taille de grains équiaxes sont sensiblement les mêmes à teneur

en tungstène équivalente. La réussite de ces inoculations est assez intéressante car les carbures de tungstène ont une solubilité dans l'acier assez importante. De plus, la cohérence cristalline avec la ferrite est relativement mauvaise ( $\delta \simeq 13\%$ ). Le problème de la solubilité a peut être été partiellement évité par l'utilisation de particules de WC de taille de l'ordre de la cinquantaine de microns.

Certaines études mettent en évidence l'importance d'effets solutaux sur l'issue d'un essai d'inoculation. [Kluken *et al.*, 1990] ont montré sur des cordons de soudure d'acier faiblement allié que la teneur en aluminium agit sur la taille des structures de solidification. Une haute teneur en aluminium promeut la précipitation d'alumine qui possède un meilleur décalage atomique que les autres inclusions courantes de l'acier étudié ( $\text{SiO}_2\text{-MnO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ ). De la même manière, [Isobe, 2010] a montré – pour le cas d'un acier faiblement allié – que la teneur en magnésium peut être bénéfique pour la taille de la zone équiaxe. Avec ajout de magnésium, si l'acier comporte du titane, la précipitation des nitrures de titane est facilitée tout au long de la solidification. Les auteurs invoquent le faible décalage atomique entre l'oxyde de magnésium et les nitrures de titane. La teneur en calcium, elle, a un effet néfaste car elle diminue la teneur en oxygène du bain et empêche la précipitation d'oxydes de magnésium.

L'étude de [Li *et al.*, 2017] porte sur l'inoculation d'une nuance d'acier ferritique inoxydable. Pour stabiliser la ferrite  $\delta$  à température ambiante, ils ont utilisé un ajout de 4 pds% de silicium. Leurs observations montrent que les grains équiaxes sont graduellement affinés pour des ajouts croissants en  $\text{LaB}_6$ . Les espacements primaires et la proportion de grains colonnaires sont aussi graduellement diminués. La teneur maximale ajoutée est 1 pds% $\text{LaB}_6$ . Les auteurs montrent que  $\text{LaB}_6$  n'est pas stable dans le métal liquide. L'effet affinant est donc lié à l'action du bore sur la restriction de la croissance (GRF, *growthrestrictionfactor*) et à la précipitation de  $\text{La}_2\text{SO}_2$ . Ce dernier possède une relation d'orientation avec la ferrite et peut donc l'inoculer efficacement. Les deux effets ont été décorrélés par la comparaison d'une inoculation de 0,5 pds% $\text{LaB}_6$  et d'une inoculation de 0,15 pds%B. Dans les deux expériences, la quantité d'ajout de bore est égale. La taille de grains observée pour l'ajout de bore est comprise entre celle de l'alliage référence et celle de l'alliage inoculé  $\text{LaB}_6$ .

Enfin, [Hu *et al.*, 2016] reportent une inoculation efficace en coulée continue d'un acier HSLA par ajouts de poudres de TiN (0,012 pds%), TiC (0,014 pds%) et de ZrN (0,055 pds%). Leurs calculs thermodynamiques montrent que les poudres se dissolvent et apportent du titane et du zirconium sous forme solutale et sous forme inclusionnaire ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}$  et  $\text{ZrO}_2$ ) au métal liquide. Les oxydes pourraient alors servir de sites de germination pour les nitrures de titane. Les inclusions dans les aciers modifiés sont plus fines en moyenne et expliquent l'amélioration des propriétés mécaniques observées par les auteurs.

### 1.3 Caractérisation des structures dendritiques équiaxes des lingots d'acier

La quantification des structures dendritiques équiaxes issues des essais d'inoculation est un défi important. La majeure partie des essais présentés ci-dessus se basent sur des comparaisons

visuelles et utilisent des micrographies ne montrant que quelques dendrites parfois incomplètes. Il est important de développer des méthodes de caractérisation plus fiables et plus robustes. Pour cela, un état de l'art sur la caractérisation des structures équiaxes en deux dimensions est présenté ci-dessous.

La caractérisation des structures colonnaires – périodiques par nature – est bien documentée dans la littérature. Ce type de structure est généralement défini via deux longueurs périodiques, les espacements entre bras primaires et secondaires.

Pour la zone équiaxe, même si l'espacement entre bras secondaires est toujours mesurable, l'espacement entre bras primaires n'a plus de sens. Pour cela, dans de nombreux cas, la comparaison visuelle – à l'instar de [Van Der Eijk *et al.*, 2001, Chaus, 2005, Fu *et al.*, 2007] – est encore utilisée comme moyen de comparaison. Pourtant, une information quantifiée et objective ne peut pas être obtenue par ce type de technique. Un travail reste donc à mener sur la sélection de paramètres caractéristiques mesurables de manière robuste et non-biaisée pour les grains de la zone équiaxe.

Les bases théoriques des techniques d'analyse d'image ont été décrites par [Dehoff *et al.*, 1972], [Weibel, 1980] ou encore [Chermant et Coster, 1989]. D'après [Chermant et Coster, 1989], « [elles] permettent de décrire quantitativement des images, et, par la suite, de relier les caractéristiques morphologiques aux autres propriétés des objets ou matériaux étudiés ».

De fait, l'analyse d'image a déjà été utilisée dans de nombreux autres aspects de la science des matériaux. Les mesures de tailles d'objets ([Kumara *et al.*, 2012], [Korcakova *et al.*, 2001]) ou et de taux de phase ([Harba *et al.*, 1991], [Uhlířová *et al.*, 2015]) sont largement traitées dans la littérature dans des domaines allant de la métallurgie à la géologie. La complexité des structures dendritiques fait que peu d'études par analyse d'image sont disponibles. Les quelques exemples sont inventoriés ci-après.

### 1.3.1 Méthode des intercepts

La technique des intercepts linéaires est employée pour mesurer la taille d'objets. Le principe consiste en la répétition – autant de fois que nécessaire d'un point de vue statistique – des étapes suivantes :

- Le tracé d'une ligne de longueur,  $L$ , aléatoirement positionnée sur une image
- Le comptage du nombre de fois,  $N_i$ , où la ligne passe dans un des objets d'intérêt (cas de la norme ASTM E112-13) ou la mesure des distances,  $l_i$ , séparant l'entrée et la sortie de la ligne dans chacun des objets d'intérêt
- Le calcul d'une longueur moyenne interceptée,  $\langle L_{int} \rangle$ , comme  $\langle L_{int} \rangle = L/N_i$  ou  $\langle L_{int} \rangle = \text{moyenne}(l_i)$

Les recommandations de la norme ASTM E112-13 qui codifie l'emploi de cette technique ne sont pas adaptées – en l'état – au cas des structures dendritiques. En effet, la présence de bras secondaires est un facteur supplémentaire de complexité. Ces derniers génèrent la présence d'un grand nombre de faibles longueurs éloignant la valeur moyenne de la taille réelle d'une dendrite.

Un travail important reste à fournir sur la définition d'une méthode de mesure permettant la comparaison de tailles de structures dendritiques équiaxes.

L'utilisation de la technique des intercepts a déjà été mise en place dans [Zlatičanin *et al.*, 2003, Liu *et al.*, 2004, Mazet, 1995]. Une méthode similaire a été brevetée par [Wang *et al.*, 2013, Wang et Knight, 2015]. Pour les deux méthodes, la valeur moyenne des tailles interceptées est utilisée pour caractériser la finesse de la structure. [Mazet, 1995] a aussi utilisé la technique des intercepts de manière étendue pour mettre en valeur les variations de taille à l'échelle macroscopique sur l'axe central (2,7 m) d'un lingot industriel.

[Monroe *et al.*, 2017] ont proposé une extension de la méthode des intercepts en deux dimensions. La méthode des intercepts en elle-même ne change pas mais l'exploitation des résultats est différente. La représentation des longueurs interceptées sur l'image permet de mettre en évidence la présence d'hétérogénéités sur des structures dendritiques. Ils montrent de plus que la valeur du premier quartile de leur distribution de longueurs interceptées correspond à l'espacement entre bras secondaires. De plus, ils avancent que la technique des intercepts est plus représentative de la valeur réelle de l'espacement secondaire en trois dimensions. En effet, en utilisant des images numériques à espacement connu, ils montrent que la valeur 3D est comprise dans l'intervalle du premier quartile plus ou moins la valeur de l'écart-type associé.

### 1.3.2 Techniques automatiques adaptées aux espacements interdendritiques

La technique des intercepts est simple à mettre en place parce qu'elle ne nécessite pas d'implémenter de reconnaissance des grains les uns par rapport aux autres. La conséquence directe de cette faiblesse est qu'elle ne permet pas de mesurer directement la taille de grains. À priori, il n'existe pas de lien précis entre taille moyenne interceptée et espacements primaires et secondaires pour une structure dendritique. Les méthodes d'analyse d'image permettant de les identifier sont énoncées ci-après.

[Watt *et al.*, 2013] et [Ivanoff *et al.*, 2016] ont automatisé le calcul de certaines caractéristiques de la structure de solidification d'un lingot refondu d'alliage de nickel. Les étapes principales de leur traitement d'image consiste en une binarisation de la structure suivie d'érosions successives de la structure dendritique. Une fois que le nombre d'érosions est suffisant, les bras primaires dendritiques sont isolés les uns par rapport aux autres et leur espacement et leur orientation moyens peuvent être calculés. Cette mesure a été réalisée sur une surface de  $20 \times 60 \text{ cm}^2$ . De plus, le calcul des espacements entre bras secondaires a lui aussi été réalisé. Le principe de l'algorithme est de compter le nombre de maximum locaux en termes de niveaux de gris le long d'une ligne faiblement décalée par rapport à chaque axe primaire. Ce type de routine semble assez bien adapté pour décrire les orientations des bras primaires de la zone colonnaire. Peu de tendances réelles peuvent être déduites des valeurs des espacements en elles-mêmes. Il est d'ailleurs impossible de discerner l'évolution des espacements interdendritiques avec la distance radiale. Une des raisons avancées par l'auteur est que le nombre de bras dendritiques reconnus dans la zone équiaxe par l'algorithme est insuffisant. La réelle avancée de ces travaux est la surface totale étudiée qui est composée de plusieurs images – de la dizaine à la centaine – assemblées par ordinateur (*image stitching* avec le logiciel libre *FIJI*, [Schindelin *et al.*, 2012]).

Plus récemment, les mêmes auteurs ont développé une autre technique de mesure basée sur le calcul d'une fonction de corrélation à deux points, [Ivanoff, 2017]. Les étapes sont les suivantes :

- Binarisation de l'image microstructurale
- Calcul de la fonction de corrélation à deux points (à ce sujet, voir [Chang, 2008, Tewari et al., 2004, Gokhale et al., 2005])
- Transformée de Fourier (FFT) de la fonction de corrélation à deux points
- Identification de l'orientation de la structure sur la transformée de Fourier par détermination des extremums locaux
- Calcul des espacements secondaires par technique des intercepts avec des lignes perpendiculaires à la direction identifiée sur la transformée de Fourier

Cette technique a l'avantage principal de fournir deux informations sur les structures de solidification colonnaires : leur orientation et leurs espacements caractéristiques. Néanmoins, il doit être noté que les paramètres à ajuster sont nombreux. Les résultats dépendent notamment de la taille de l'image analysée, du type de structure et des étapes de filtrages successifs sur les fonctions de corrélation à deux points et sur les transformées de Fourier. La comparaison entre les résultats et les mesures manuelles montrent que la technique permet de rendre compte des tendances en termes de l'orientation et des espacements secondaires d'un grain colonnaire. Pour les angles, la nouvelle technique est même plus performante que la technique d'érosions successives.

D'autres tentatives ont été mises en œuvre par [Warnken et Reed, 2011] et [Tschopp et al., 2010a, Tschopp et al., 2010b, Tschopp et al., 2014]) pour des échantillons solidifiés de manière directionnelle. La difficulté principale repose dans le repérage de la position du cœur de chaque dendrite. [Warnken et Reed, 2011] proposent de sélectionner manuellement la position de chaque dendrite, tandis que, [Tschopp et al., 201X] ont développé une méthode de traitement d'image permettant de repérer automatiquement chaque dendrite. L'utilisation d'un filtre à quadruple symétrie (*fourfold symmetry*) et l'exploitation de la différence de contraste entre le cœur des dendrites et le reste du solide leur permet d'obtenir la position des centres des dendrites. L'adaptation de ce type d'étude aux dendrites équiaxes semble cependant très difficile à réaliser.

Les techniques de caractérisation en 2D restent à améliorer pour définir une taille de grains équiaxes. Même si un travail conséquent reste à mener à ce sujet, la connaissance de la structure réelle en 3D est aussi de première importance pour la comparaison de structures dendritiques entre elles ainsi que pour la validation des modèles numériques.

### 1.3.3 Caractérisation 3D des structures de solidification

La partie précédente concernait des méthodes d'analyse d'image 2D. Le passage d'une information 2D à une information 3D nécessite la connaissance du maximum d'informations sur la structure en 3D. Cette partie s'attachera à faire l'inventaire des moyens théoriques ou expérimentaux permettant de mieux connaître la structure en 3D.

Pour les moyens théoriques, ils consistent majoritairement à étudier comment un objet 3D numérique est coupé par un plan. Pour les moyens expérimentaux, la taille des structures industrielles est le paramètre limitant. Seule la tomographie aux rayons X et les coupes sériées peuvent être des candidates à la visualisation 3D de dendrites centimétriques d'acier de lingots industriels, [Salvo *et al.*, 2010].

### 1.3.3.1 Coupes numériques de structures modèles

La coupe d'un objet 3D par un plan et l'étude des formes obtenues en 2D est un moyen simple d'obtenir des informations sur le lien image 2D/structure 3D. Pour des sphères ou des cylindres, le problème peut être résolu analytiquement. Par contre, pour des géométries plus complexes, la simulation numérique devient utile. De nombreux cas de coupes aléatoires d'objets convexes 3D comme les ellipsoïdes ([Warren et Naumovich, 1977]), les cubes ([Naumovich *et al.*, 1980]) ou encore les dodécaèdres ([Paul, 1981]) ont déjà été décrits dans la littérature.

Pour le cas des structures dendritiques, les coupes théoriques ont déjà été utilisées dans la littérature. [Wlodawer, 1972] a réalisé une maquette en bois modélisant les structures colonnaires pour mieux comprendre les micrographies. Ce même travail a été plus tard effectué numériquement par [Rappaz et Blank, 1986], [Martorano et Capocchi, 2000] ou plus récemment [Humnabadkar, 2008] et [Zhang *et al.*, 2017]. La figure 1.5 présente les résultats sur un alliage base nickel de [Rappaz et Blank, 1986]. La principale conclusion de leurs travaux est que le métallographe doit être attentif lors de la mesure d'un espacement primaire. En effet, la valeur mesurée en 2D peut être éloignée de la valeur réelle 3D si le plan n'est pas parallèle/perpendiculaire à la direction de croissance.

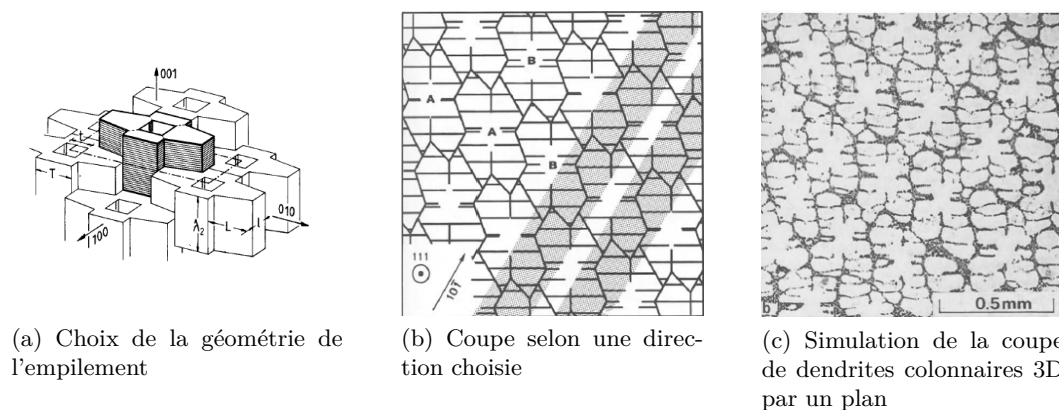


FIGURE 1.5 – Coupe numérique de dendrites colonnaires 3D par un plan, [Rappaz et Blank, 1986]

Ce type d'étude reste à mener pour le cas des dendrites équiaxes. À noter que les dendrites équiaxes ne sont pas – à priori – des objets 3D convexes. De manière plus concrète, tout objet non convexe a une probabilité non nulle de créer deux objets 2D distincts (ou plus) après la coupe par un plan. Ainsi, la visualisation d'une micrographie est insuffisante pour intuitivement

la forme 3D d'une dendrite. Il faut donc recourir à une méthode expérimentale permettant de connaître la forme réelle de quelques dendrites. Il s'agit de l'objet de la suite de la discussion.

### 1.3.3.2 Tomographie RX appliquée aux structures de solidification

Le principe de la tomographie aux rayons X se base sur les différences de coefficient d'absorption des matériaux aux rayons X, [Ghosh et Dimiduk, 2011]. Plusieurs centaines de photographies différentes sont prises par rotation de l'échantillon. L'image 3D est ensuite reconstruite par l'utilisation d'algorithmes spécifiques, [Nguyen-Thi *et al.*, 2012].

Quelques publications peuvent être trouvées dans la littérature pour la reconstruction de dendrites (in-situ ou post-mortem). Il est notamment possible de citer [Fuloria *et al.*, 2008, Tolnai *et al.*, 2012, Wang *et al.*, 2012b, Yang *et al.*, 2015]. Les formes dendritiques obtenues par [Yang *et al.*, 2015] peuvent être observées dans la figure 1.6a.

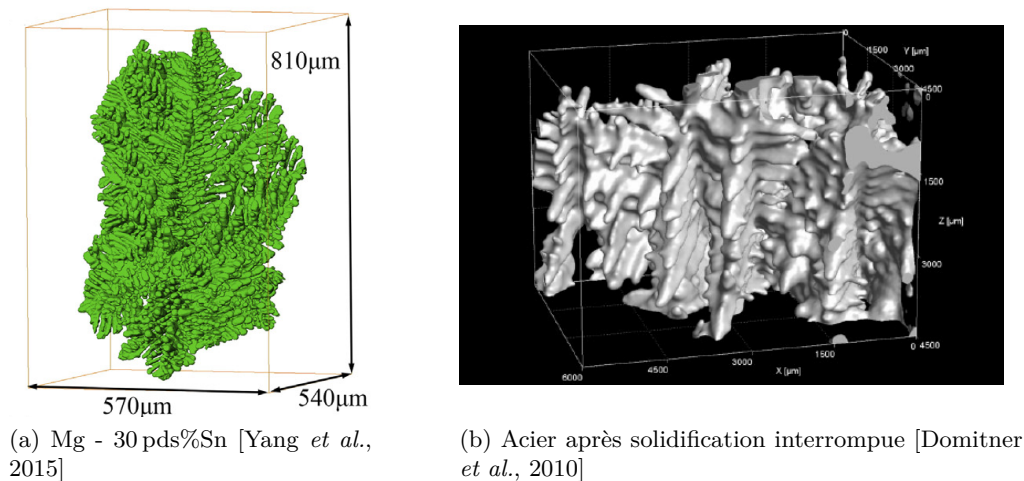


FIGURE 1.6 – Dendrites 3D obtenues par tomographie RX

L'ensemble de ces études permet de dresser les constats suivants :

- Les échantillons observés possèdent plusieurs phases. Il doit exister une différence de coefficients d'absorption entre la phase primaire à reconstruire et les autres phases.
- La taille des échantillons reste relativement petite : entre 1 et 6 mm de diamètre pour une hauteur entre 5 et 60 mm. L'observation de structures plus grandes que le centimètre semble donc difficile.
- Certains échantillons nécessitent l'utilisation de hautes énergies et donc de grands instruments. De plus, les équipements de laboratoire sont encore rares.
- Pour reconstruire la forme, l'équipement informatique est important pour gérer les données, les manipuler et les représenter.
- L'étape de traitement d'image est importante. La forme reconstruite est très sensible à la valeur de seuillage choisie. Comme pour le cas d'image 2D, les problématiques à ce



sujet demeurent sensiblement les mêmes.

De par les remarques précédentes, l'utilisation d'échantillons d'acier faiblement allié en tomographie RX apparaît compromise. Un exemple existe néanmoins dans la littérature. [Domitner *et al.*, 2010] présente brièvement le cas d'un acier dont la solidification a été interrompue en évacuant le liquide restant. Comme la différence d'absorption aux rayons X entre les porosités et le métal est grande, il est facile d'obtenir une image 3D des dendrites (voir figure 1.6b). Néanmoins, interrompre la solidification est une technique qui ne peut pas être envisagée pour le cas d'un lingot d'acier industriel.

### 1.3.3.3 Coupes sériées

La technique des coupes sériées est composée de deux étapes principales répétées autant de fois que nécessaire : [Ghosh et Dimiduk, 2011]

- L'obtention d'une surface plane (par découpe, polissage, attaque chimique...)
- La prise de donnée sur cette surface par une technique de caractérisation (par microscopie optique, électronique...)

Ce type de technique peut bien entendu être effectué manuellement. Un polissage couplé à la réalisation d'indents est utilisé pour réaliser les différentes surfaces. Ainsi, contrairement à la tomographie aux rayons X, les équipements nécessaires pour la réalisation de coupes sériées sont disponibles dans la majorité des laboratoires de science des matériaux. Les seuls désavantages restent le temps de mise en œuvre et la destruction de l'échantillon. [Ghosh et Dimiduk, 2011]

Pour pallier au temps de réalisation trop important, des machines automatisées ont vu le jour dans les années 2000 : la micromeuleuse de Alkemper et Voorhees et le RobotMet.3D, [Ghosh et Dimiduk, 2011]. Ces deux machines possèdent des caractéristiques similaires excepté que le RobotMet.3D réalise un polissage sérié et la micromeuleuse une découpe sériée. Hormis ce fait, les deux machines possèdent des caractéristiques similaires. Le principal attrait est que le processus de découpe/polissage, d'attaque, de rinçage et de microscopie optique est totalement automatisé. Les épaisseurs maximales de matériau enlevé sont respectivement 20  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . Les deux machines atteignent environ 20 image/h. À noter que, la micromeuleuse ne peut pas être utilisée avec des aciers car son disque de coupe réagit avec le carbone présent.

Dans le cas du RoboMet.3D, une étude de la structure dendritique colonnaire d'un super-alliage de nickel a déjà été menée par [Madison *et al.*, 2008]. Comme pour le cas de [Domitner *et al.*, 2010], la solidification a été interrompue. La reconstruction 3D a été faite à partir de 727 images 2D soit une image tous les 2  $\mu\text{m}$  pour un total de 12,6 GB de données pour 1,5 mm de structure. Le but de cette expérience était de visualiser clairement l'évolution des espacements primaires dans une structure colonnaire lors de la solidification.

Une étude manuelle de coupes sériées sur une dendrite équiaxe et une dendrite colonnaire (5 plans de coupe parallèles plus un sixième plan de coupe perpendiculaire) d'un lingot d'une tonne d'acier a déjà été réalisée par [Laren et Fredriksson, 1972]. Le résultat pour la dendrite équiaxe est présenté sur la figure 1.7. Au vu du faible nombre de plans de coupe, il est impossible de

s'assurer que la dendrite a bien été coupée sur un de ses axes principaux et de la reconstruire en 3D.

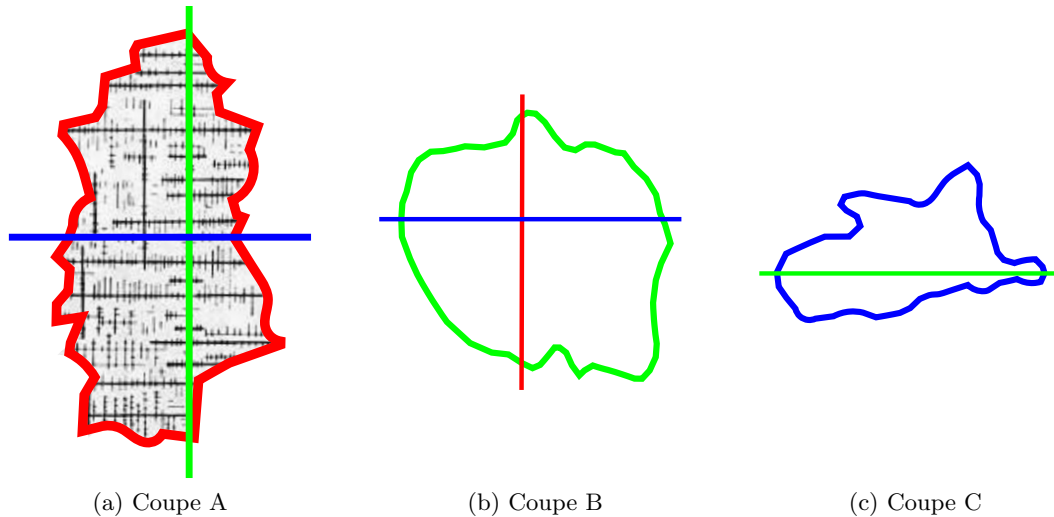


FIGURE 1.7 – Coupes sériées d'une dendrite équiaxe d'un lingot d'acier d'une tonne retraitées d'après [Laren et Fredriksson, 1972]. Les faces A, B et C sont toutes perpendiculaires entre elles et sont respectivement représentées en rouge, bleu et vert.

## 1.4 Bilan

La revue bibliographique a permis d'illustrer plusieurs points sur l'inoculation :

- Le type d'inoculation étudié ici est réalisé via la création/addition de nouveaux sites de germination hétérogène. Il existe de nombreux candidats pour le cas des aciers. Ils doivent notamment présenter une bonne cohérence cristallographique avec la phase qui va germer à partir du liquide, la ferrite ou l'austénite. De plus, ils doivent être stables dans l'acier liquide et demeurer dans le liquide pendant la solidification.
- De nombreux phénomènes peuvent empêcher la réussite d'une inoculation. La sédimentation/flottaison des particules peuvent notamment être aggravées par des phénomènes d'agglomération et/ou de croissance. La dissolution des particules peut être une seconde cause d'échec. L'utilisation de critères de sélection est insuffisante dans certains cas et seule l'expérimentation peut permettre la validation de l'effet bénéfique d'un inoculant.
- L'inoculation est un phénomène complexe dont le résultat est intimement lié au procédé. Une bonne expérience d'inoculation doit bien définir les conditions de l'essai : mode d'addition, brassage, temps de maintien et surchauffe.
- La majorité de la littérature sur l'inoculation des aciers faiblement alliés solidifiant en ferrite est consacrée aux inoculants endogènes à base de titane et de cérium. Ces

derniers permettent notamment d'affiner la structure et d'augmenter la proportion de zone équiaxe. Ils permettent aussi d'affiner les espacements interdendritiques.

- Les mécanismes d'affinement de la taille de grains proposés se basent sur l'augmentation du nombre de sites de germination hétérogène. L'augmentation de la densité de germes à l'avant du front colonnaire permet d'expliquer l'avancement de la transition colonnaire/équiaxe.
- L'ensemble des éléments d'alliage peut avoir une influence sur la séquence de précipitation des particules hétérogènes. Les effets bénéfiques ou délétères sont à traiter au cas par cas et dépendent de la nuance étudiée.

Les techniques de caractérisation disponibles pour quantifier les structures équiaxes suite aux essais d'inoculation sont encore inadaptées. Il a ainsi été mis en exergue que :

- Les coupes numériques de structures peuvent apporter des éléments de réponses permettant de mieux comprendre le lien entre les structures observées et les structures 3D réelles.
- Les techniques d'analyse d'image comme les intercepts apparaissent comme de bonnes candidates pour obtenir rapidement des informations sur la finesse de la structure dendritique. Par contre, pour obtenir des tailles de grains, un protocole doit encore être défini.
- Enfin, la détermination de la taille de la structure réelle en 3D pour le cas des dendrites de lingots industriels semble possible par une méthode de coupes sériées.



# Chapitre 2 : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Matériaux étudiés</b>	<b>38</b>
2.1.1	Nuances d'acier utilisées	38
2.1.2	Sélection d'inoculants appropriés	39
<b>2.2</b>	<b>Moyens d'élaboration</b>	<b>42</b>
2.2.1	Sole froide	43
2.2.2	Four à induction VIM	46
2.2.3	Coulée industrielle	48
<b>2.3</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>51</b>
2.3.1	Métallographie classique	51
2.3.2	Microscopie optique	52
2.3.3	Microscopie électronique	53

---

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux et l'ensemble des techniques de caractérisation classiques employées ici.

## 2.1 Matériaux étudiés

### 2.1.1 Nuances d'acier utilisées

Dans ce travail, les nuances 100Cr6, 42CrMo4 et 34Cr4 fournies par Ascométal ont été utilisées. Les compositions respectives sont données dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Composition des nuances étudiées

Nuance	C	Cr	Mn	Si	Mo	Fe
100Cr6	1	1,5	0,32	0,22	0,03	bal.
42CrMo4	0,42	1,1	0,72	0,26	0,3	bal.
34Cr4	0,34	1,16	0,8	0,2	0,03	bal.

La nuance 100Cr6 (SAE 52100) est une nuance acier trempé destinée au secteur des roulements. Elle a été le sujet de plusieurs études à l'Institut Jean Lamour durant les deux dernières décennies (notamment [Mazet, 1995] et [Kumar *et al.*, 2012]) et a ici principalement servi pour la mise en place des techniques de caractérisation des structures dendritiques.

La nuance 42CrMo4 (SAE 4140) est une nuance carburée puis trempée destinée au secteur des hydrocarbures ainsi qu'au marché mécanique. Une bonne usinabilité peut être obtenue avec une microstructure et des formes d'inclusion optimisées ([www.ascometal.com](http://www.ascometal.com)). L'intérêt industriel pour la réduction de la macroségrégation dans les lingots de cette nuance est l'obtention de produits de plus en plus homogènes pour diminuer la dispersion en termes de propriétés mécaniques dans les produits laminés.

La nuance 34Cr4 (SAE 5132) a été choisie pour sa composition proche de la nuance 42CrMo4 et pour sa disponibilité à l'usine de Fos-sur-Mer. La seule différence notable au niveau chimique est l'absence de molybdène dans la nuance 34Cr4. Ces deux nuances ont été utilisées ici pour les essais d'inoculation.

À titre indicatif, les chemins de solidification calculés avec le module Scheil de ThermoCalc et la base de données TCFE9 sont présentés dans la figure 2.1. Les températures de liquidus et de solidus sont respectivement 1457 et 1318 °C. Elles sont confirmées par l'étude de trempe en solidification dirigée réalisée par [Wintz *et al.*, 1998]. Pour la nuance 42CrMo4, les températures de liquidus et de solidus sont respectivement 1495 et 1393 °C. Pour la nuance 34Cr4, les températures de liquidus et de solidus sont respectivement de 1501 et 1422 °C. Contrairement à la nuance 100Cr6 qui solidifie entièrement en austénite, les nuances 42CrMo4 et 34Cr4 solidifient en partie via une transformation péritectique. Le péritectique est atteint à des fractions de solide

différentes : 18 % pour la nuance 42CrMo4 et 38 % pour la nuance 34Cr4.

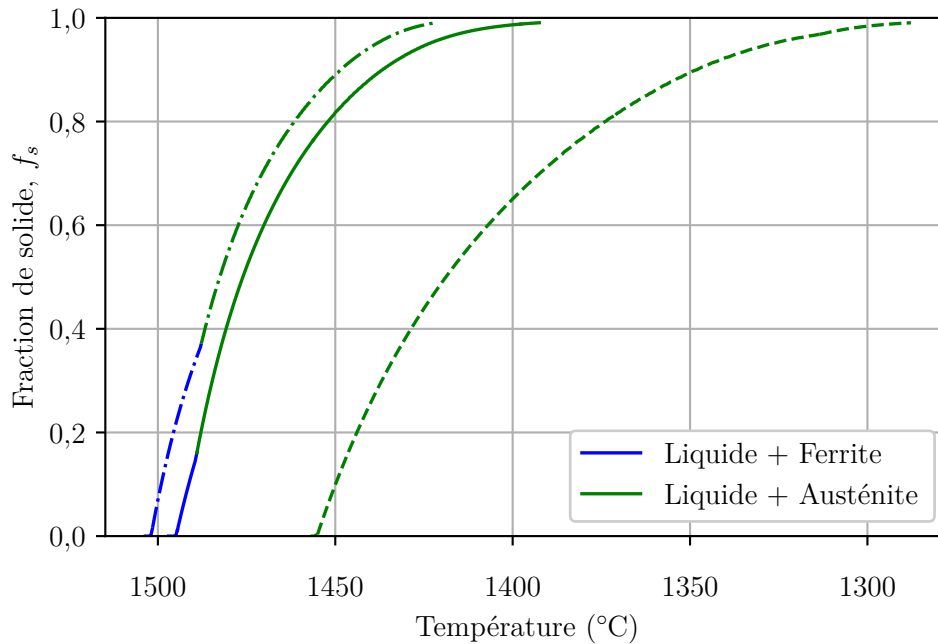


FIGURE 2.1 – Chemins de solidification pour les nuances étudiées. Le 42CrMo4 est en trait plein, la nuance 100Cr6 en trait pointillé et la nuance 34Cr4 en trait mixte.

## 2.1.2 Sélection d'inoculants appropriés

À l'aide du Chapitre 1 (Section 1.1.3), il est possible de sélectionner des systèmes inoculants pour le cas spécifique des aciers du tableau 2.1. Les deux stratégies d'inoculation – endogène et exogène – seront développées ci-après.

### 2.1.2.1 Inoculation endogène

Le candidat retenu pour des essais d'inoculation endogène est le cérium. Comme ce dernier s'oxyde facilement à l'air libre, l'inoculant est fourni par Elkem sous forme de poudre de ferroalliage de cérium. Sa composition nominale est Fe - 20 pds%Ce - 30 pds%Si et les teneurs en carbone, manganèse et chrome sont respectivement garanties en dessous de 0,1, 0,2 et 5 pds%. Des informations sur la granulométrie et sur la microstructure du ferroalliage inoculant sont disponibles dans l'Annexe A.

Le tableau 2.2 présente les propriétés des différentes inclusions possiblement formées après ajout de ferroalliage de cérium : l'écart paramétrique entre les particules et la ferrite ou l'austénite,  $\delta_F$  et  $\delta_A$ , la densité des particules et le produit de solubilité,  $p_s$ .

Les paramètres donnés dans le tableau 2.2 sont extraits des références suivantes :

- Les écarts paramétriques  $\delta_F$  et  $\delta_A$  sont issus de [Andersson *et al.*, 2011]. Pour les réseaux cubiques, les plans et directions considérés sont (100) et [100], [110],  $[\bar{1}10]$ . Pour le cas

des particules hexagonales, les plans et directions considérés sont (0001) et  $[\bar{1}0\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}010]$ ,  $[\bar{2}110]$ . La valeur du décalage atomique  $Ce_3S_4/\delta_F$  est calculée à température ambiante à partir du paramètre de maille issu de [Andersson *et al.*, 2011].

- Les produits de solubilité,  $p_s$ , sont calculés avec les énergies de précipitation standards à 1600 °C issues de [Andersson *et al.*, 2011].
- Les valeurs de densité des solides à température ambiante sont issues de [Roucan et Noël-Dutriaux, 1987], à l'exception de la densité de  $Ce_2O_2S$  issue de [Smirnov *et al.*, 2016]. Les densités des aciers liquides 100Cr6, 42CrMo4 et 34Cr4 à leurs températures respectives de liquidus ont été estimées d'après [Miettinen et Louhenkilpi, 1994]. Ces valeurs étant proches, la valeur moyenne,  $\rho_L$  a été utilisée pour les calculs.

L'ajout de ferroalliage de cérium pour une nuance ferritique semble plus intéressant car tous les oxydes et sulfures de cérium possèdent des décalages atomiques avec la ferrite inférieurs ou égaux à 6 %. Ce n'est pas le cas pour l'austénite pour laquelle les meilleurs candidats possèdent des décalages atomiques supérieurs ou égaux à 6 %. Pour l'ensemble des particules, les limites de solubilité sont faibles indiquant une probable stabilité à la température considérée. En ce qui concerne les densités, les oxydes possèdent des densités proches de celle de l'acier liquide et auront donc tendance à suivre le métal liquide. Par contre,  $Ce_2S_3$ , pour lequel la différence absolue atteint 30 %, pourrait sédimenter.

Les meilleurs candidats en termes de décalage atomique avec la phase primaire sont respectivement :

- L'ensemble des sulfures et oxysulfures de cérium pour la ferrite ( $\delta < 6\%$ )
- Le dioxyde de cérium et le monosulfure de cérium pour l'austénite ( $\delta < 7\%$ )

### 2.1.2.2 Inoculation exogène

Pour la deuxième stratégie, il a été proposé d'introduire directement les inclusions dans le liquide. À la différence du cas précédent, les paramètres densité et produit de solubilité deviennent autant importants que le décalage atomique. En effet, il faut d'abord que les particules puissent rentrer et rester dans le liquide pour que la phase primaire puisse germer. La granulométrie des poudres doit aussi être bien choisie et est représentée par le paramètre  $d_{50}$ , valeur médiane de la distribution en taille. Les poudres sont fournies par Alfa-Aesar ou par Sigma-Aldrich.

Les différents paramètres donnés dans le tableau 2.3 sont extraits des références suivantes :

- Pour les réseaux cubiques, les plans et directions considérés pour les calculs d'écart paramétrique,  $\delta_F$  et  $\delta_A$ , sont (100) et  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$ . Pour le cas des particules hexagonales, les plans et directions (0001) et  $[\bar{1}0\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}010]$ ,  $[\bar{2}110]$  ont été considérés. Les exposants <sup>a</sup> indiquent que les valeurs sont calculées à partir des paramètres de maille de [Srinivasan *et al.*, 1991, Coh et Vanderbilt, 2008, Gong *et al.*, 2010, Witzke, 1973]. Les exposants <sup>b</sup> indiquent que les valeurs sont extraites de [Tyas, 2001].



Particule	Structure	$\delta_F$ (%)	$\delta_A$ (%)	$p_s$	$\Delta\rho/\rho_L$ (%)
CeO <sub>2</sub>	CFC	5,6	6,7	-11	1,6
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonale	4	11	-22	-2,2
CeS	CFC	0,8	6,6	-6	-15,5
Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CC	0,4	9,9	-13	-28,4
Ce <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	CC	0,4	12,6	-19	-19
Ce <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Hexagonale	1,4	10,4	-21	-14,5

Tableau 2.2 – Propriétés des inclusions potentielles après un ajout de ferroalliage de cérium.

Particule	Structure	$\delta_F$ (%)	$\delta_A$ (%)	$p_s$	$d_{50}$ (µm)	$v_T$ (mm s <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub>	CFC	5,6	6,7	-11	0,7	0,0030
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonale	7,3	6,5	-13	1	-0,16
c-ZrO <sub>2</sub>	Tétragonale	7 <sup>a</sup>	0,02 <sup>b</sup>	-10	16,5	-12,3
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	CFC	12 <sup>a</sup>	0,97 <sup>b</sup>	-5	0,6	-0,094
TiN	CC	4,6	3,1	-3	0,6	-0,030
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hexagonale	6,2 <sup>a</sup>	0,45 <sup>b</sup>	0,8	0,35	-0,025
W <sub>2</sub> C	Hexagonale	8,1 <sup>a</sup>	1,94 <sup>a</sup>	4,8	4,13	9,6
HfC	CFC	9,6 <sup>a</sup>	8,84 <sup>b</sup>	-1,4	6,88	14,7

Tableau 2.3 – Propriétés des inclusions utilisées pour les essais d'inoculation exogène

<sup>a</sup> : valeurs extraites de [Tyas, 2001]

<sup>b</sup> : valeurs calculées à partir des paramètres de maille de [Srinivasan *et al.*, 1991, Coh et Vanderbilt, 2008, Gong *et al.*, 2010, Witzke, 1973]

- Les produits de solubilité,  $p_s$ , sont calculés avec les énergies de précipitation à partir des états standards à 1600 °C et avec les énergies de dissolution des éléments dans le fer issues de [Rist *et al.*, 2016]. Le produit de solubilité de  $\text{CeO}_2$  est issu du tableau 2.2. Les énergies de précipitation à partir des états standards pour  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{HfC}$  sont issues de [Perrot, 2002]. La valeur de l'énergie de dissolution de Hf dans le fer pur est issue de [Janke et Fischer, 1978].
- Pour les densités, les références sont identiques aux références du Tableau 2.2. Les vitesses terminales relatives des particules par rapport au liquide,  $v_T$ , sont estimées à l'aide de l'équation de Stokes (voir le Chapitre 1).
- Le taille médiane des poudres,  $d_{50}$ , a été obtenue par granulométrie par diffraction laser. Le principe de la mesure et les distributions obtenues sont données dans l'Annexe A. La valeur de la viscosité dynamique de l'acier est  $4 \times 10^{-3} \text{ Pa s}^{-1}$ , (valeur expérimentale à 1600 °C pour un Fe-1 pds%C, [Stouvenot et Gaye, 1995]).

Les phases –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  correspondent aux phases stables aux températures de l'acier liquide, [Cawley et Lee, 1994, Hampshire, 1994, Bragg *et al.*, 1965]. La phase cubique de la zirconie bien qu'étant stable aux températures usuelles de l'acier liquide peut être stabilisée par l'ajout de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La forme cubique de  $\text{ZrO}_2$  est donc disponible commercialement.

Les valeurs des produits de solubilité indiquent que le risque de dissolution des nitrures et carbures est élevé. Les densités faibles de la plupart des particules laissent à penser que le protocole d'addition sera l'étape critique de l'inoculation. Seuls les carbures qui sédimenteront pourront probablement entrer facilement dans le liquide. Enfin, la taille médiane de la zirconie est très supérieure au micron. Une observation au microscope électronique de cette poudre après enrobage a montré une tendance à la formation d'amas qui pourrait engendrer des problèmes de flottaison.

Les meilleurs candidats en termes de décalage atomique avec la phase primaire sont respectivement :

- TiN,  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour la ferrite
- $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$  pour l'austénite

## 2.2 Moyens d'élaboration

Le travail a été mené pour plusieurs échelles : coulées 42CrMo4 de 50 g en sole froide, coulées 42CrMo4 de 8 kg en four VIM et coulée industrielle 34Cr4 de 6,2 t. Les coulées à petites échelles permettent d'obtenir des résultats rapidement avec des échantillons plus maniables. La principale question est de savoir si les résultats obtenus sur ces petits lingots sont transposables à des lingots de plus en plus gros. Pour cela, une échelle intermédiaire entre petits lingots et lingots industriels a été réalisée sur des lingots de 8 kg.

### 2.2.1 Sole froide

#### 2.2.1.1 Dispositif expérimental

Les premiers essais ont été menés sur un four à induction d'une capacité de 50 g pourvu d'un creuset froid. Ce type d'expérience sert usuellement à des fins d'élaboration d'alliage, [Gagnoud *et al.*, 1988, Develey, 2000, Matsuzawa *et al.*, 2015]. Dans le cas présent, il est détourné pour tester différents systèmes inoculants. Le dispositif expérimental est présenté – en photo et en schéma – sur la figure 2.2.

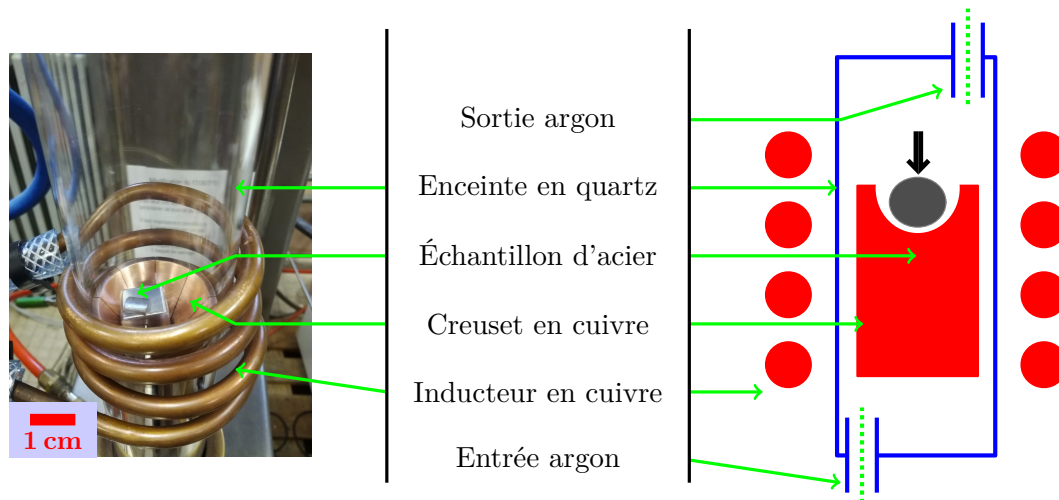


FIGURE 2.2 – Dispositif expérimental du four sole froide avec vue schématique et liste des principaux composants. La flèche en noir symbolise la direction de la mesure pyrométrique.

Le dispositif est composé des éléments suivants :

- Un **générateur** piloté en puissance qui permet d'établir un courant alternatif dans un **inducteur** refroidi par une eau à température ambiante. Le générateur fournit des puissances comprises entre 2.5 et 10 kW. Les valeurs de consigne sont imposées par un potentiomètre rotatif manuel.
- Un **creuset en cuivre** qui est composé de six secteurs refroidis par une eau à température ambiante.
- L'**enceinte** permet de réaliser avec **une pompe à palettes** un vide primaire de l'ordre de  $9,8 \times 10^{-3}$  mbar pour dégazer les surfaces en présence. Après plusieurs purges du système, la fusion se déroule sous balayage d'argon à pression atmosphérique. Le balayage correspond à un débit de  $16 \text{ l min}^{-1}$ .
- Des dispositifs permettent de régler la pression (**manomètre** Bourdon et **jauge à vide** Pirani) et le flux d'argon (**rotamètre** à bille). Un **pyromètre** bichromatique placé en haut de colonne permet de contrôler la température du haut de l'échantillon selon la direction de contrôle schématisée sur la figure 2.2 (flèche noire).

### 2.2.1.2 Déroulement d'une expérience

Le déroulement d'une expérience suit toujours le même protocole :

- L'inoculant est ajouté dans un trou percé dans l'échantillon avant la fusion.
- La puissance fournie par le générateur est progressivement augmentée comme indiqué sur la figure 2.3. La température dans l'échantillon augmente grâce aux courants de Foucault induits à la surface de l'échantillon.

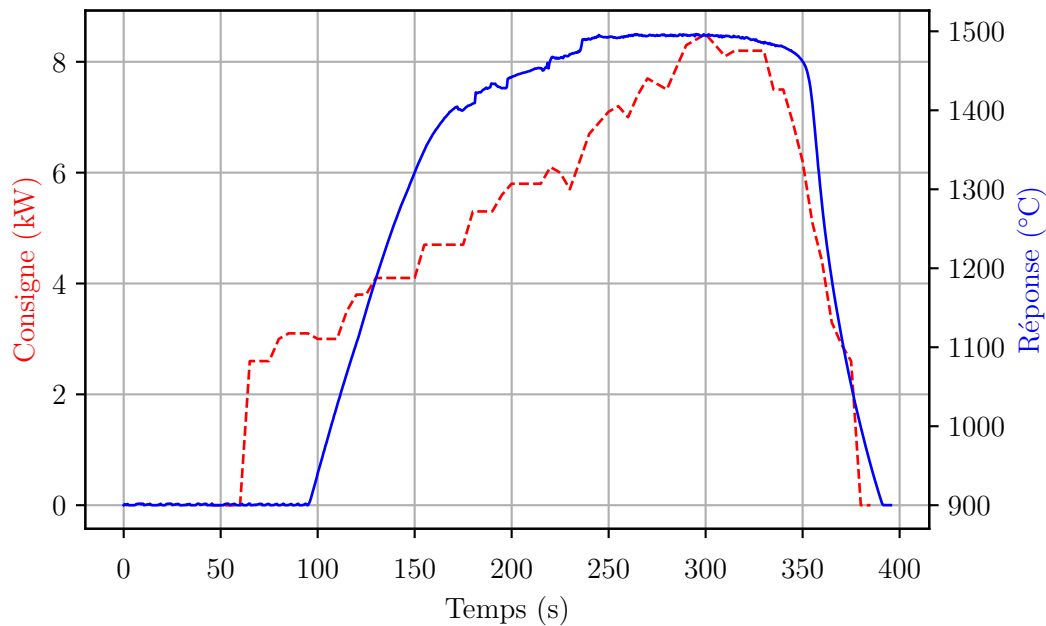


FIGURE 2.3 – Consigne en puissance et réponse en température lors d'un essai en sole froide. La consigne est en trait pointillé. Le pyromètre utilisé ne peut fournir des mesures qu'à partir de 900 °C.

- À partir d'une certaine puissance imposée, la température devient suffisante au sein de l'échantillon pour passer en phase liquide. À ce stade, l'échantillon est en semi-lévitiation à cause des forces de Lorentz. Le bas de l'échantillon est lui en contact avec le creuset et demeure solide pendant la totalité de l'expérience. Pour que l'échantillon soit en lévitation totale, le dispositif devrait inclure une seconde bobine conique.
- Quand le temps de maintien en phase liquide est atteint (1 min à partir du moment où la puissance maximale est atteinte), la puissance est progressivement diminuée.
- Lorsque les forces de Lorentz ne sont plus suffisantes pour repousser la partie liquide loin du creuset, la solidification commence latéralement. Il s'agit d'une solidification rapide très éloignée des conditions industrielles. Les valeurs typiques de gradients thermiques et de vitesses de refroidissement sont de  $10^3 - 10^4 \text{ K m}^{-1}$  et  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ °C s}^{-1}$ , (voir Annexe F).

Chacune des trois phases de l'expérience est directement observable sur le thermogramme de la figure 2.3. La phase de chauffe pendant laquelle la puissance augmente se déroule entre 60 et 300 s. L'apparition des premières gouttes de liquide entre 170 s et 230 s provoque des discontinuités en température. En effet, le pyromètre est sensible à la différence d'état de surface entre les phases liquide et solide.

Une étude de reproductibilité sur cinquante échantillons a montré que le paramètre critique pour obtenir des essais comparables en termes de structures de solidification est la vitesse de descente en puissance, [Picot, 2017].

### 2.2.1.3 Quantité d'ajout

Dans la littérature, aucune règle concernant la quantité d'ajout d'un inoculant exogène n'existe. Un calcul simple permet de proposer une estimation du seuil minimal d'inoculant exogène à ajouter pour agir significativement sur la taille de grains équiaxes. Pour cela, il suffit d'estimer le nombre de grains équiaxes,  $N_e$ , dans une expérience de sole froide avec le calcul ci-dessous :

$$N_e = 0,2V_{tot}/d_e^3 = 0,2\frac{8}{3}\pi \cdot (R_{ech}/d_e)^3 \quad (2.1)$$

avec :

- $d_e$ , taille de grains 3D. Elle est estimée comme le cube du diamètre de Feret des grains équiaxes 2D.
- $V_{tot}$ , volume d'un lingot de sole froide. La zone équiaxe a été estimée à 20 % du volume d'un bouton de sole froide assimilé à une sphère de rayon  $R_{ech} = 1$  cm.

Le nombre de grains équiaxes obtenu en sole froide est de l'ordre de  $1 \times 10^5$  grains. Avec les poudres disponibles, un ajout de 0,3 pds% totalise au moins  $1 \times 10^9$  particules. Cette quantité d'ajout représente donc un nombre de sites potentiels bien supérieur au nombre de grains équiaxes. Les quantités d'ajout en sole froide ont donc été fixées à 0,3 pds%.

Pour le cas des ajouts au cérium, la stratégie de calcul est différente. La priorité principale est en effet que les inclusions puissent se former. Pour estimer les quantités d'ajout intéressantes un modèle de calcul thermodynamique prenant en compte l'évolution de la concentration de l'acier pendant la solidification a été développé. Ce modèle est décrit plus en détail dans l'Annexe B. La conclusion principale de l'étude est que des ajouts supérieurs à 0,05 pds%Ce ne changeront pas l'état inclusionnaire final pour des aciers comportant 0,0008 pds%O et 0,008 pds%S. Comme le modèle prédit une évolution de la teneur en inclusions entre 0 et 0,05 pds%Ce, il a été décidé de tester des concentrations intermédiaires. De même, pour étudier l'effet du cérium dissous, des concentrations supérieures à 0,05 pds%Ce ont été testées. Ces considérations ne dépendent pas du format de lingot.

## 2.2.2 Four à induction VIM

### 2.2.2.1 Dispositif expérimental

Le second four est un four de coulée de marque ALD à induction sous vide (*Vacuum Induction Melting furnace*, VIM) schématisé sur la figure 2.4. Le four est composé des éléments suivants :

- Un **inducteur en cuivre** entourant un creuset en magnésie d’une capacité de 4l dans lequel la fusion du métal est réalisée. Le creuset possède un axe de rotation pour pouvoir couler le métal en chute dans la lingotière.
- Un **sas** permet de lâcher des ferroalliages et des poudres dans le bain liquide. Ce mode d’addition a été choisi pour inoculer le métal liquide sauf indication contraire. Ce sas permet aussi de plonger un thermocouple dans le métal liquide pour connaître la température du bain avant coulée.
- L’**enceinte du four** permet de réaliser un vide et d’imposer une pression d’argon.
- Une **lingotière** dans laquelle des sacs d’inoculant peuvent être suspendus si besoin.

La lingotière couramment utilisée pour ce four est une lingotière de section carrée en fer masselottée en composite. Avec ces lingotières, les lingots obtenus pèsent environ 20 kg et mesurent 10 cm × 10 cm × 20 cm. Le type de structure de solidification obtenue avec ce type de lingotière est trop complexe car la transition colonnaire-équiaxe (TCE) est tridimensionnelle. Pour rendre la structure de solidification unidirectionnelle, une lingotière modifiée et schématisée en figure 2.5 a été mise en place :

- Les parois de la lingotière ont été isolées par l’intérieur avec du composite fibreux utilisé pour masselotter les lingotières industrielles produit par DAUSSAN. Sa formule chimique est 83 pds%SiO<sub>2</sub> – 2 pds%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 pds%CaO tandis que sa densité et sa conductivité thermique à 1000 °C sont respectivement 600 kg m<sup>-3</sup> et 0,6 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. La somme des compositions données ne vaut pas 100 % car le reste du matériau isolant est constitué de liants. Un maintien isotherme à 250 °C pendant 1 h sous argon et sous air a montré que la perte de masse est de 11 %.
- Le socle de la lingotière est usiné en une pièce d’un seul tenant en acier XC48. L’utilité de ce socle est d’extraire le plus possible de chaleur par le pied du lingot.
- Le masselottage a été laissé à l’identique : il s’agit d’un matériau composite de formule chimique 44 %SiO<sub>2</sub> – 42 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5 %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.2.2 Déroulement de l’expérience

Le métal à fondre est disposé en plusieurs morceaux dans le creuset de fusion. Une fois qu’un vide primaire ( $P = 1 \times 10^{-2}$  mbar) est atteint, une pression partielle de 400 mbar d’argon est imposée. La chauffe peut alors commencer et consiste – comme pour la sole froide – en l’augmentation progressive de la puissance maximale envoyée dans l’inducteur. Une fois que

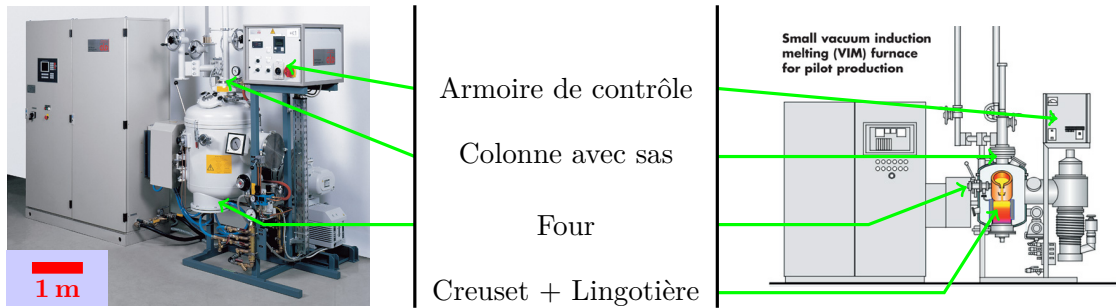


FIGURE 2.4 – Dispositif expérimental du four de coulée à induction sous vide (photographie et schéma pris de [www.ald-vt.com](http://www.ald-vt.com))

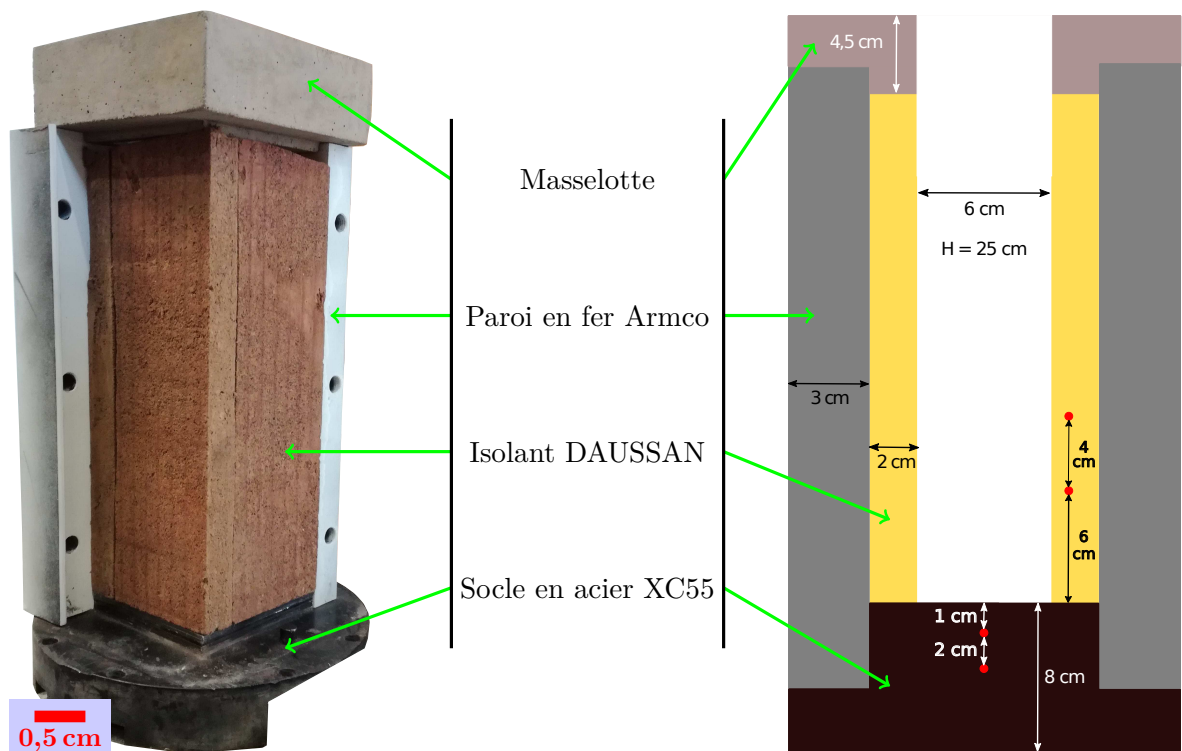


FIGURE 2.5 – Lingotière modifiée pour les essais VIM. Sur la photo, deux des parois en fer ont été démontées pour laisser apparaître l'isolant ajouté dans la lingotière. Les positions des thermocouples sont indiquées par des disques rouges.

la surchauffe désirée est atteinte, le four est basculé à la main pour réaliser une coulée en chute dans la lingotière. La température de coulée pour une nuance 42CrMo4 est de l'ordre de  $1560\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ .

L'ensemble des expériences a été instrumenté à l'aide de thermocouples de type N. La position des thermocouples est représentée par les disques rouges sur la figure 2.5. Un exemple de thermogramme obtenu est donné sur la figure 2.6.

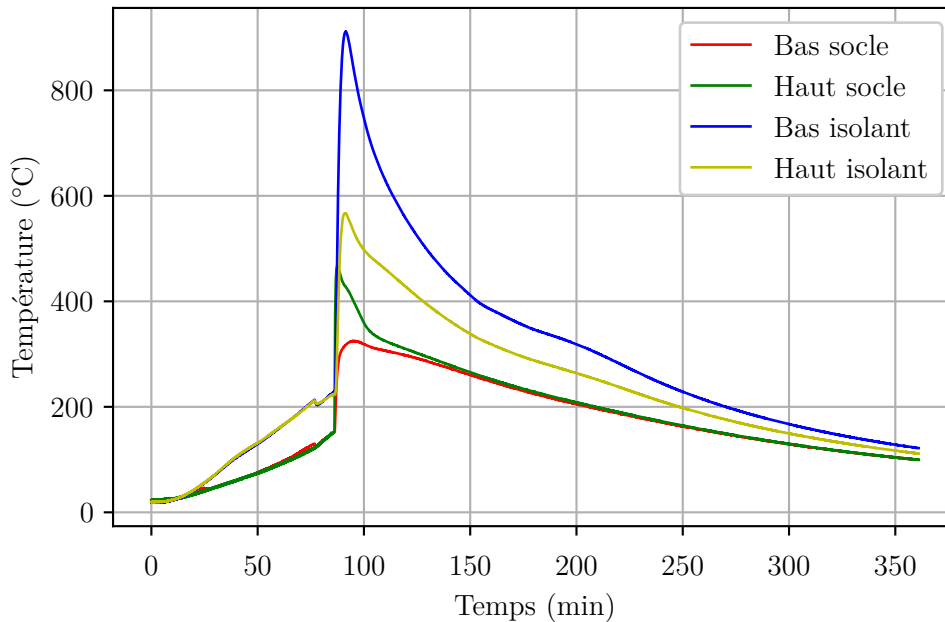


FIGURE 2.6 – Exemples de températures mesurées lors d'une expérience VIM

Du début de l'acquisition à 85 min, la montée en température des thermocouples correspond à l'augmentation de la température dans le four suite à la fusion du métal dans le creuset. Les températures juste avant la coulée ( $t = 84\text{ min}$ ) sont  $150\text{ °C}$  et  $240\text{ °C}$  dans le socle et l'isolant respectivement. À 85 min, le métal liquide est coulé dans le creuset d'où une augmentation brusque de la température dans les composants de la lingotière.

## 2.2.3 Coulée industrielle

### 2.2.3.1 Généralités

Le dernier format de lingot étudié est le format industriel. L'usine Ascométal de Fos-sur-Mer coule des lingots coniques à section carrée de 6,2 t. Les lingots sont coulés en source par plaque de quatre ou huit et sont masselottés avec le composite utilisé pour l'isolation de la lingotière dans l'expérience VIM. Deux lingots ont été choisis sur la même plaque pour être dans des conditions thermiques similaires : un lingot référence et un lingot inoculé.

La température de la poche en fin de dégazage sous vide RH (avant déplacement de la poche sur le lieu de la coulée) est de  $1565\text{ °C}$ . La température de la paroi externe de la lingotière a été



contrôlée par caméra thermique ThermoCAM (1 image/min). Un exemple d'image obtenue est présenté sur la figure 2.7.

### 2.2.3.2 Méthode d'addition

Comme une même poche de métal liquide (100t) est utilisée pour remplir plusieurs plaques de 6 à 8 lingots de 6,2t, il est inenvisageable pour des raisons de coût d'introduire l'inoculant en poche. La voie d'inoculation choisie est donc l'inoculation en lingotière pour permettre la réalisation d'un unique lingot inoculé.

Une coulée d'essai en nuance 42CrMo4 a été réalisée pour valider un protocole d'inoculation en lingotière. L'inoculant (5 kg) a été suspendu dans des sacs en papier comme illustré sur les figures 2.8a et 2.8b. La hauteur de suspension a été choisie identique à celle des sacs de coussin ( $\simeq 20$  cm du fond). Le coussin a été ajouté manuellement après deux minutes de remplissage (débit moyen de  $17,4 \text{ t min}^{-1}$  sur la première mère de coulée).

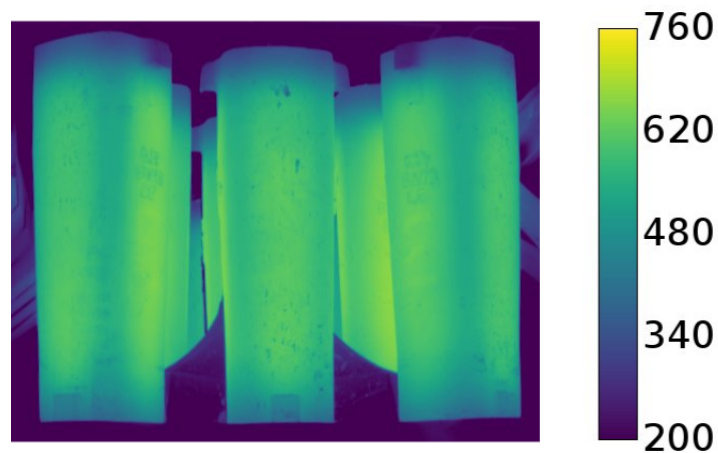
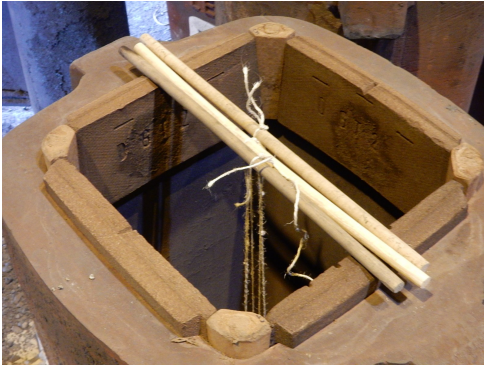


FIGURE 2.7 – Acquisition thermique à  $t = 50$  min sur des lingotières pendant la coulée inoculée 6,2t de 34Cr4 avec échelle en °C. Le lingot référence est celui à gauche de l'image, tandis que, le lingot inoculé est à droite. La hauteur des lingotières est de 276 cm.

Le haut de la lingotière a été filmé à l'aide d'une caméra thermique ThermoCAM (1 image/s) et d'une webcam équipée d'un filtre adapté au rayonnement thermique à haute température. Pour ce cas, l'échelle de couleur est volontairement absente car aucune étude spécifique de l'émissivité de la surface libre du liquide n'a été menée. Les images obtenues sont présentées sur la figure 2.8.

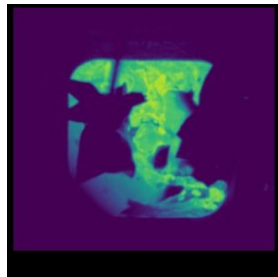
Le lingot commence à se remplir puis les deux sacs s'ouvrent 15 s puis 21 s après le début du remplissage. Avant l'ajout du coussin, figure 2.8f, le liquide présente de nombreuses hétérogénéités. Des îlots de poudre non dissoute sont visibles et pourraient indiquer que la quantité par sac est trop importante pour être entièrement dissoute. La suspension de sacs plus légers à des hauteurs différentes pourrait permettre de régler le problème.



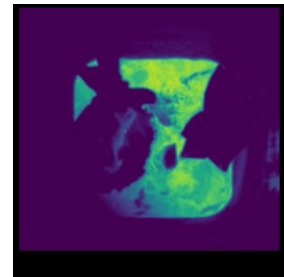
(a) Vue de dessus d'une lingotière 6,2t avec les manches de suspension



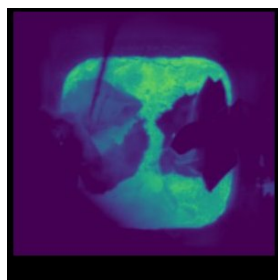
(b) Même lingotière que 2.8a avec sac d'inoculants suspendus



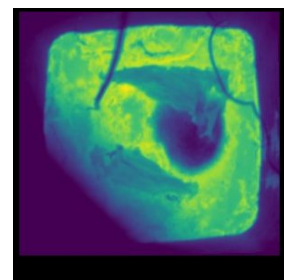
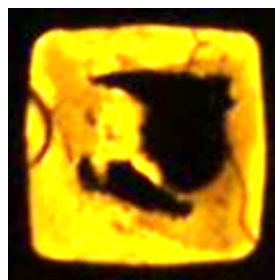
(c)  $t = 12$  s : Sac fermés



(d)  $t = 15$  s : Sac gauche ouvert



(e)  $t = 21$  s : Sac droit ouvert



(f)  $t = 108$  s : État avant ajout du coussin

FIGURE 2.8 – Validation du protocole d'ajout en lingotière 6,2t avec acquisitions webcam et caméra thermique sur une coulée 42CrMo4. La largeur d'une lingotière est d'environ 63 cm.

## 2.3 Techniques de caractérisation

La caractérisation d'un lingot d'acier requiert un savoir-faire particulier qui varie en fonction de la taille, du poids et de la nuance du lingot initial. Les différentes échelles à caractériser – de la distance entre bras secondaires à la transition colonnaire/équiaxe – nécessitent parfois l'emploi de plusieurs techniques de caractérisation. Comme les tailles de ces structures dépendent fortement de celle du lingot, les techniques de caractérisation appropriées peuvent varier d'un lingot à l'autre.

### 2.3.1 Métallographie classique

#### 2.3.1.1 Remarques sur la révélation des structures de solidification

Certaines attaques comme l'attaque Nital permettent uniquement de révéler les phases qui existent à température ambiante. Les phases primaires des aciers – austénite  $\gamma$  et ferrite  $\delta$  – ne sont stables qu'aux hautes températures. Quand la température diminue, ces phases primaires subissent une série de transformations de phase à l'état solide pour donner naissance aux structures cristallines stables à température ambiante. Les attaques révélant la structure de solidification mettent en évidence les zones ségréguées. Le contraste obtenu est donc de nature chimique. Les attaques de type Nital fournissent des micrographies avec un contraste cristallographique. Il en va de même pour la caractérisation par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) qui permet de cartographier les orientations cristallines.

De plus, pour le cas des aciers hypo-péritectiques, le lien entre la microségrégation (trace de la solidification) et le joint des anciens grains austénitiques n'est pas toujours évident. Ainsi, l'étude de [Guo et Suito, 1999] a montré qu'il n'y avait pas de correspondance dans le cas d'un échantillon d'acier Fe – 0,2 pds%C – 0,02 pds%P coulé dans des conditions de laboratoire. De nombreuses autres études ont confirmé que les joints de grains austénitiques pouvaient traverser les dendrites, e.g. [Maruyama *et al.*, 1999, Kluken *et al.*, 1990, Kudoh *et al.*, 2008, Tenaglia *et al.*, 2017].

Les techniques d'investigation de la microstructure et de déduction indirecte de la structure primaire à partir des joints des grains austénitiques ont donc été délaissées au profit des techniques permettant d'étudier directement la structure de solidification.

#### 2.3.1.2 Attaques macroscopiques [Vander Voort, 1984]

Le but de la macroattaque est de pouvoir caractériser les structures à l'échelle macroscopique. Les informations obtenues sont les pourcentages de zone équiaxe et colonnaire, la taille et l'orientation des mésoségrégations et pour certaines nuances la taille de grains. Ce type d'attaque nécessite d'avoir des plaques préalablement rectifiées ( $< 0,1$  Ra).

La macroattaque à l'acide chlorhydrique à chaud ( $T=70$  °C) permet de révéler la macrostructure de solidification. Le réactif d'attaque est une solution aqueuse composée de 30 % d'acide chlorhydrique. Ce réactif est facile à fabriquer et facile à utiliser car le pourcentage d'acide reste

stable durant l'attaque. Le protocole d'attaque consiste à plonger l'échantillon dans un bain chauffé autour de 70 °C pendant 40 min. La figure 2.9 est un exemple de rendu de cette attaque.

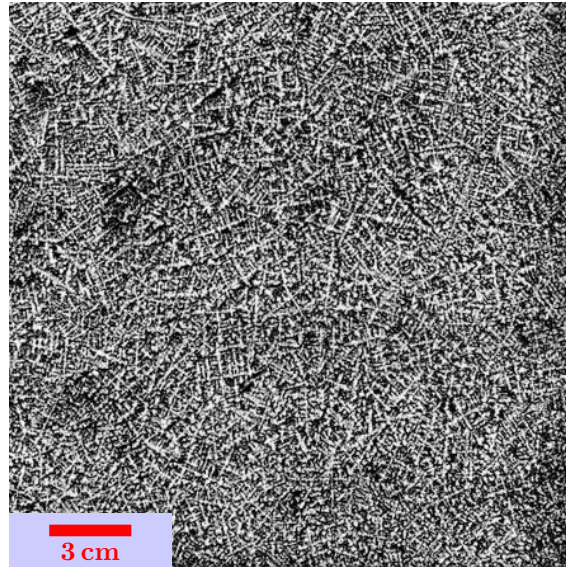


FIGURE 2.9 – Macroattaque HCl d'une plaque d'une tranche centrale de lingot de 6,2 t d'une nuance 100Cr6. Cette plaque est uniquement composée de grains équiaxes.

### 2.3.1.3 Attaques microscopiques

Pour caractériser finement les structures à l'échelle du grain et du bras secondaire, il faut recourir à des attaques microscopiques. Pour cela, le protocole suivant peut être utilisé : [Mazet, 1995]

- Découpe de l'échantillon aux dimensions souhaitées
- Polissage de l'échantillon sur des papiers en carbure de silice jusqu'à un papier 4000 (taille de grains maximum des SiC de 5  $\mu\text{m}$ )
- Polissage miroir de la face à étudier avec une solution diamantée de 3  $\mu\text{m}$
- Attaque de l'échantillon dans un bain acide Béchet-Beaujard chaud ( $\simeq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pour une durée variant de quelques secondes (acier 100Cr6) à deux minutes (acier 42CrMo4)

Le Béchet-Beaujard est une solution d'acide picrique sursaturée et additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'un surfactant (savon de la marque Teepol).

### 2.3.2 Microscopie optique

Les macrographies ont été réalisées à l'aide d'un scanner haute résolution Expression 12000XL de la marque EPSON.

Les micrographies des structures de solidification ont été réalisées avec un microscope ZEISS Axioplan 2 couplé à une caméra Axiocam MRc5 et au logiciel Axiovision. Le microscope est équipé d'une platine automatisée qui permet la prise d'images mosaïques.

### 2.3.3 Microscopie électronique

Les caractérisations inclusionnaires ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG) Quanta 600 de la marque FEI. La tension d'accélération est toujours réglée à 20 kV et la distance de travail à 11 mm. Le mode d'imagerie utilisé est le mode électrons rétrodiffusés. Les compositions chimiques des inclusions ont été déterminées à l'aide d'un détecteur EDX SDD Bruker et du logiciel Esprit. Les effets de matrice sont corrigés avec la méthode ZAF (numéro atomique, absorption et fluorescence).

Pour l'obtention des populations inclusionnaires, un logiciel – METIS, [Hénault, 2006] – pilotant le MEB et le détecteur EDX a été utilisé. Les temps d'acquisition sont de l'ordre de la quinzaine d'heure. Le logiciel pilote la platine du MEB pour prendre une image à faible grossissement (x400). Pour identifier la position des inclusions par seuillage, le logiciel réalise ensuite une image à fort grossissement (x1600) centrée sur chaque inclusion ainsi qu'une analyse chimique.

Une microsonde de Castaing (CAMECA SX50 équipée de trois détecteurs) a permis la caractérisation de la microségrégation. Cette technique permet d'atteindre une résolution de l'ordre de la dizaine d'eV. Les effets de matrice sont cette fois corrigés avec la méthode PAP qui inclut la méthode ZAF mais prend aussi en compte la distribution de l'émission X en profondeur.

Pour caractériser la microségrégation, une grille de points (15×15 avec un espacement de 100 µm) a été utilisée. Les dimensions ont été soigneusement choisies en fonction des dimensions caractéristiques de la structure dendritique d'après les recommandations de [Zollinger et Daloz, 2011]. Un classement des points par teneur en chrome croissante a ensuite été appliqué et des fractions solides entre 0 et 1 ont été attribuées aux points classés, [Zollinger et Daloz, 2011]. Une telle méthode permet d'obtenir une image représentative de la microségrégation au cours de la solidification.

L'intensité de la microségrégation,  $I_X$ , pour l'élément chimique  $X \in [\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Si}, \text{Mo}]$  est ensuite définie comme :

$$I_X = \frac{\text{pds}\%X(f_s = 0,80) - \text{pds}\%X(f_s = 0,05)}{\langle \text{pds}\%X \rangle} \quad (2.2)$$

avec :

- $\text{pds}\%X$ , fraction massique de l'élément X
- $\langle \text{pds}\%X \rangle$ , fraction massique moyenne de l'élément X
- $f_s$ , fraction de solide

Des valeurs limites de fraction solide (5 % et 80 %) ont été choisies pour s'affranchir du bruit présent aux faibles et fortes fractions solides. Au besoin, un score de microségrégation global, MIS, peut être obtenu en multipliant tous les indices entre eux :

$$\text{MIS} = \prod_X I_X \quad (2.3)$$



# Chapitre 3 : Mesures adaptées au cas des structures dendritiques équiaxes

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Méthodes de caractérisation 2D</b> . . . . .	<b>56</b>
3.1.1	Méthode manuelle par détournage . . . . .	56
3.1.2	Méthode automatisée par intercepts . . . . .	59
<b>3.2</b>	<b>Appréhension du passage 2D/3D</b> . . . . .	<b>64</b>
3.2.1	Coupes de structures numériques . . . . .	64
3.2.2	Application aux structures équiaxes . . . . .	64
3.2.3	Application aux arrangements colonnaires . . . . .	68
<b>3.3</b>	<b>Méthode de caractérisation 3D</b> . . . . .	<b>71</b>
3.3.1	Protocole de coupes sériées et technique de reconstruction 3D . . . . .	71
3.3.2	Résultats 3D sur la taille, la forme et l'orientation des grains . . . . .	75
3.3.3	Discussion . . . . .	79
<b>3.4</b>	<b>Bilan</b> . . . . .	<b>81</b>

---

La mesure des tailles caractéristiques de la structure de solidification est un enjeu industriel important. La quantification des effets de l'inoculation – ou de tout autre action sur le procédé de coulée – passe par une mesure de ces dimensions. Les effets en termes de tailles de grains, d'espacements interdendritiques ou encore de longueurs de zone colonnaire doivent donc être caractérisés de manière robuste et fiable. La validation des modèles et la compréhension du lien taille de grains de solidification/macroségrégation passe aussi par l'obtention de données utilisables. Pour cela, des protocoles de mesures doivent être définis, validés et mis à l'épreuve. Ils seront décrits en allant du plus simple, la mesure 2D manuelle vers le plus complexe, la mesure 3D.

## 3.1 Méthodes de caractérisation 2D

### 3.1.1 Méthode manuelle par détournage

#### 3.1.1.1 Principe

Le logiciel libre FIJI (FIJI Is Just ImageJ, [Schindelin *et al.*, 2012]) est utilisé pour toutes les étapes de traitement, du chargement des images au stockage de l'information mesurée. Après un pré-traitement composé d'une conversion en 8 bit-gris suivi d'une égalisation de l'histogramme (CLAHE, [Zuiderveld, 1994]), la mesure manuelle peut commencer. Il s'agit ici de détourner manuellement chacun des grains.

Le point difficile de la méthode est l'identification de chacun des grains par rapport à ses voisins. Pour cela, il faut au préalable repérer les bras dendritiques primaires puis en déduire le contour externe de chacun des grains à l'aide des bras secondaires. En effet, pour des grains fortement dendritiques, les motifs périodiques formés par la coupe des bras secondaires 3D par un plan doit aider à effectuer le détournage. Un exemple d'image post-traitée est donné en figure 3.1a.

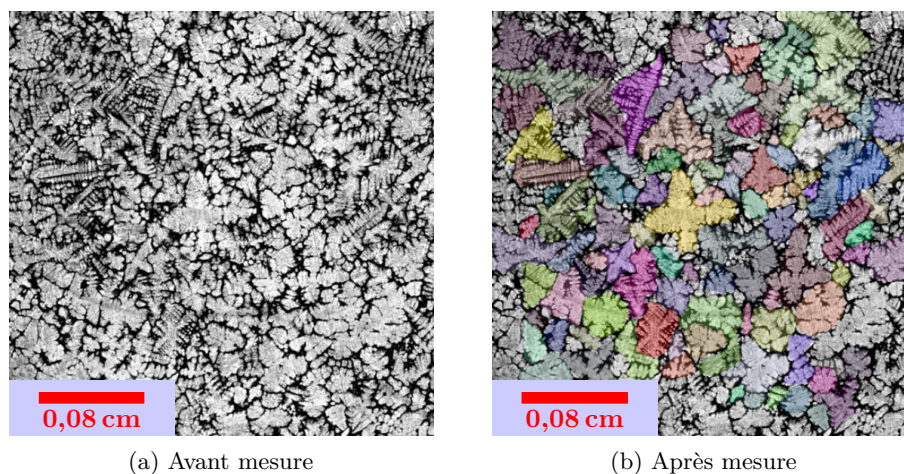


FIGURE 3.1 – Mesure de taille de grains de la zone équiaxe d'un échantillon de 42CrMo4 par détournage manuel. Chacun des grains mesurés sur l'image 3.1b possède une couleur propre.



Une routine utilisateur – fournie en Annexe C – permet ensuite de stocker l'information de chaque grain. Une image en fausse couleur résumant l'ensemble de la mesure est aussi sauvegardée. Un exemple de mesure est présenté sur la figure 3.1b.

### 3.1.1.2 Grandeurs exploitables

La caractérisation d'un grain équiaxe passe par la quantification de sa taille, de sa forme et de sa morphologie. Pour la définition de la taille des grains équiaxes, un choix a du être fait entre le périmètre, l'aire et le diamètre de Feret. Le périmètre étant trop sensible aux erreurs faites lors du détourage, le choix doit se porter sur l'aire ou sur le diamètre de Feret. D'un point de vue pratique, le diamètre de Feret est beaucoup plus simple à manipuler que l'aire car son unité de distance le rend plus facile à appréhender dans le cadre du système d'unité internationale.

Le diamètre de Feret est ici défini comme la distance maximale entre deux points appartenant au contour de la surface étudiée. Dans la suite du propos et sauf mention contraire, le terme "diamètre de Feret" pourra être confondu avec les expressions "taille de grains", "Feret" et "Feret principal". Un exemple de Feret pour quatre grains est présenté dans la figure 3.2.

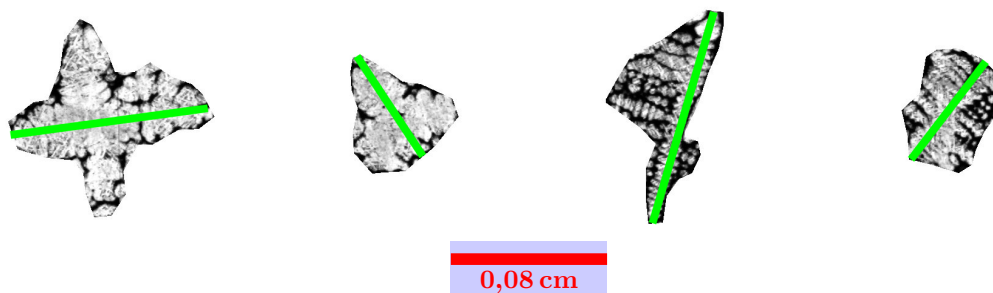


FIGURE 3.2 – Exemples de diamètres de Feret (en trait vert) pour des grains de la figure 3.1

Après avoir posé la définition de la taille de grains, un paramètre caractéristique de la forme des grains vient facilement : le facteur d'allongement (aussi appelé facteur de forme, facteur d'aspect ou facteur d'élongation). Le calcul de ce dernier consiste à trouver le plus grand segment perpendiculaire au Feret reliant deux points du contour de la surface. La distance de ce segment sera appelée diamètre de Feret secondaire. Le facteur de forme est ensuite défini comme le rapport entre ce Feret secondaire et le Feret principal. Une autre manière d'appréhender ce facteur de forme est de l'assimiler au rapport entre la largeur et la longueur de la boîte d'encombrement minimal, i.e. la plus petite boîte contenant la surface. Pour le cas du disque et de l'ellipse, le facteur d'allongement vaut respectivement 1 et le rapport entre petit et grand axe, toujours inférieur ou égal à 1.

Enfin, un nouvel indicateur a aussi été introduit pour décrire la morphologie des grains dendritiques : la fraction intragranulaire (ou fraction interne). Elle est définie comme la fraction surfacique de solide faiblement riche en soluté par grain. Cet indicateur découle naturellement du processus d'attaque métallographique qui met différemment en évidence les cœurs de dendrites et le dernier solide à se former. De manière concrète, un simple seuillage permet facilement de

séparer ces solides. L'étape de seuillage classiquement appliqué en analyse d'image correspond mathématiquement à un filtre passe-haut appliqué sur les valeurs de gris de l'image. Dans ce travail, un seuillage de type Otsu (séparation des pixels de l'image en deux classes (noir et blanc) minimisant la variance inter-classe, [Otsu, 1979]) a été réalisé. La bonne réussite de l'attaque chimique est un pré-requis pour l'application de ce type de méthode de seuillage.

Une structure dendritique possédant des bras secondaire aura une répartition différente de son solide fortement concentré, i.e. entre les bras secondaires, par rapport à une structure globulaire où la majeure partie du soluté sera repoussée en périphérie. Autrement dit, plus la fraction intragranulaire sera proche de l'unité, plus le grain sera globulaire, tandis qu'à l'inverse, des fractions intragranulaires faibles indiqueront une structure dendritique. Un exemple schématique pour des grains de la figure 3.1 est présenté sur la figure 3.3.

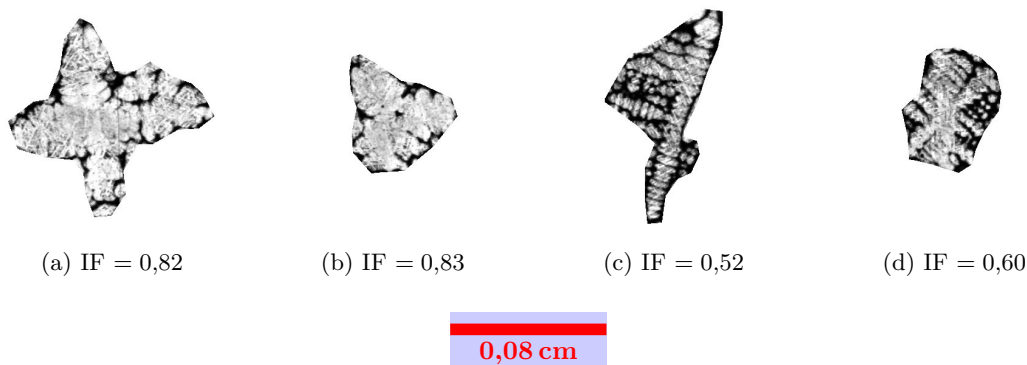


FIGURE 3.3 – Exemples de fractions intragranulaires (IF) pour les grains de la figure 3.1

Pour ces cas, le contour a été tracé manuellement et la fraction intragranulaire est directement définie comme le pourcentage de phase noire. Les grains des figures 3.3a et 3.3b sont de nature globulaire et possèdent des fractions intragranulaires élevées à l'inverse des grains plus dendritiques avec de nombreux bras secondaires des figures 3.3c et 3.3d. L'indicateur proposé permet donc de mettre en évidence des hétérogénéités de répartition de la microségrégation.

### 3.1.1.3 Sensibilité des paramètres choisis

La technique manuelle telle que définie précédemment reste subjective. Le tracé des contours des grains est entièrement dépendant de l'utilisateur réalisant la mesure, de sa connaissance des structures dendritiques et de la qualité de l'attaque chimique. Ce point est inhérent à la définition même de la technique. Néanmoins, certaines règles peuvent être établies pour s'assurer que les mesures de différents échantillons soient réalisées dans les mêmes conditions et donc comparables. Ainsi, elles doivent être faites dans un laps de temps aussi court que possible par le même utilisateur. De plus, il faut au préalable s'assurer que la qualité de l'attaque est suffisante. Sans cette condition, le contour des différents grains est très difficile à détecter.

Concernant les paramètres choisis, la précision reste liée au contour tracé. Toute erreur à ce niveau modifie la valeur unitaire d'une mesure en termes de taille de grains, de facteur

d'allongement et de fraction intragranulaire. Une série de onze coulées a été réalisée dans des conditions similaires par [Picot, 2017]. Pour quantifier la reproductibilité de la mesure manuelle, une population d'environ 2000 grains pris dans les zones équiaxes des références a été considérée. Pour le calcul de la valeur moyenne, il a été montré qu'une population de 250 grains permet d'obtenir une moyenne qui ne variera pas de plus de 8 % pour l'ajout d'une 251<sup>ème</sup> mesure. Une population de 2000 grains permet de faire tomber cette variation à 4 %. Une population de 250 grains semble être un bon compromis entre précision et rapidité de la mesure. La même étude montre que le facteur d'allongement est stable à  $\pm 4\%$  pour 250 grains.

Concernant la fraction intragranulaire, le paramètre critique est le seuillage. Une fois encore, la qualité de l'attaque est primordiale et un contrôle visuel doit être réalisé. Il en est de même pour la validation de la réussite du seuillage.

### 3.1.2 Méthode automatisée par intercepts

#### 3.1.2.1 Principe

La technique des intercepts a été mise en place d'une manière similaire aux publications qui peuvent être trouvées dans la littérature, e.g. [Monroe *et al.*, 2017, ASTM, 2013, Wang *et al.*, 2013]. Le code est écrit en *Python* à l'aide de la bibliothèque *scikit-image* développée par [Van der Walt *et al.*, 2014]. La première étape de cette technique est le seuillage de l'image microstructurale, soit le passage d'une image en 8 bit gris (figure 3.4a) à une image binaire (figure 3.4b). Cette étape est réalisée via l'utilisation d'un seuillage adaptatif qui permet de s'affranchir des macro-défauts de luminosité présents à l'échelle de la micrographie, [Gonzalez et Woods, 2002]. Le liquide restant en fin de solidification et fortement riche en soluté est ici coloré en noir.

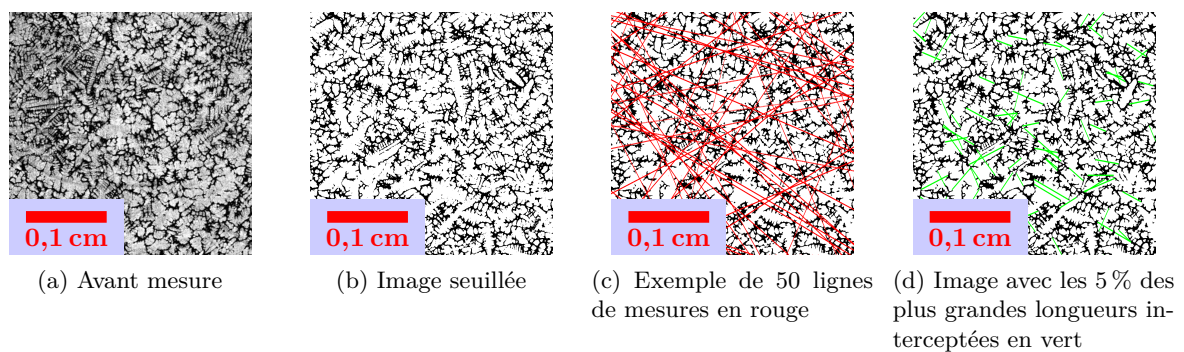


FIGURE 3.4 – Présentation de la technique des intercepts avec les différentes étapes de traitement

Dans un second temps, des lignes placées et orientées de manière aléatoire sont générées sur la structure (figure 3.4c). À chaque fois qu'une traverse une interface, la distance entre les points d'entrée et de sortie est repérée et stockée. La distance moyenne après mesure par intercepts est une distance caractéristique de la structure, [Monroe *et al.*, 2017] : pour des structures dendritiques, les tailles interceptées moyennes par les dendrites (en blanc) sont de l'ordre de

grandeur de l'espace entre bras secondaires. Dans la suite du document, la finesse d'une structure fera référence à la capacité d'une structure à produire un nombre important de faibles longueurs interceptées. La figure 3.4 présente un exemple de réseau de lignes de mesure (en rouge) avec les 5% des plus grandes longueurs interceptées par les dendrites (en vert).

### 3.1.2.2 Grandeurs exploitables

En sortie d'une caractérisation par intercepts, une distribution de longueurs interceptées est disponible. Les paramètres pour différencier deux images caractérisées par cette technique et les distributions obtenues sont nombreux : valeur moyenne, médiane, premier quartile de la distribution, dernier quartile, longueur maximale...

Une étude sur l'image de la figure 3.1a a été menée en termes de nombre de lignes interceptées utilisées. Le nombre de lignes de mesure est graduellement augmenté d'une ligne entre 1 et 250 lignes, puis, de 50 lignes, entre 250 et 1000 lignes.

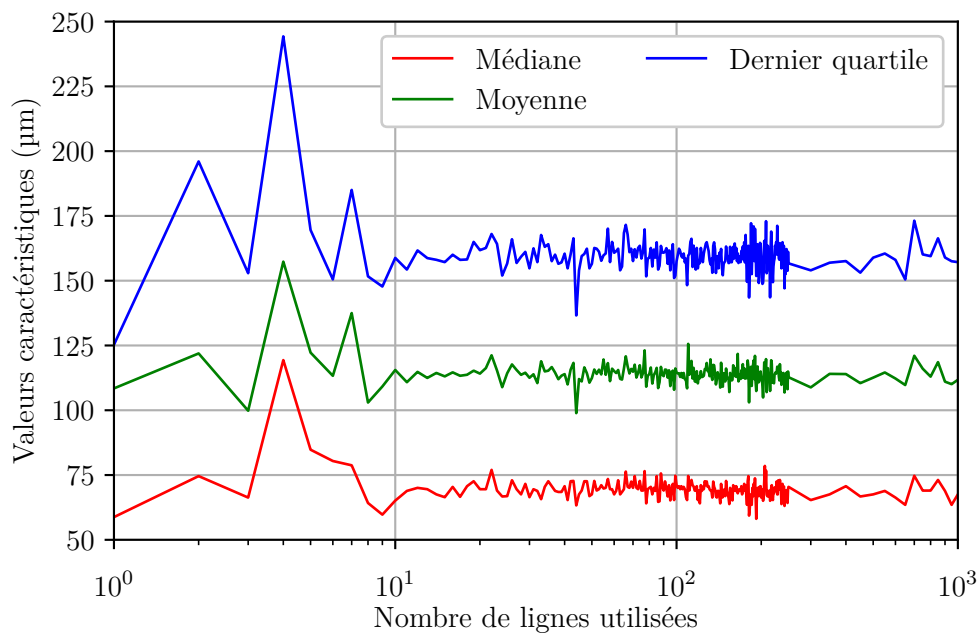


FIGURE 3.5 – Influence du nombre de lignes sur la longueur moyenne interceptée

La figure 3.5 montre que les différents paramètres statistiques de la distribution de longueurs interceptées dépendent faiblement du nombre de lignes utilisées (pour cette dimension d'image). Seules les 10 premières lignes de mesure sont bruitées. À partir de 200 lignes, l'ajout de lignes de mesure ne fait pas varier la moyenne de plus de 25 µm. De la même manière, à nombre de ligne constant (200 lignes), la même mesure réalisée plusieurs fois avec des placements de lignes différents fournit toujours une valeur moyenne contenue dans un intervalle à  $\pm 12,5$  µm. Dans la suite du propos, la valeur moyenne a été choisie pour comparer les distributions de longueurs interceptées entre elles.

### 3.1.2.3 Sensibilité de la technique des intercepts

Une étude 2D sur des structures numériques a été menée avec le cahier des charges suivant :

- Objets monodispersés avec des diamètres de Feret valant 20 pixels
- Pas de recouvrement entre les objets
- Densité surfacique d'objets constante :  $N_s \simeq 1 \times 10^{-3} \text{ pixel}^{-2}$
- Orientation des objets aléatoire

L'objectif direct est de comprendre l'influence de la géométrie sur les intercepts. Les types de géométries étudiées (voir figure 3.6) sont : disque, croix, ellipse 2:1, globule et croix avec bras secondaires. Les dimensions permettant de définir les géométries différentes du disque (petit axe de l'ellipse, largeur de branche, largeur de bras secondaires...) ont été choisies arbitrairement. Des exemples de microstructures numériques obtenues sont donnés en figure 3.6f et 3.6g pour le cas des croix et des croix avec bras secondaires.

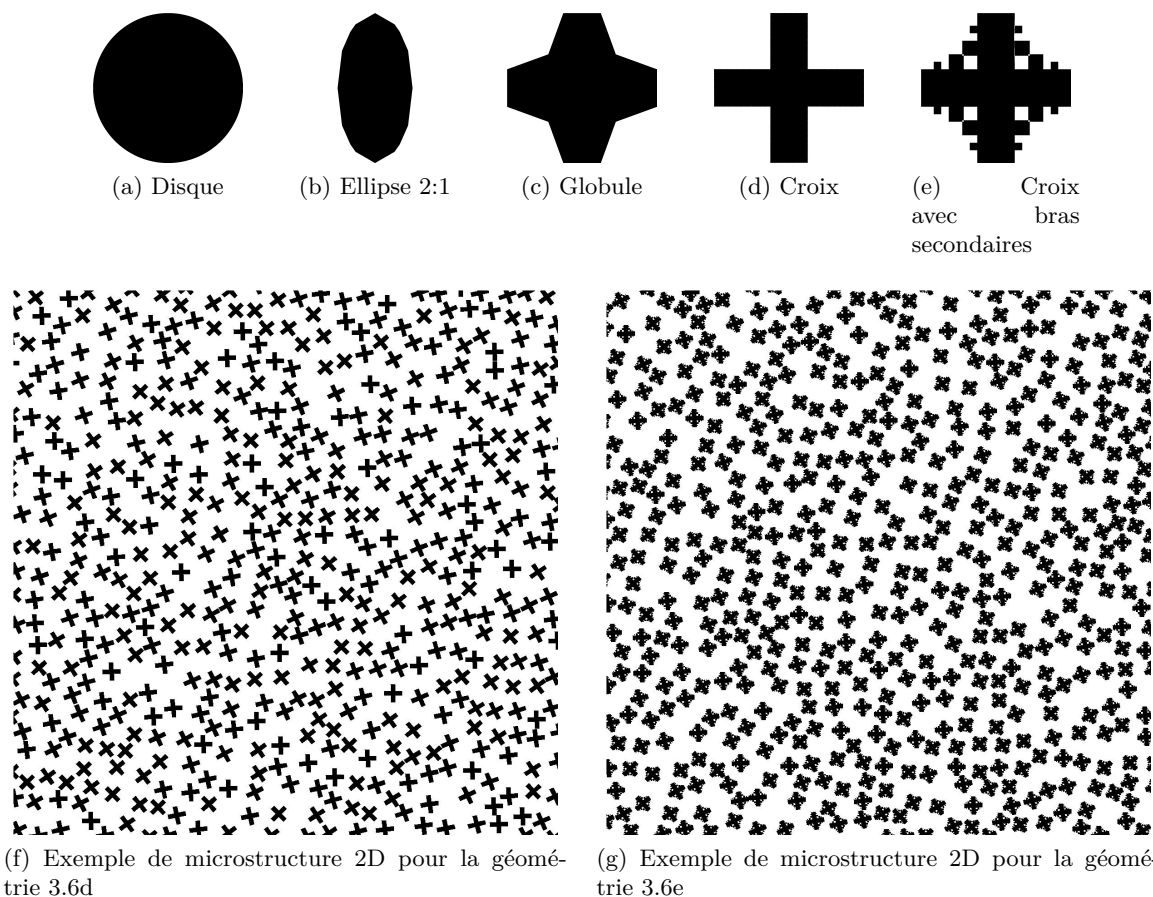


FIGURE 3.6 – Géométries numériques et exemple de microstructures utilisées pour l'étude de la sensibilité des intercepts à différents paramètres (taille, forme, nombre...)

Les différentes distributions obtenues après intercepts sont données en figure 3.7. Le choix d'une représentation en fonction de répartition plutôt qu'en histogramme est fait pour empêcher

le choix d'une largeur de bande subjective. Cette subjectivité ne se retrouve pas dans le tracé d'une fonction de répartition et peut permettre d'éviter des interprétations erronées.

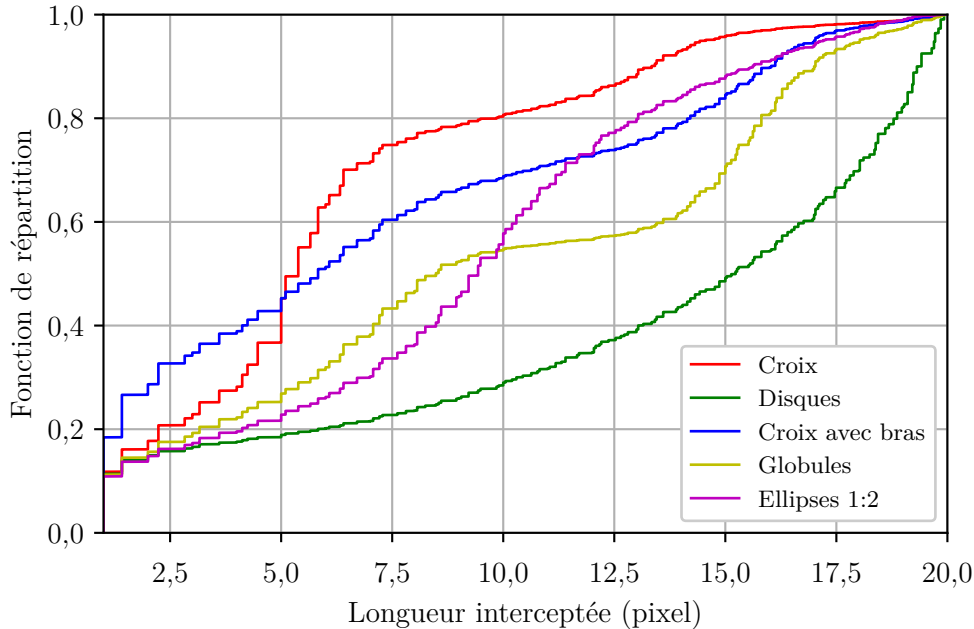


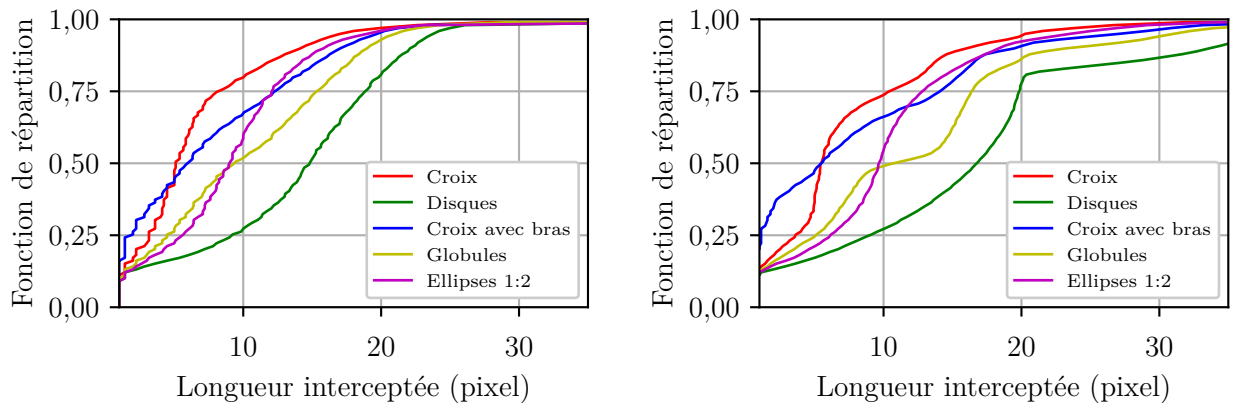
FIGURE 3.7 – Influence de la géométrie sur les fonctions de répartition des longueurs interceptées sur des microstructures numériques 2D

De manière triviale, les géométries ne se comportent pas toutes de la même manière vis-à-vis de la technique des intercepts. La fonction de répartition des longueurs interceptées pour le cas des disques ne présente pas de rupture brusque de pente. L'augmentation est progressive et indique que la probabilité d'intercepter de grandes longueurs est plus importante. Ce fait est directement confirmé dans la littérature, e.g. [Pomeau, 1983, Jagnow *et al.*, 2004].

Le passage à une géométrie asymétrique comme la surface elliptique rompt cette augmentation graduelle. Une certaine gamme de longueurs comprises entre 7,5 et 12,5 pixels, combinaison linéaire des grand et petit axes de l'ellipse, devient plus probable que le reste des longueurs. Inversement, pour une géométrie non convexe comme les globules, cette même gamme de longueurs devient interdite car ces distances n'existent pas au sein de la géométrie. Le passage à une géométrie fortement non convexe, c'est-à-dire de très faible surface par rapport à la plus petite enveloppe convexe pouvant la contenir, fait apparaître des plages de longueurs plus probables. Pour les croix, ces plages sont [5; 7,5] pixels et [12,5; 15] pixels et correspondent respectivement à la largeur et à la longueur des branches de la croix. Enfin, l'ajout de petits détails à ces croix, i.e., les bras secondaires, lisse la fonction de distribution vers les petites tailles et provoque une situation intermédiaire à celle des géométries globule et croix.

Pour des objets monodispersés et dans des conditions spécifiques, la technique des intercepts permet donc d'identifier des géométries différentes et leurs distances caractéristiques associées. Pour le cas expérimental, les hypothèses choisies ne sont pas représentatives. Comme les micro-

structures 2D sont obtenues à partir d'objets 3D coupés, les surfaces à étudier ne seront pas monodispersées. De plus, la difficulté de mettre en évidence des ségrégations à l'échelle de la cinquantaine de microns via une attaque chimique souvent mal contrôlée génère aussi un certain recouvrement entre les différents objets. Ces différents défauts peuvent être ajoutés de manière numérique en générant des structures soit polydispersées soit permettant le recouvrement. En répétant l'étude menée ci-dessus, des fonctions de répartition similaires à celles de la figure 3.8 peuvent être obtenues.



(a) Polydispersité (distribution uniforme des diamètres entre 14 et 26 pixels)

(b) Recouvrement autorisé sur 8 pixels

FIGURE 3.8 – Influence du recouvrement et de la polydispersité sur les fonctions de répartition des longueurs interceptées de géométries numériques

Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les défauts de type polydispersité tendent à lisser les fonctions de répartition obtenues. Plus la polydispersité est grande, plus la fonction de répartition tend vers le cas log-normal.
- Pour les défauts de recouvrement, des tailles interceptées supérieures à la taille des objets considérés apparaissent. Ces longueurs empêchent toute évaluation du diamètre de Feret des objets étudiés en s'attachant aux longueurs maximales interceptées. Un exemple est donné sur la figure 3.9 où des longueurs comprises entre le diamètre de Feret et une longueur proche du double de ce diamètre peuvent être interceptées.

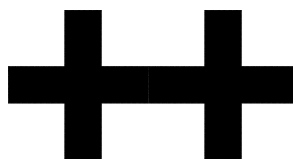


FIGURE 3.9 – Exemple de défaut de recouvrement pour deux croix

- Malgré ces défauts, il est toujours possible de discerner, à taille de structure égale, les différences entre des géométries convexes et des géométries concaves. Plus la géométrie est concave, plus la fonction de répartition sera éloignée du cas des disques.

## 3.2 Appréhension du passage 2D/3D

L'utilisation de structures numériques est une première approche permettant d'appréhender plus facilement les structures dendritiques complexes. Des structures numériques 2D ont déjà servi à mettre à l'épreuve la technique de caractérisation par intercepts. La création d'objets 3D permet de simuler le type d'objet 2D obtenus sur une coupe métallographique expérimentale.

### 3.2.1 Coupes de structures numériques

La coupe des objets est réalisée par une adaptation d'un programme *Python* écrit par [Olmédilla Gonzalez de Mendoza, 2017]. Les géométries sont définies par des nuages de points 3D dans des fichiers textes. Chaque plan de coupe est défini par un point ainsi qu'un vecteur normal. Le tirage porte sur la hauteur du plan par rapport à l'origine du repère et sur les angles définissant l'orientation du vecteur normal du plan dans un repère de coordonnées sphériques. Par conservation des points appartenant à la géométrie proches du plan de coupe et changement de base, la géométrie 2D est obtenue. Un tirage Monte-Carlo est réalisé pour obtenir un échantillon représentatif des types d'objets obtenus.

### 3.2.2 Application aux structures équiaxes

#### 3.2.2.1 Enveloppes de grains équiaxes

Dans un premier temps, il est possible de s'affranchir des détails complexes comme les bras secondaires en ne considérant que des enveloppes modèles de grains équiaxes. Des exemples sont présentés sur la figure 3.10 pour différents angles au sommet de pointe. Le cas du cube correspond au cas asymptotique d'un angle au sommet de  $180^\circ$ .

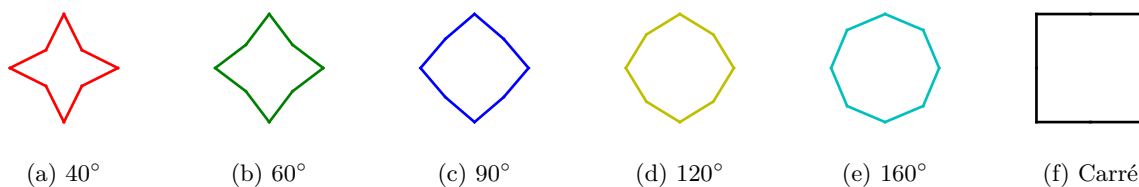


FIGURE 3.10 – Géométries des enveloppes numériques pour la simulation de coupes pour différents angles au sommet

Les enveloppes 3D peuvent être obtenues grâce à la figure 3.10 par utilisation des plans de symétrie. Chacune des géométries dendritiques 3D est en fait composée d'un cube avec des pyramides dont les bases sont contenues dans les faces du cube. Le plan central de chacune des géométries ci-dessus correspond au plan visible en figure 3.10.



Les distances entre le sommet des pyramides et le centre du cube sont égales pour toutes les géométries. Une conséquence directe est que tous les Ferets sont égaux pour tous les cas d'angle au sommet inférieur à  $90^\circ$ . Les coupes d'enveloppes pour quatre angles au sommet différents sont présentées sur la figure 3.12.

Le cas de la sphère – non présenté ici – permet la validation du code utilisé. Le rayon moyen des disques provenant des coupes aléatoires d'une sphère tend vers 70 % de la valeur du rayon de la sphère, [Jagnow *et al.*, 2004, Pomeau, 1983]. La valeur obtenue après 2000 coupes vaut 73 % du rayon de la sphère.

Pour des géométries convexes, à l'image des cubes sur la figure 3.12a, il est plus probable d'obtenir de gros objets. En diminuant l'angle au sommet, la propriété de convexité est progressivement perdue. Géométriquement, en raison des axes de symétrie existants, il devient plus probable de couper les objets considérés en passant uniquement par une des pyramides.

Plus les angles au sommet sont faibles, plus les faciès 2D de coupe obtenus seront de petites tailles. De plus, en dessous de  $90^\circ$  d'angle au sommet, les objets étant non convexes, il devient possible d'obtenir deux objets 2D distincts sur un même plan de coupe comme illustrés par les cas encadrés en rouge de la figure 3.12. Les propriétés évoquées sont résumées au sein de la figure 3.11.

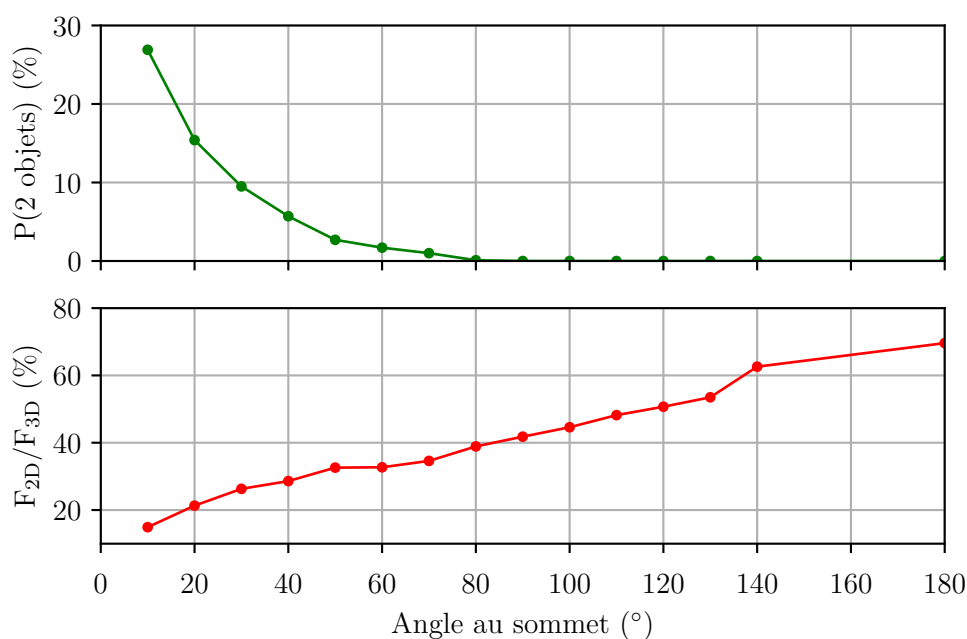


FIGURE 3.11 – Propriétés des coupes Monte-Carlo en fonction de l'angle au sommet.  $P(2 \text{ objets})$  est la probabilité de couper une dendrite 3D en deux objets 2D distincts obtenues après réalisation de 1000 coupes.

Les principaux résultats sont :

- Par définition, comme les enveloppes sont non convexes, la probabilité que la coupe 2D soit constituée de deux objets,  $P(2 \text{ objets})$ , est non-nulle. Elle est même non négligeable

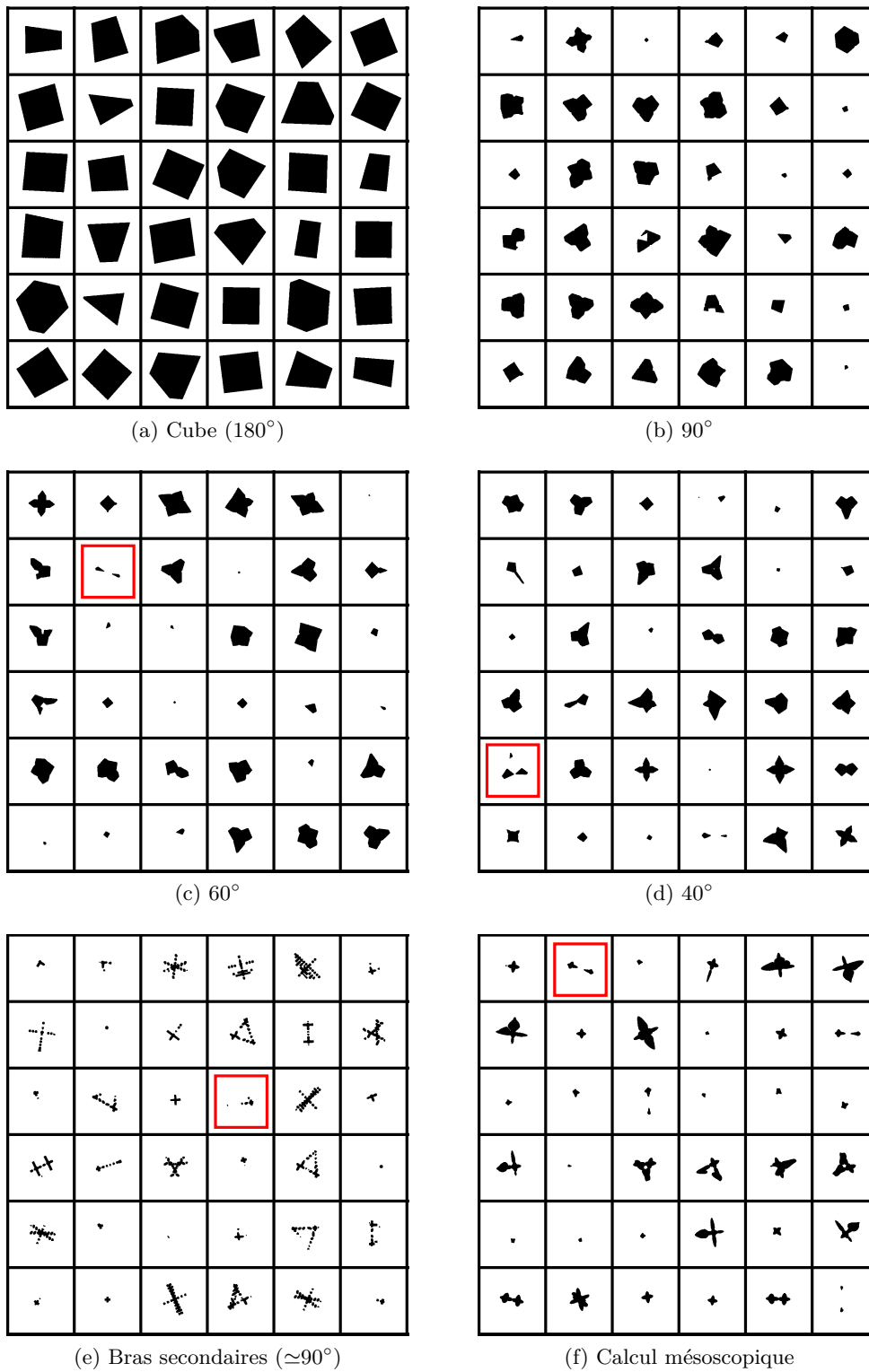


FIGURE 3.12 – Évolution des faciès de coupe par simulation Monte-Carlo pour différentes géométries d'enveloppes. Des exemples d'objets 3D coupés en plusieurs objets 2D sont encadrés en rouge.

et dépasse 5 % pour des objets avec un angle au sommet de  $40^\circ$ . Au-dessus de  $90^\circ$ , les objets deviennent convexes et la probabilité devient donc zéro.

- Le Feret moyen 2D,  $F_{2D}$ , et la valeur réelle du Feret 3D,  $F_{3D}$ , peuvent être très éloignées pour des objets faiblement convexes. Il apparaît donc difficile de remonter à la taille 3D à partir de la taille 2D. Cependant, une relation linéaire entre le rapport taille 2D/taille 3D et l'angle au sommet existe (voir figure 3.12). Ainsi, le protocole de mesure 2D défini plus tôt est valide et permet bien de caractériser la finesse des structures dendritiques 3D à partir d'une mesure 2D.

### 3.2.2.2 Grains équiaxes modèles

Pour se rapprocher des coupes de dendrites réelles, il est possible de considérer des motifs plus complexes. Les figures 3.12e et 3.12f présentent les coupes de deux types d'objets : une dendrite comportant des bras secondaires et une dendrite isotrope issue d'un calcul de modèle mésoscopique, [Souhar *et al.*, 2016] (voir figure 3.13). Dans les deux cas, les objets considérés possèdent les mêmes symétries que les enveloppes. À noter que la longueur des bras secondaires a été choisie pour que la géométrie finale s'approche du cas de l'enveloppe  $90^\circ$ .

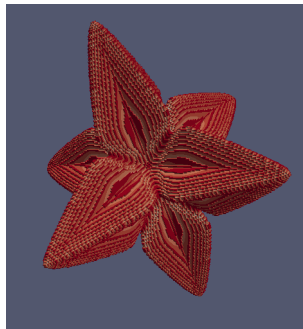


FIGURE 3.13 – Dendrite isotrope issue d'un calcul mésoscopique, [Souhar *et al.*, 2016]

L'ajout de bras secondaires augmente le pourcentage de vide dans les coupes obtenues. L'apparition de profils de coupe triangulaire est due à la présence de vide entre les troncs primaires et les bras secondaires. Même si le choix de l'espacement secondaire n'est pas dicté par la physique, les coupes obtenues sont comparables à celles des enveloppes modèles de grains et à celle du modèle mésoscopique.

L'ensemble des cas effectués permet d'obtenir une banque de données sur les coupes de structures dendritiques équiaxes. Une telle connaissance permet de mieux appréhender les mesures 2D sur des structures réelles. Certains faciès de coupe très particuliers doivent être gardés à l'esprit lors de la réalisation de mesures manuelles sur des microstructures expérimentales. C'est le cas, par exemple, pour certaines coupes très particulières de forme triangulaire ou de croix, qui peuvent être retrouvées au sein des structures expérimentales (voir figure 3.14).

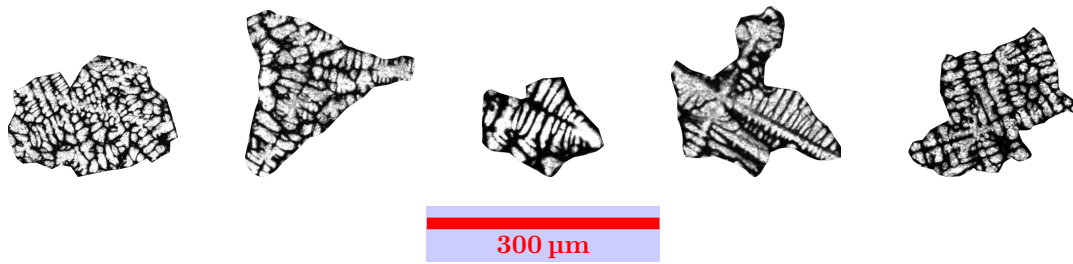


FIGURE 3.14 – Exemples de grains de solidification d’un lingot 100Cr6 de sole froide similaires aux coupes de structures numériques

### 3.2.3 Application aux arrangements colonnaires

Les coupes de structures colonnaires permettent de proposer des protocoles de mesures pour les espacements primaires et secondaires. La structure numérique est définie par sept bras primaires formant un motif hexagonal comme illustré sur la figure 3.15. La distance entre plus proches voisins,  $l_1$  (choisie arbitrairement), représente l’espacement primaire. Pour les structures coupées ici, chacun des troncs primaires comporte des bras secondaires de même longueur espacés d’une distance constante (choisie arbitrairement) représentant l’espacement secondaire.

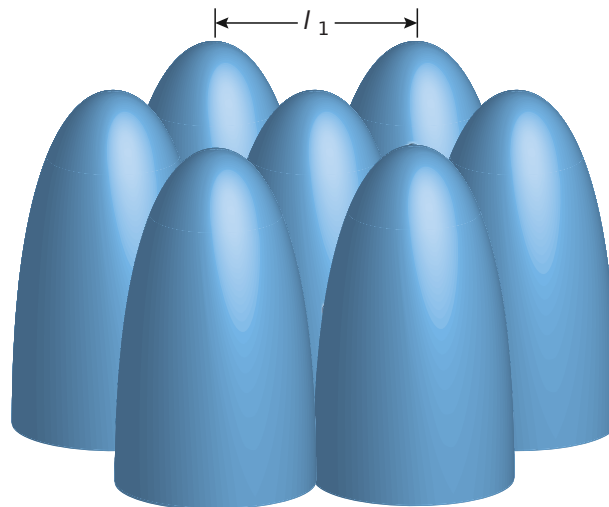


FIGURE 3.15 – Représentation du motif hexagonal utilisé pour la création d’une structure colonnaire numérique (image adaptée de [Dantzig et Rappaz, 2009])

Les structures colonnaires sont fortement anisotropes. Il est donc intéressant de comprendre l’influence des angles de coupe sur les faciès de coupe 2D obtenus. La définition des angles de coupe est présentée en figure 3.16. Comme les dendrites colonnaires sont supposées infiniment longues, la hauteur du plan de coupe n’a pas d’influence sur le résultat et le plan horizontal a été choisi. Deux angles suffisent concernant la définition des plans de coupe. Ces angles définissent l’orientation de la structure dendritique en système de coordonnées sphériques : l’angle d’altitude,  $\theta$ , et l’angle azimutal,  $\Phi$ .

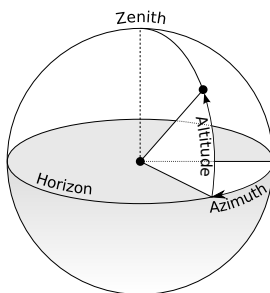


FIGURE 3.16 – Définition des angles utilisés pour repérer l'orientation de la structure colonnaire. L'image est adaptée d'une image de T.W. Carlson sous licence [CC BY-SA 3.0].

Pour la figure 3.17, l'angle azimutal a été fixé à  $0^\circ$  et un angle de rotation de la structure colonnaire autour de la dendrite au centre de l'hexagone,  $\phi$ , a été introduit. Dans le cas présent, la situation altitude  $0^\circ$  correspond aux bras primaires des dendrites parallèles au plan horizontal tandis que la situation altitude  $90^\circ$  correspond aux bras primaires perpendiculaires au plan horizontal.

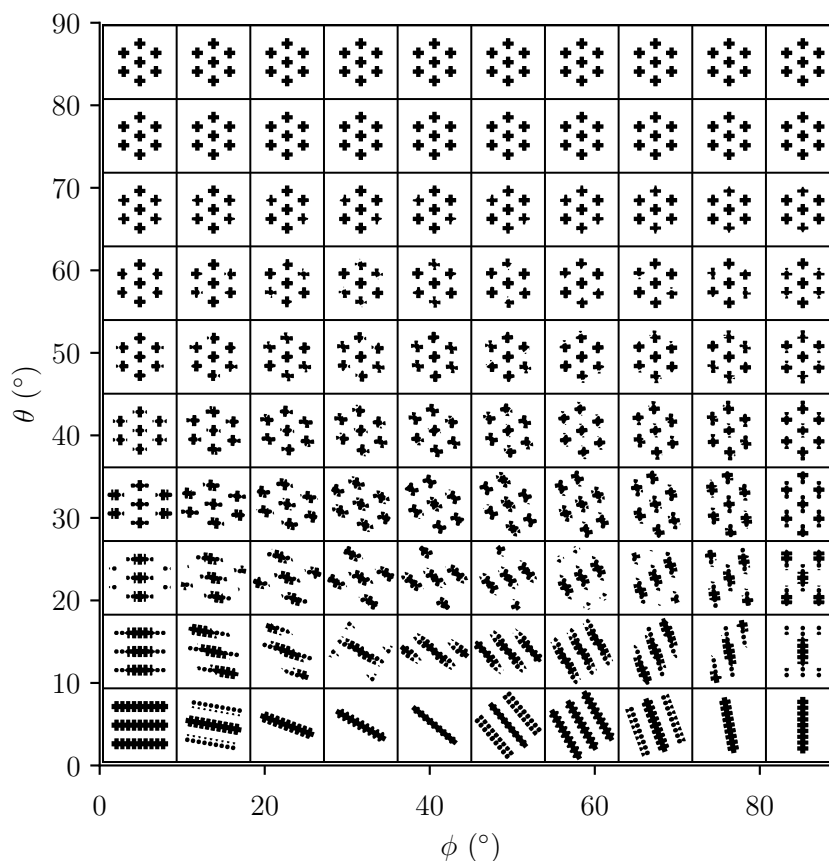


FIGURE 3.17 – Faciès de coupe pour un motif colonnaire. Les angles (élévation  $\theta$ , azimut  $\Phi = 0^\circ$ ) définissent le vecteur normal du plan de coupe.  $\phi$  désigne l'angle de rotation de la structure dendritique autour de la dendrite centrale.

Pour des couples d'angles quelconques, la mesure de l'espacement primaire peut être complexe. L'hexagone formé par la coupe est distordu et l'espacement primaire ne peut plus strictement être pris comme la distance entre les taches obtenues. La mesure doit être réalisée entre le centre des taches et une erreur importante existe à cause de la projection des distances dues à la coupe.

### 3.3 Méthode de caractérisation 3D

Après la définition de la mesure manuelle 2D, il a été démontré que l'effet de coupe pouvait avoir un effet important sur les géométries observables. Dès lors, il apparaît difficile de remonter à la taille de grains réelle à partir de mesures 2D. Dans une optique d'amélioration des modèles numériques, il apparaît donc primordial d'effectuer des mesures tri-dimensionnelles.

#### 3.3.1 Protocole de coupes sériées et technique de reconstruction 3D

##### 3.3.1.1 Échantillonnage

Un lingot 100Cr6 de 6,2t coulé par l'usine de Fos-sur-Mer a été utilisé pour cette étude. Après découpe d'une tranche centrale et rectification de l'état de surface, les plaques ont subi une attaque macroscopique (figure 3.18a). Ensuite, un échantillon a été choisi dans le haut du lingot dans la zone équiaxe (encadré en rouge sur la figure 3.18). L'échantillon est localisé à 60 cm de la tête du lingot et à 1,5 cm de l'axe central du lingot (représenté par la ligne verte). La distance entre le bord de l'échantillon et la transition colonnaire-équiaxe (représentée par la ligne rouge) vaut 7 cm. Les dimensions du pavé prélevé sont 1,75 cm × 3,8 cm × 5,1 cm.

Sur l'échantillon prélevé du lingot, figure 3.18a, 12 tranches de 0,7 mm d'épaisseur ont été coupées par érosion-fil (fil de diamètre 300  $\mu\text{m}$ ). Ces tranches sont prises dans la partie colorée en vert de la figure 3.18c avec un vecteur normal parallèle à la direction  $\vec{z}$  (direction radiale du lingot). L'épaisseur totale analysée est de 1 cm dans le sens de la direction radiale,  $\vec{z}$ . Avant la découpe, des marques préalables ont été faites pour s'assurer que chaque tranche était correctement repérée. La dimension finale des tranches est 1,75 cm × 3,8 cm × 0,07 cm. Pour s'assurer du parallélisme, un contrôle au microscope optique a été mené. L'attaque des plaquettes a été réalisée au Béchet-Beaujard.

##### 3.3.1.2 Repérage manuel des grains

La technique 2D décrite dans la section 3.1.1 est utilisée pour repérer l'un des grains sur la première plaquette. Quand ce premier grain est identifié, les axes primaires et secondaires du même grain sont utilisés encore une fois pour détourer ce même grain sur la plaquette suivante. Le procédé est répété jusqu'à ce que le grain n'apparaisse plus sur la plaquette suivante, ou jusqu'à ce que la dernière plaquette soit atteinte. Les autres grains sont détourés en suivant le même protocole. Pour les douze plaquettes étudiées, 390 contours 2D ont été dessinés manuellement. L'information de chaque contour est stockée sous format ImageJ (fichier avec extension *.roi*). Le résultat final est présenté sur la figure 3.19.

##### 3.3.1.3 Reconstruction 3D

Un code Python 3 pour reconstruire chacun des grains en 3D comme illustré figure 3.20 a été développé en suivant plusieurs étapes. Après importation des données d'un grain (par exemple le grain détouré en rouge sur la figure 3.20a) en utilisant les fonctions *read-rois* créées et mises

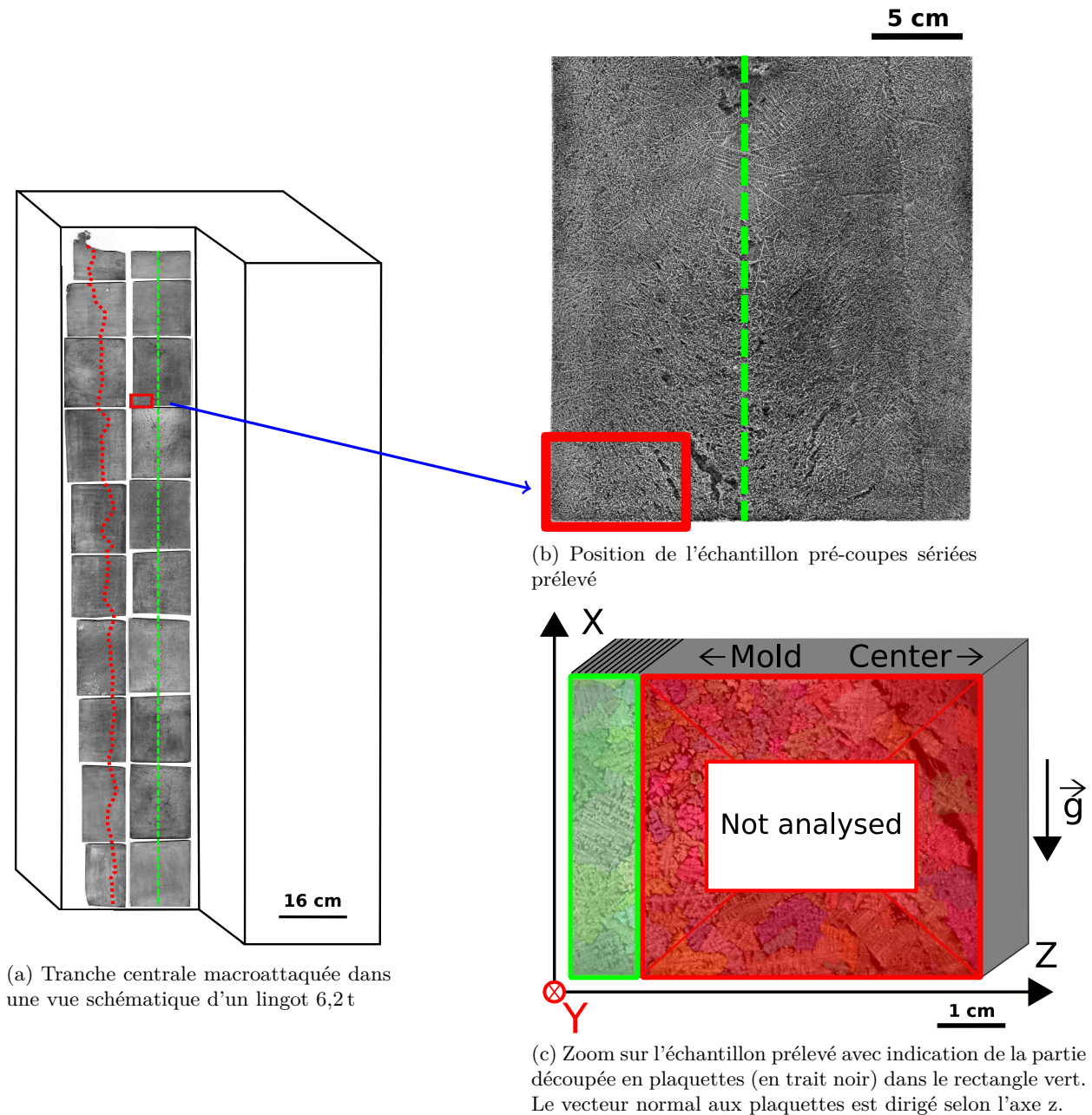


FIGURE 3.18 – Position de l'échantillon prélevé dans le lingot 100Cr6 de 6,2 t. La hauteur totale du lingot est 267 cm. La ligne rouge en pointillé représente la transition colonnaire/équiaxe. La ligne verte en pointillé figure l'axe central du lingot.



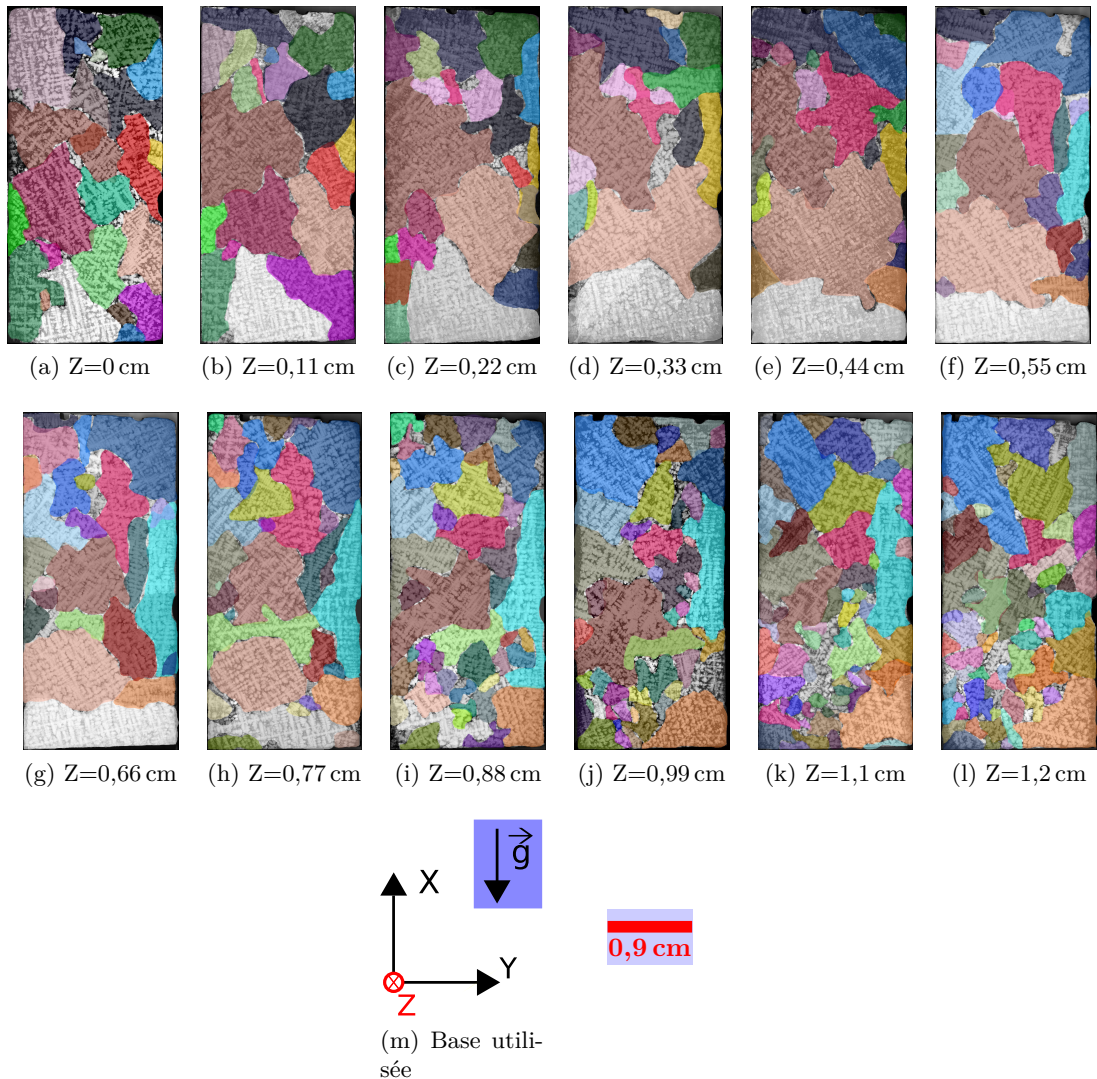


FIGURE 3.19 – Mesure 3D de grains de solidification après découpe sériée. Chacun des grains garde la même couleur d’une plaquette à l’autre.

à disposition par [Mary, 2017], chacun des contours 2D appartenant à un même grain 3D doit être discrétisé. Comme l’objectif principal est de reconstruire une surface tri-dimensionnelle, une discrétisation polaire est faite sur chaque contour sur des angles pré-définis. Pour illustrer cette méthode, le grain choisi sur la figure 3.20a est le grain blanc sur le bord inférieur des plaquettes figures 3.19a à 3.19i.

Pour s’assurer que la discrétisation est unique pour chacun des angles, un contour convexe doit être utilisé. L’enveloppe convexe du grain (*convex Hull* en anglais) définie comme le plus petit contour convexe dans lequel la surface étudiée est contenue, i.e le contour externe bleu de la figure 3.20b a été employé. À noter que le point d’origine pour le calcul des angles est le centre de masse du nouveau contour convexe, i.e. le point d’intersection de toutes les lignes vertes sur la figure 3.20b.

Les intersections entre les lignes et l'enveloppe convexe constituent l'ensemble des points utilisés pour la reconstruction des surfaces entre deux contours. Le résultat final est représenté sur la figure 3.20c. Le nombre total de grains 3D dans le volume analysé est 171 et le nombre de grains ne touchant aucun bord (cotés des plaquettes, première plaquette et dernière plaquette) est 51. Le but de cette représentation 3D est purement visuel.

La définition du diamètre de Feret 2D de la section 3.1.1 reste inchangée et peut être étendue en 3D. L'ensemble de points utilisé pour le calcul est maintenant défini par un nuage de points possédant des coordonnées tri-dimensionnelles. Un exemple de détermination du Feret est présenté pour le grain de la figure 3.20a en 2D et en 3D sur la figure 3.21a.

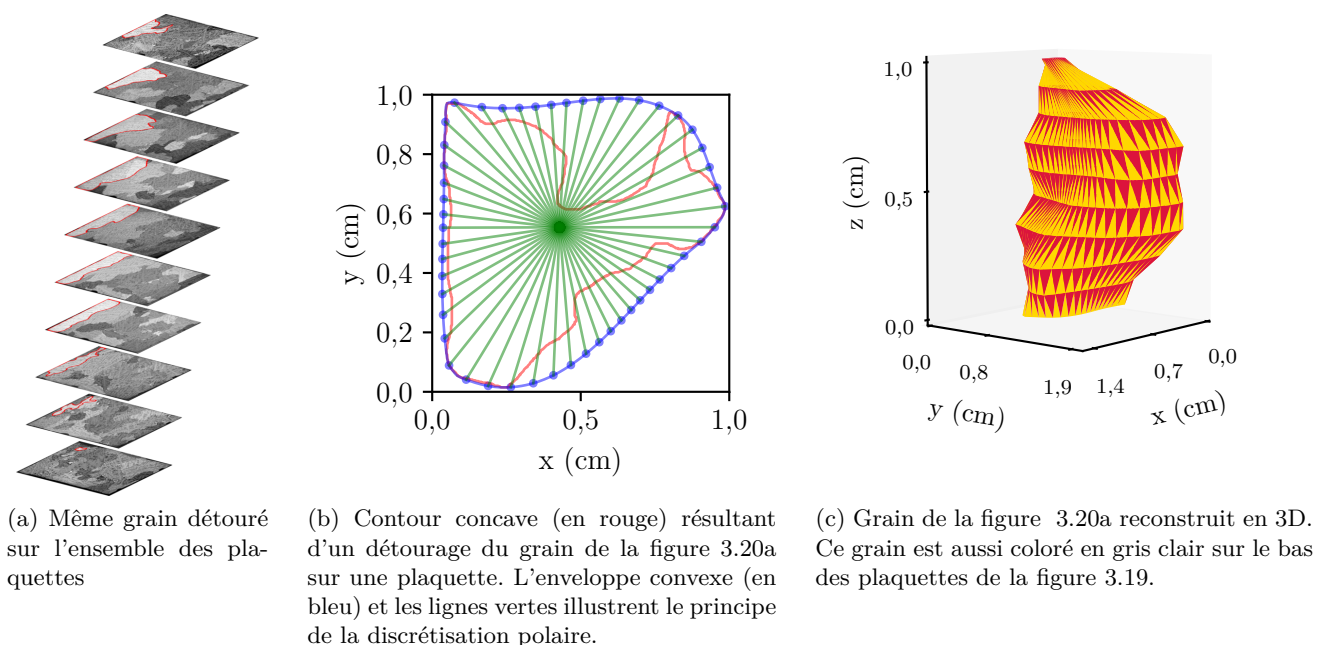


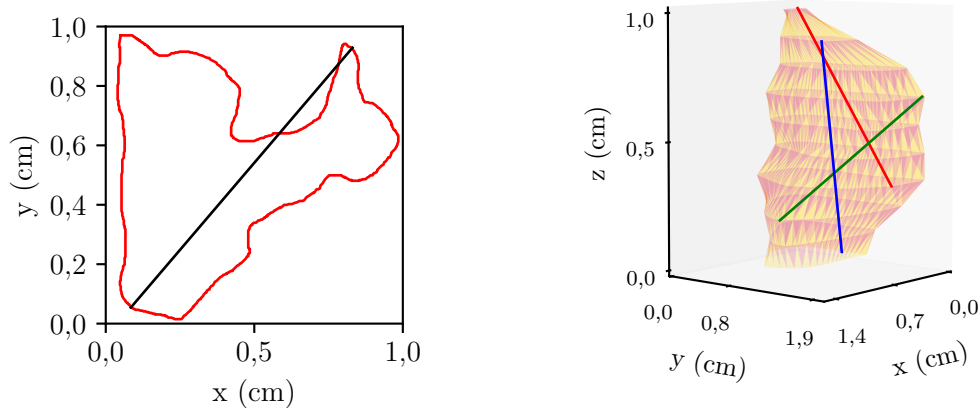
FIGURE 3.20 – Principe de la reconstruction 3D par détournement 2D puis paramétrisation polaire

La définition choisie du diamètre de Feret n'impose pas qu'il soit contenu dans le contour ou la surface d'intérêt. Pour chaque grain, ce nuage de points est constitué de l'ensemble des points de tous les contours 2D appartenant à ce même grain.

Pour cet échantillon, il a été vérifié que la surface des grains et le volume des grains étaient respectivement proportionnels au carré et au volume du diamètre de Feret 2D et 3D. En conséquence, ces deux paramètres sont adaptés pour décrire la géométrie des dendrites équiaxes. Ils sont de plus faciles d'utilisation pour calculer les facteurs d'élongation et les orientations des grains. Néanmoins, les diamètres de Feret (2D et 3D) sont insuffisants pour décrire précisément le caractère isotrope d'un objet. D'autres paramètres doivent être introduits.

Les diamètres de Feret secondaire et tertiaire sont définis similairement au diamètre de Feret 3D principal : le Feret secondaire est défini comme la plus longue distance entre deux points

de la surface perpendiculaire au Feret principal tandis que le Feret tertiaire est défini comme la plus longue distance entre deux points de la surface perpendiculaire au Feret principal et au Feret secondaire. Pour s'assurer qu'une solution numérique existe toujours pour le calcul de ces diamètres de Feret, la condition de perpendicularité doit être relaxée avec une tolérance de  $\pm 5^\circ$ . La cause intrinsèque de cette relaxation est le manque de données entre les différentes plaquettes qui induit la non-existence de certaines positions et de certains angles dans le nuage de points 3D. Un exemple de calcul de Feret 3D principal, secondaire et tertiaire est donné sur la figure 3.21b pour le grain de la figure 3.20c. Il doit être noté que ces définitions n'assurent pas que les trois diamètres de Feret se coupent en un unique point. De plus, les Ferets ainsi définis ne sont pas forcément inclus dans le contour ou la surface étudiée : une étude supplémentaire serait de déterminer l'influence sur les résultats obtenus de la définition du Feret utilisée.



(a) Diamètre de Feret 2D pour le contour de la figure 3.20b. Le diamètre de Feret est symbolisé par la ligne noire.

(b) Diamètres de Feret principal, secondaire et tertiaire pour le grain de la figure 3.20c. Les diamètres de Feret principal, secondaire et tertiaire sont respectivement symbolisés par les lignes tracées en rouge, bleu et vert.

FIGURE 3.21 – Principe du calcul des diamètres de Feret en 2D et 3D

### 3.3.2 Résultats 3D sur la taille, la forme et l'orientation des grains

#### 3.3.2.1 Informations 2D rassemblées sur les grains

Les mesures métallographiques sont couramment réalisées sur des échantillons 2D. Avec la base de données obtenues, il est parfaitement possible de reproduire ce type de mesure en utilisant uniquement les contours détournés en 2D. Si chacune des plaquettes est considérée individuellement, le diamètre de Feret moyen,  $\langle F_{2D} \rangle$ , varie comme indiqué sur la figure 3.22. Les barres d'erreur représentées valent la moitié de l'écart-type ( $0,5\sigma$ ). La valeur moyenne de

taille des grains sur toutes les plaquettes est 0,67 cm avec un écart type de 0,15 cm. Elle ne permet pas de rendre compte des variations de tailles observées d'une plaquette à l'autre. Sur la première plaquette, le Feret 2D moyen vaut 0,45 cm tandis que sur les sept dernières plaquettes, le Feret 2D moyen augmente à  $0,85 \text{ cm} \pm 0,1 \text{ cm}$ . Autrement dit, les mesures de taille de grains 2D peuvent donner des résultats variant d'un facteur 2 uniquement en changeant la positions de la mesure d'un centimètre, i.e. en mesurant sur la première ou sur la dernière plaquette. Des gradients de taille de structures existent sur des échelles de longueurs très faibles dans les lingots d'aciers industriels et justifient donc la nécessité de la caractérisation 3D.

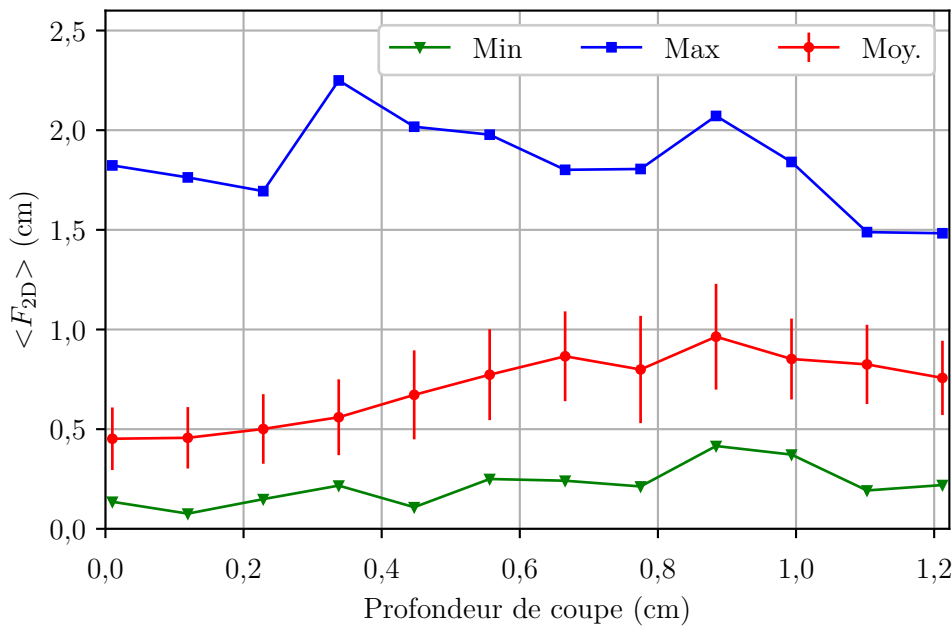


FIGURE 3.22 – Évolution du Feret 2D moyen en fonction de la plaquette de mesure

La figure 3.23a montre la distribution de diamètre de Feret 2D. La distribution obtenue peut être modélisée par une loi de type log-normale comme celle proposée en bleu.

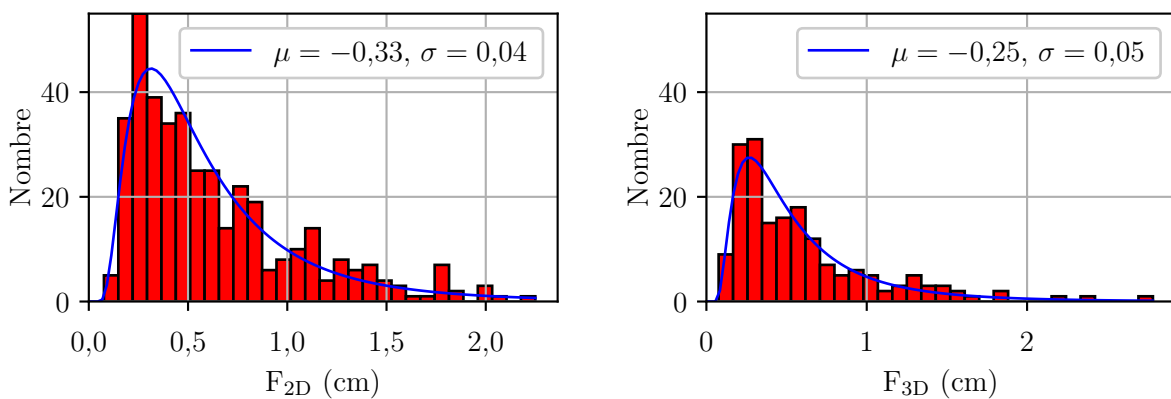


FIGURE 3.23 – Histogrammes des Feret mesurés en 2D (à droite) et 3D (à gauche)

Le mode principal et le diamètre de Feret maximal sont respectivement 0,72 cm et 2,2 cm. Aucune information concernant la forme réelle des grains n'est disponible via l'étude de la distribution 2D. Il est donc impossible de déduire la distribution de taille de grains 3D et de savoir si celle-ci est uniforme, bimodale ou même plus complexe.

La densité volumique de grains,  $N_v$ , peut être au premier ordre estimée en divisant la densité surfacique de grains,  $N_s$ , par le diamètre de Feret moyen 2D,  $\langle F_{2D} \rangle$ , pour chacune des plaquettes, [Underwood, 1969] :

$$N_v \simeq \frac{N_s}{\langle F_{2D} \rangle} \quad (3.1)$$

Bien que cette relation soit valide pour des objets monodispersés et convexes, il s'agit d'une manière rapide d'approcher une limite basse de la valeur réelle. Avec cette manière de procéder, des valeurs allant de  $0,5 \times 10^7$  à  $2 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$  sont obtenues. Ces valeurs sont largement sous-évaluées car le calcul moyenne les valeurs de Feret 2D sur chaque plaquette.

### 3.3.2.2 Grains de solidification 3D reconstruits

Le résultat final de la reconstruction 3D pour l'ensemble des grains 3D est présenté sur la figure 3.24. Chaque enveloppe de grain reconstruit possède une couleur attribuée aléatoirement dans une liste de neuf couleurs.

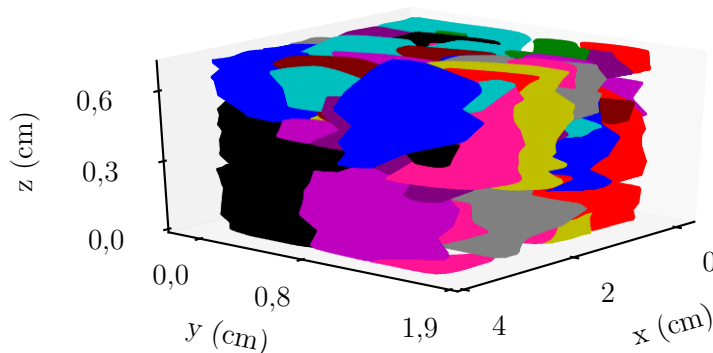


FIGURE 3.24 – Enveloppes des grains 3D reconstruits sur l'ensemble du volume analysé. Une couleur est attribuée à chaque enveloppe.

Comme pour les mesures 2D, il est aussi possible de regarder la distribution des diamètres de Feret en 3D comme illustré sur la figure 3.23b. Par nature, le nombre de valeurs de Feret 3D est plus faible que le nombre de valeurs de Feret 2D et vaut le nombre de grains 3D, i.e. 178 grains. La forme de la distribution est la même mais les valeurs caractéristiques sont légèrement différentes. Le mode principal et les valeurs maximales valent respectivement 0,8 cm et 2,75 cm. Le ratio entre les Ferets moyens 2D et 3D est 0,9. À titre de comparaison, l'étude Monte-Carlo

de la section pour des sphères et cubes monodispersés donne respectivement des valeurs de 0,7 et 0,94 pour le même ratio. Enfin, le dernier résultat qui découle du nombre de grains analysés est la densité volumique de grains. Pour le cas présent, la valeur calculée est  $2,2 \times 10^7$  grains/m<sup>3</sup> pour un volume analysé de 1,21 cm × 3,8 cm × 5,1 cm.

### 3.3.2.3 Propriétés des grains 3D

En 3D, le diamètre de Feret est seulement un indicateur incomplet de la taille de grains. Des informations supplémentaires peuvent être obtenues via les Ferets d'ordre supérieurs. Pour des objets isotropes comme des sphères, les Ferets principal, secondaire et tertiaire sont égaux entre eux. Pour des objets quelconques, ils permettent de décrire l'allongement d'un objet. Les facteurs d'élongation – les diamètres de Feret secondaires ou tertiaires divisés par le diamètre de Feret principal – sont donnés en figure 3.25 sous la forme d'une cartographie 2D (*heatmap* en anglais) à l'aide la bibliothèque *Seaborn* de Python, [Waskom *et al.*, 2014]. Cette dernière est très utile car elle permet de tracer la cartographie tout en visualisant les densités de probabilité de chacune des variables. Les couleurs sont directement proportionnelles au nombre de points par unité de surface dans l'espace 2D généré (facteur de forme secondaire, facteur de forme tertiaire).

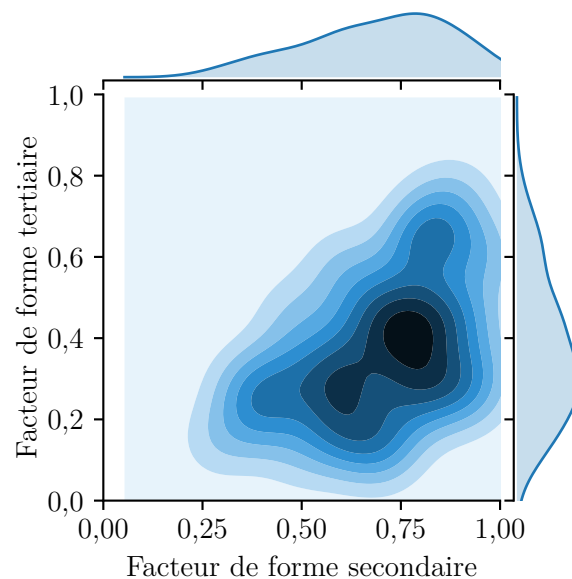


FIGURE 3.25 – Cartographie des facteurs d'allongement. Les fonctions de répartition 2D sont affichées parallèlement aux axes correspondants.

De ces deux facteurs d'élongation, il est possible de déduire que les grains dendritiques sont des objets anisotropes avec des formes complexes. Le facteur d'allongement moyen est équivalent à un ellipsoïde 5:3:2. Le cas le plus symétrique est un ellipsoïde 5:5:4 et le cas le plus allongé correspond à un ellipsoïde 10:5:2. Il n'y a pas de cas symétrique dans le volume analysé. En comparaison, le facteur d'élongation moyen en 2D est une ellipse 5:3. La valeur 2D, bien qu'étant

proche de la valeur 3D, ne permet pas de déduire des informations en 3D.

L'orientation des grains dendritiques est aussi une grandeur d'intérêt. Pour étudier ce paramètre, les angles entre le diamètre de Feret 3D et les axes  $\theta_x$  et  $\theta_z$  sont représentés sur la figure 3.26.

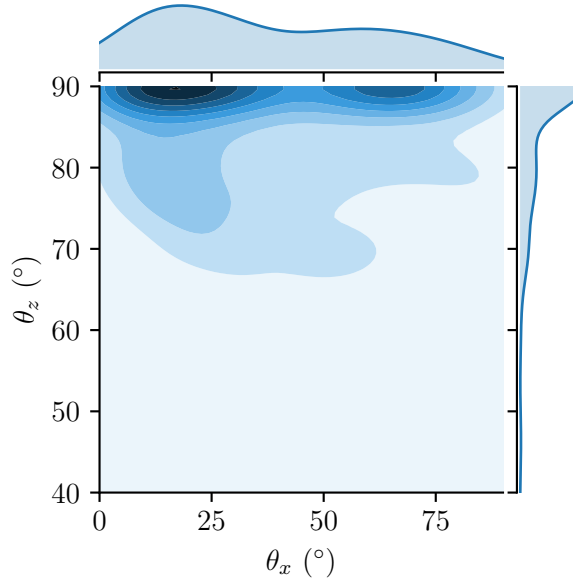


FIGURE 3.26 – Cartographie des densités de l'orientation des Ferets 3D par rapport aux directions x et z. Les fonctions de répartition pour  $\theta_x$  et  $\theta_z$  sont affichées parallèlement aux axes correspondant. La direction z est une direction radiale du lingot et la direction x est opposée à la gravité.

La plupart des diamètres de Feret sont perpendiculaires à la direction de coupe, i.e.,  $\vec{z}$ , qui est aussi la direction radiale du lingot. De plus, la distribution obtenue possède deux orientations caractéristiques avec la direction  $\vec{x}$  (orientée selon  $-\vec{g}$  et donc opposée à la direction de la gravité). Ces valeurs caractéristiques sont localisées au centre des taches plus foncées dans la figure 3.26 à  $10^\circ$  et  $65^\circ$  par rapport à  $\vec{x}$ . À noter qu'aucune corrélation entre ces orientations et le Feret principal ne semble exister. Autrement dit, la texture – qui est ici une texture morphologique et non une texture cristallographique – n'est pas uniquement le fait des gros grains mais se retrouve sur l'ensemble de la population de mesure.

### 3.3.3 Discussion

Le principal désavantage de la méthode est que tous les grains sont conservés lors de l'analyse. Traditionnellement dans le domaine de l'analyse d'image, les objets interceptant les bords de l'image ne sont pas conservés, [Chermant et Coster, 1989]. Ce n'est pas le cas ici car le faible nombre de plaquettes combiné à la taille de grains importante ne le permet pas. Il s'agit d'une source d'erreur évidente pour le calcul de la taille de grains, de l'orientation et des facteurs d'allongement. Cependant, une correction peut être apportée pour le calcul de la densité de

grains volumique qui est le paramètre le plus important de cette étude. Le facteur correctif est inversement proportionnel au nombre de cotés de l'image intercepté par le grain. De la même manière, certains grains sont seulement observés sur une plaquette. La taille de ces grains est donc seulement estimée en 2D et par nature est sous-estimée. Enfin, les grains plus fins que la distance entre deux plaquettes sont perdus.

Comme dit précédemment, la technique commune pour la détermination de la taille de grains équiaxes est la mesure 2D qui permet d'obtenir des résultats rapidement. Dans ce cas, la taille de grains 2D moyenne de notre échantillon est 0,67 cm. Des mesures faites par [Kumar *et al.*, 2012] sur le même format de lingot avec une nuance 100Cr6 donnent une taille de grain de 0,1 cm via la technique des intercepts décrite par la norme ASTM E-112. Ce type de mesure ne donne accès qu'à une taille de l'ordre de l'espacement entre bras secondaires. En effet, les bras secondaires interceptant les lignes de mesure sont comptés comme des intercepts et font baisser la taille moyenne interceptée. Par nature, elle n'est donc pas adaptée à la mesure de la taille de grains équiaxes. La norme serait uniquement adaptée pour une application sur les contours mesurés manuellement. Ce cas serait donc équivalent aux mesures couramment réalisées pour la mesure de la taille de grains austénitiques, e.g. [Reiter *et al.*, 2008].

Dans cette étude, les mesures 3D montrent que des hétérogénéités de taille de grains existent dans un lingot industriel sur une échelle de moins d'un centimètre. Sur la première plaquette, la taille de grains est deux fois plus faible que sur les sept dernières. De plus, les 25 % plus gros grains remplissent environ 80 % du volume analysé. Les grains équiaxes sont donc une collection d'objets polydisperses, ce qui est impossible à prouver avec une analyse 2D. Le ratio de 0,94 entre le Feret moyen 2D et 3D est une conséquence directe de cette polydispersité. Des coupes aléatoires sur une dendrite seule n'amèneraient pas à un rapport aussi élevé à cause de la faible isotropie de forme (i.e. les facteurs d'allongement secondaire et tertiaire sont loin de l'unité).

L'analyse tri-dimensionnelle indique que les grains sont allongés. La forme réelle des grains est ellipsoïdale au premier ordre. La conséquence directe en est que la densité volumique de grains ne peut pas être estimée de manière correcte à partir de mesures 2D. Par exemple, en négligeant la forme concave des dendrites équiaxes, il est possible d'estimer la densité volumique de grains en divisant la densité surfacique de grains par le Feret moyen 2D :  $0,7 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ . Bien que l'ordre de grandeur soit juste, la valeur numérique est quatre fois plus faible que la valeur 3D. Il doit être noté que les Feret 2D et 3D sont estimés sur des contours ou surface concaves et ne sont donc pas forcément contenus entièrement dans ceux-ci. Cette erreur systématique est responsable d'une partie de la différence entre la densité volumique estimée à partir des mesures 2D et la densité volumique estimée à partir du nombre de grains 3D.

Ce paramètre est crucial pour valider les modèles numériques de prédiction de la macro-ségrégation actuellement en cours de développement, e.g. en volumes finis ou éléments finis, [Heyvaert *et al.*, 2017, Nguyen-Thi *et al.*, 2012]. Les prédictions numériques par [Kumar *et al.*, 2012] pour un lingot similaire à cette étude considèrent trois cas différents avec des densités volumiques de germes différentes :  $1 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ ,  $5 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$  et  $5 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$  respectivement. D'après les auteurs, ces valeurs initiales entraînent des changements microstructuraux dans les lingots produits allant de structures dendritiques à des structures entièrement globulaires en



passant par une zone mixte. La valeur mesurée ici  $-2,2 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$  – est d’un ordre de grandeur plus faible que celle de la plus petite valeur choisie dans l’étude numérique. La morphologie dendritique observée en figure 3.19 montre clairement qu’il y a accord entre les morphologies prédites et expérimentale.

Enfin, les grains équiaxes ne sont pas aléatoirement orientés. Leurs diamètres sont toujours perpendiculaires à la direction de coupe. La direction la plus rencontrée ici est une direction perpendiculaire à la direction radiale du lingot et désorientée de moins de  $15^\circ$  par rapport à l’opposée de la gravité. Un autre angle caractéristique existe, perpendiculaire à la direction radiale et à  $65^\circ$  par rapport à l’opposée de la gravité. Ces deux angles proviennent probablement de la période de sédimentation puis d’empilement de ces grains ainsi que des formes du gradient thermique, du puits liquide et du front d’empilement. L’information contenue dans cette donnée renseigne sur l’histoire vécue par les grains lors de la solidification d’un lingot d’acier massif. Ce type d’effet textural ne peut pas être retrouvé via une analyse 2D.

### 3.4 Bilan

Dans un premier temps, un protocole simple de mesure manuelle 2D par détournage a été développé. Les principaux désavantages sont le temps long associé au processus de détournage et la haute subjectivité de la mesure. Néanmoins, l’information fournie en fin de mesure est très complète : taille de grains, facteur d’allongement et fraction intragranulaire. À l’issue de la mesure, le grain est donc défini en termes de taille, de forme et de morphologie.

Pour pallier ce temps de mesure long, une mesure 2D par intercepts a été implémentée. Bien que cette mesure soit rapide, l’information obtenue est très différente de la mesure manuelle. Il faut cependant rester conscient que la taille moyenne interceptée dépend de la morphologie, de la concavité et de la taille de la structure. Ainsi, pour des structures dendritiques, la taille moyenne est comprise entre l’épaisseur des bras primaires et l’épaisseur des bras secondaires.

Dans un second temps, une étude de la coupe de structure 3D a permis d’apporter des informations sur les faciès de coupes de structures dendritiques équiaxes. Une des conclusions directes de cette étude est que la méthode manuelle de mesure 2D permet bien de conclure sur la finesse d’une structure 3D. Par contre, la déduction de la taille réelle 3D paraît compromise pour le cas où les angles au sommet seraient faibles.

Enfin, une méthode pour la caractérisation des lingots industriels avec des tailles de grains équiaxes centimétriques a été proposée par coupes sériées et détournages manuels. Cette méthode manuelle permet la détermination fine de propriétés 2D et 3D telle que la taille de grains. Les grains équiaxes apparaissent comme des objets complexes, anisotropes et texturés. La densité volumique de grain estimée est proche de  $2,2 \times 10^7 \text{ grains/m}^3$ . Cette valeur est dix fois plus faible que celle rencontrée dans la littérature pour le même lingot. Une campagne numérique sera lancée pour identifier les causes sous-jacentes de cet effet textural. Le travail futur devra aussi porter sur la réalisation de nouveaux échantillons expérimentaux à différentes hauteurs sur l’axe central du lingot. Le nombre de plaquettes par échantillon pourra être augmenté pour améliorer la précision de la mesure. De telles données pourraient permettre d’améliorer la connaissance sur

l'origine des grains équiaxes tout en permettant d'affiner les paramètres d'entrée des modèles numériques. Une extension de la fraction intragranulaire en 3D pourra aussi être proposée pour quantifier les évolutions morphologiques des grains dans un lingot industriel.

# Chapitre 4 : Inoculation de lingots d'acier

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Coulées en creuset froid</b>	<b>84</b>
4.1.1	Présentation des structures de solidification	84
4.1.2	Coulées de référence	84
4.1.3	Coulées inoculées par ajout de poudres	85
4.1.4	Coulées inoculées par ajout de ferroalliage de cérium	98
4.1.5	Discussion	110
<b>4.2</b>	<b>Coulées à une échelle intermédiaire : Four à induction</b>	<b>115</b>
4.2.1	Essais d'inoculation par ajouts de poudres	115
4.2.2	Essais d'inoculation par ajouts de ferroalliage de cérium	123
4.2.3	Discussion	130
<b>4.3</b>	<b>Coulée industrielle inoculée par ajout de cérium</b>	<b>132</b>
4.3.1	Inspection des lingots avant et après découpe	132
4.3.2	Rendement de l'ajout de ferroalliage	134
4.3.3	Effet du cérium sur les structures de solidification	135
4.3.4	Effet du cérium sur la population inclusionnaire	141
4.3.5	Effet du cérium sur la macroségrégation sur l'axe central	144
4.3.6	Discussion	145

---

Le but de ce chapitre est de présenter des résultats sur l'inoculation de lingots d'acier. La démarche adoptée permet d'étudier l'influence de l'inoculation sur les structures de solidification pour des lingots allant de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle.

Les images colorées résultant de chacune des mesures manuelles de taille de grains sont données dans l'Annexe E.

## 4.1 Coulées en creuset froid

### 4.1.1 Présentation des structures de solidification

Les structures de solidification des lingots de creuset froid sont observables sur la figure 4.1. La macrostructure 4.1a est composée d'une zone collée (en bleu), colonnaire et équiaxe. La zone collée correspond à la zone restée entièrement solide durant l'expérience car elle était en contact direct avec le creuset froid. La zone colonnaire (en vert) est composée de dendrites orientées qui prennent naissance sur la surface de la zone collée. Enfin, la zone équiaxe (en rouge) dont la structure est visible sur la figure 4.1b est composée de dendrites n'ayant pas d'orientation privilégiée.

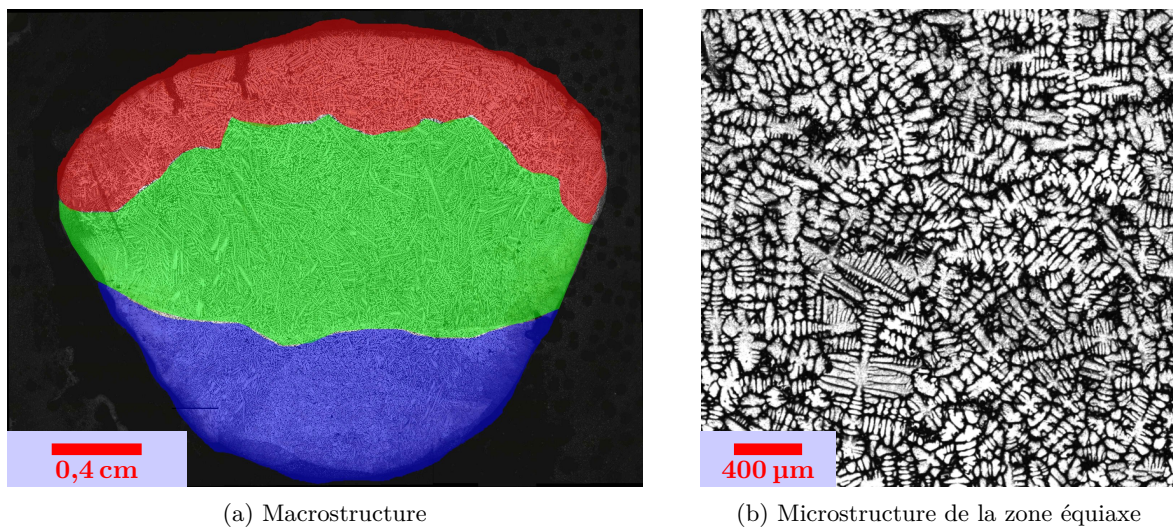


FIGURE 4.1 – Structure de solidification d'un échantillon de 100Cr6 solidifié en creuset froid. La zone équiaxe est colorée en rouge, la zone colonnaire en vert et la zone collée en bleu

### 4.1.2 Coulées de référence

Un total de quinze expériences avec la nuance 42CrMo4 non modifiée a été réalisé par [Picot, 2017] pour quantifier la reproductibilité de l'expérience. Les conclusions de son étude sont reportées ci-dessous :

- Une bonne reproductibilité thermique peut être obtenue si le contrôle de la descente en puissance est bien réalisé. Ce paramètre est de premier ordre ; contrairement au débit

d'argon, à la position de la bobine et à la masse de l'échantillon qui sont des paramètres de second ordre.

- La surchauffe contrôlée par pyromètre sur le haut de la goutte liquide est constante et ne dépend pas de la puissance maximale imposée.
- Les étendues de zone (colonnaire, équiaxe et collée) sont stables et dépendent au premier ordre de la position de la bobine.
- La taille de grains est répétable sous réserve d'un bon contrôle de la descente en puissance. L'intervalle de confiance est de  $\pm 25 \mu\text{m}$ .
- Une population de 250 grains est suffisante pour obtenir une valeur représentative de la taille moyenne de grains dendritiques équiaxes.

### 4.1.3 Coulées inoculées par ajout de poudres

L'ensemble des coulées décrites dans cette partie est réalisé à partir de la nuance 42CrMo4. En creuset froid, deux types d'addition, poudres et ferroalliage de cérium, ont été testés. Une série de résultats complémentaires sur la nuance 100Cr6 est donnée dans l'Annexe D.

Les masses d'addition ont été fixées à 0,3 pds%. Le choix de ce niveau d'addition est détaillé dans le Chapitre 2.

#### 4.1.3.1 Résultats attendus en fonction des propriétés des inoculants

Les propriétés de chacun des inoculants, décrites dans le Chapitre 2, ont été placées sur les diagrammes nuages de points de la figure 4.2. Deux zones – verte et rouge – ont ensuite été définies.

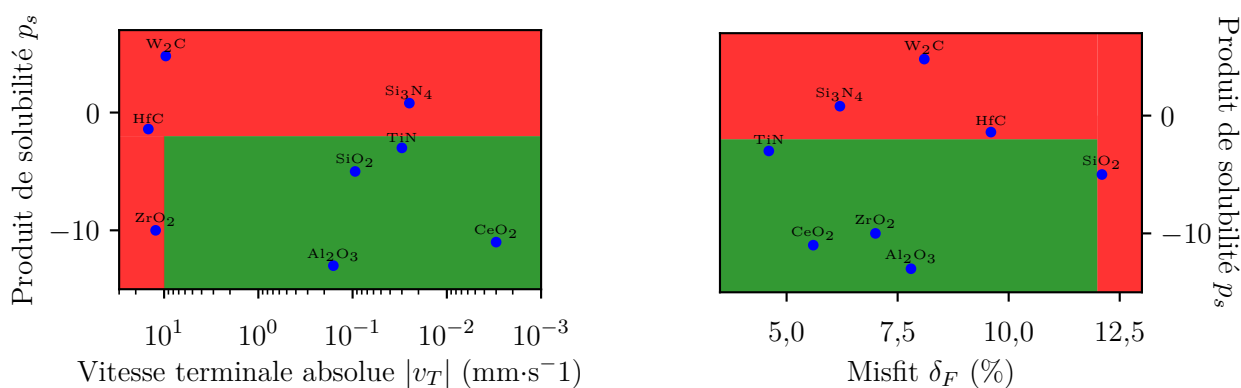


FIGURE 4.2 – Propriétés des poudres permettant de prédire l'issue d'un essai d'inoculant (voir Tableau 2.3)

La zone verte correspond à une zone où l'inoculation devrait permettre d'affiner la taille de grain. La première limite verticale de cette zone est définie par le critère de [Bramfitt, 1970] qui indique que la surfusion diminue pour des écarts paramétriques inférieurs ou égaux à 12 %.

Pour que l'inoculation se produise, il faut aussi s'assurer que les particules vont rester dans le liquide. Les causes principales de l'absence de particules dans le liquide (zone rouge) après ajout sont leur dissolution ou leur éjection des boucles de convection. Ainsi, des valeurs limites de produits de solubilité et de vitesses terminales ont du être choisies :

- Les nitrures de titane étant considérés comme stables dans l'acier liquide (voir [Heintze et McPherson, 1986]), leur produit de solubilité ( $p_s = -3$ ) a été sélectionné comme frontière horizontale de la zone verte. Au dessus de celle-ci, la dissolution des particules dans l'acier liquide pourrait gêner la réussite de l'inoculation. Ce critère proposé et validé par [Tyas, 2001] a fait ses preuves pour des essais d'inoculation de cordons de soudures d'acier austénitique. À noter que le produit de solubilité est seulement une information de nature thermodynamique. La vitesse de dissolution des particules est inconnue et chaque cas mérite donc un traitement individualisé.
- La seconde frontière verticale de la zone verte est définie par les hautes vitesses terminales. Si le liquide est considéré immobile, la vitesse critique d'élimination des particules peut être approchée par le rapport du diamètre du lingot final sur le temps de solidification. La vitesse terminale critique obtenue ( $10 \text{ mm s}^{-1}$ ) est seulement indicative car le liquide n'est pas immobile et des boucles de convection se développent à cause du brassage électromagnétique.

Ces critères proposés doivent être validés avec les expériences effectuées.

#### 4.1.3.2 Influence de l'inoculation sur les structures de solidification

L'intérêt principal de l'étude est l'influence de l'inoculation sur les structures de solidification. La taille des grains qui est le paramètre de première importance sera étudiée et comparée aux changements de nature morphologique.

**4.1.3.2.1 Microstructures** La microstructure de la zone équiaxe pour chacun des essais d'inoculation est donnée sur la figure 4.3. Les comparaisons visuelles sont difficiles à réaliser parce que les grains ne peuvent pas être différenciés les uns par rapport aux autres au premier regard. Néanmoins, cette étape de présentation des microstructures peut être utilisée pour mettre en évidence des échantillons présentant des formes de grains équiaxes très différentes.

Pour l'addition de zircone, de très gros grains globulaires (ellipses vertes) sont entourés de très larges grains équiaxes (polygone rouge). D'un autre côté, pour le cas de l'alumine, des petites poches de structures très fines (ellipses bleues) se trouvent entre des grains très globulaires (rectangle vert). Dans une moindre mesure, les additions de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$  semblent aussi avoir le même effet sur les structures de solidification que l'addition d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**4.1.3.2.2 Taille de grains équiaxes** Pour réaliser des mesures quantitatives, il faut passer à des techniques plus précises que l'observation visuelle. Des mesures manuelles de taille de grains ont été réalisées sur quatre images de la même taille situées dans la zone équiaxe. La figure 4.3 représente en fait 25 % de la zone utilisée pour la mesure de taille de grains pour

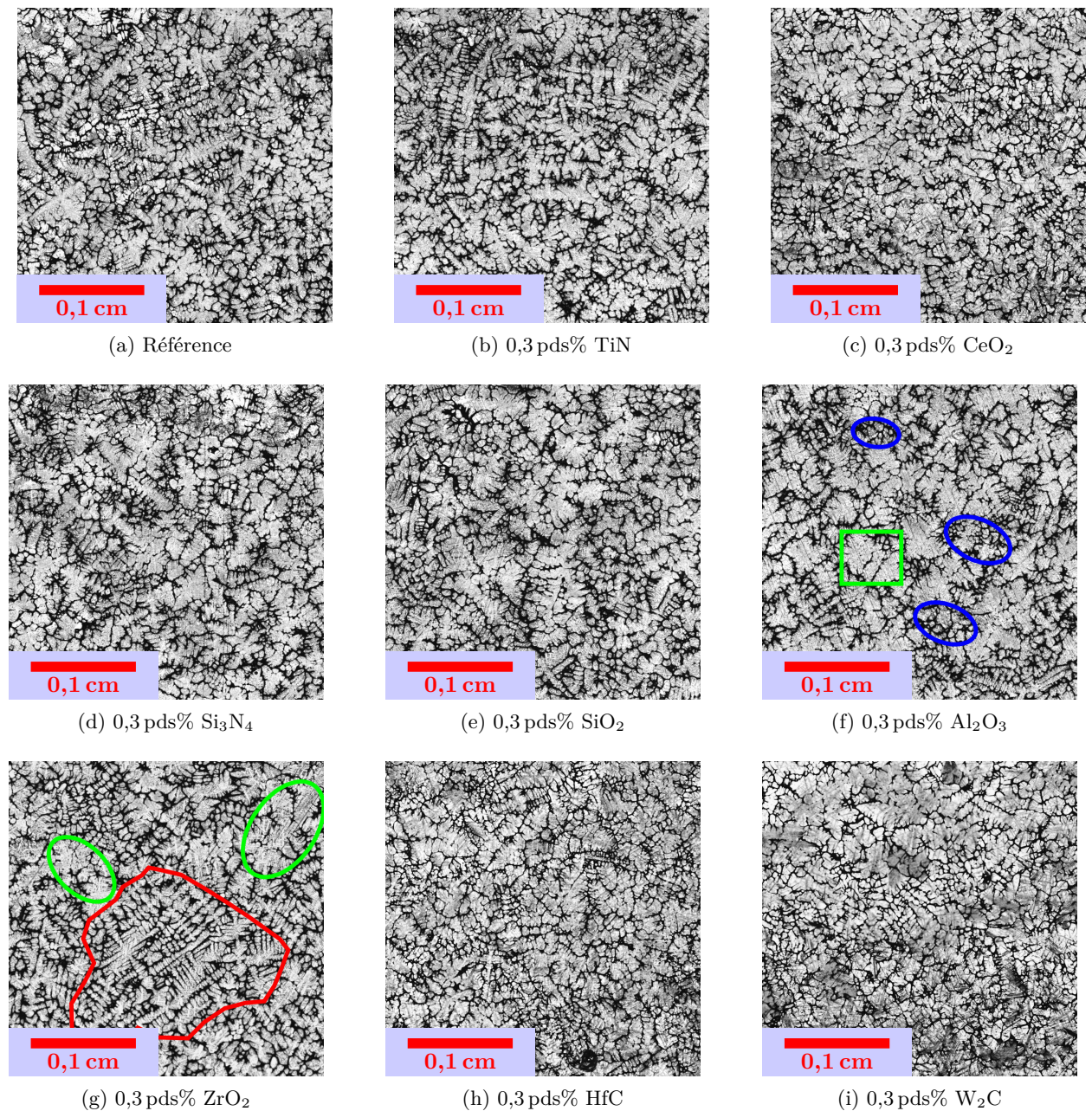


FIGURE 4.3 – Structures de solidification de l'acier référence et des aciers inoculés par addition de poudres

chaque inoculant. Les résultats obtenus sont tracés en fonction de l'écart paramétrique avec la ferrite sur la figure 4.4.

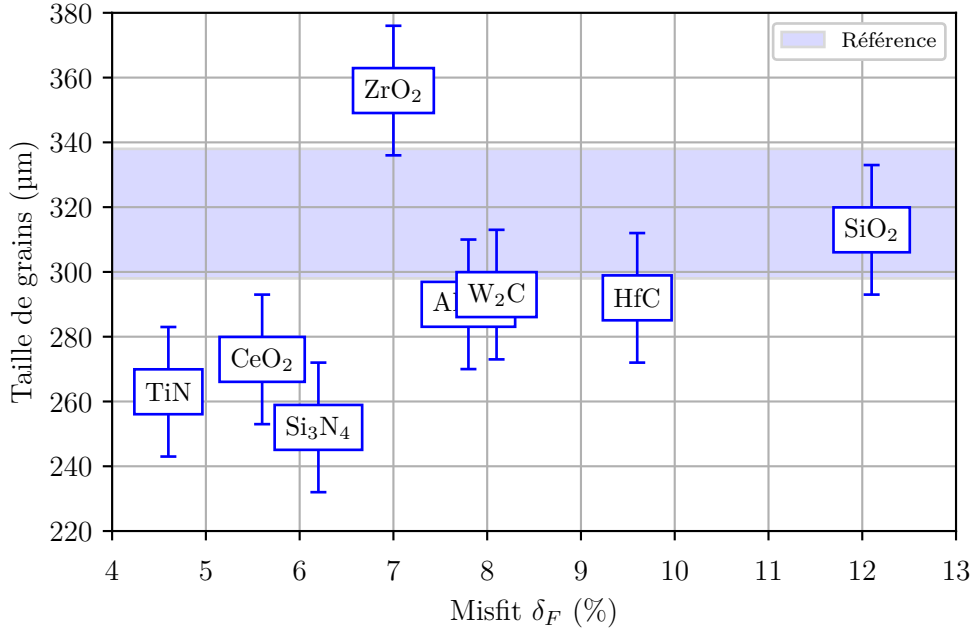


FIGURE 4.4 – Influence de l'inoculation sur la taille des grains de solidification

Pour l'affinement de grains, l'inoculation semble être la plus efficace pour les faibles écarts paramétriques. Les meilleurs candidats sont Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN et CeO<sub>2</sub> pour lesquels l'écart paramétrique est inférieur à 7%. La taille de grains diminue entre 13% et 21% pour ces additions par rapport à la référence. Les essais avec des inoculants possédant des écarts paramétriques intermédiaires (entre 7% et 12%) affichent des niveaux d'affinement qui ne peuvent pas être strictement séparés de la référence avec les incertitudes en présence. Enfin, l'ajout de SiO<sub>2</sub> (écart paramétrique de 12%) n'a permis d'obtenir aucun affinement de la taille de grains. Ceci confirme la littérature existante qui place l'écart paramétrique comme paramètre principal concernant les effets affinants sur la taille de grains, [Dantzig et Rappaz, 2009].

Il est intéressant de commenter que Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> donne un des meilleurs affinements obtenus bien que son produit de solubilité soit assez élevé ( $p_s = 0,8$ ) et son écart paramétrique supérieur à ceux de TiN et de CeO<sub>2</sub>. Le mécanisme est certainement plus complexe qu'un mécanisme de germination hétérogène seul. [Tyas, 2001] a proposé que la germination se produisait sur une phase intermédiaire lors d'expériences sur des cordons de soudure d'une nuance d'acier inoxydable austénitique. Il a vérifié son hypothèse en réalisant une refusion d'un échantillon inoculé. Après refusion, la dissolution des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est supposée complète et plus aucun affinement de la taille de grains n'est observé.

De la même manière, les carbures ont aussi eu un faible effet sur la taille de grains bien que leurs produits de solubilité et leurs vitesses terminales soient grands. Des additions de tungstène et de carbures de tungstène ont déjà été réalisées par [Chaus, 2014] sur des aciers à



outils. L'affinement de la taille de grains observé n'est pas expliqué car l'attention de l'article est focalisée sur la modification du réseau de carbures eutectiques.

Pour étudier les possibilités d'affinement dues à la modification de la composition du liquide, le facteur de restriction de croissance,  $Q$ , a été calculé pour les additions à haut produit de solubilité, [Easton *et al.*, 2010] :

$$Q = \sum_i m_{l_i} (k_{0_i} - 1) C_{0_i} \quad (4.1)$$

avec :

- $m_{l_i}$ , pente de liquidus de l'élément  $i$
- $k_{l_i}$ , coefficient de partage à l'équilibre de l'élément  $i$
- $C_{0_i}$ , composition initiale du liquide en élément  $i$

Toutes les propriétés nécessaires ont été estimées à l'aide de Thermo-Calc (base de données TCFE9) à l'exception de celle de l'hafnium pour lequel le diagramme binaire issu de [Kubaschewski, 2013] a été utilisé. Les concentrations en hafnium, tungstène et silicium ont été calculées en supposant une dissolution totale de l'inoculant ajouté (0,3 pds%).

Pour l'acier référence, le facteur de restriction de croissance vaut 30,7 K/pds%, tandis que, pour  $W_2C$ ,  $Si_3N_4$  et  $HfC$ , il vaut respectivement 30,6, 31,5 et 35,2 K/pds%. Pour  $Si_3N_4$  et  $W_2C$ , l'effet solutal serait faible, tandis qu'il pourrait être responsable d'une partie de l'affinement observé pour le cas  $HfC$ .

Enfin, l'addition de  $ZrO_2$  a provoqué une croissance inattendue de la taille de grains alors même que sa vitesse terminale est haute. La raison pourrait résider dans le signe de la vitesse terminale qui est positif contrairement au cas des carbures. Les particules présentes dans le liquide pourraient être rejetées à l'interface liquide/argon. Quand la solidification commence, ces particules serviraient alors de sites de germination pour des grains colonnaires. Une partie de ces grains pourrait même se détacher et devenir de très grands grains équiaxes comme ceux présents sur les micrographies de la figure 4.3.

**4.1.3.2.3 Morphologie des grains équiaxes** La fraction intragranulaire moyenne qui représente une information morphologique est donnée sur la figure 4.5 pour les différents ajouts.

Les lingots avec additions de  $ZrO_2$  et de  $SiO_2$  affichent des fractions internes beaucoup plus faibles que le reste des essais. Il s'agit d'une confirmation des structures plus dendritiques observées sur les micrographies. À ce sujet,  $Al_2O_3$  et  $Si_3N_4$  qui possèdent des poches de structures dendritiques fines n'ont pas une fraction intragranulaire faible. Ces poches de structures ne sont pas prises en compte dans les mesures de fraction intragranulaire. Pour y remédier, il faudrait développer une technique de mesure de la fraction intragranulaire qui ne soit plus dépendante de la taille de grains.

Pour le cas de l'addition de  $SiO_2$ , comme la vitesse terminale est faible et l'écart paramétrique est haut, les particules vont avoir tendance à suivre le liquide tout en ne servant pas de site de germination. La présence de particules inertes dans le liquide pourrait alors perturber la

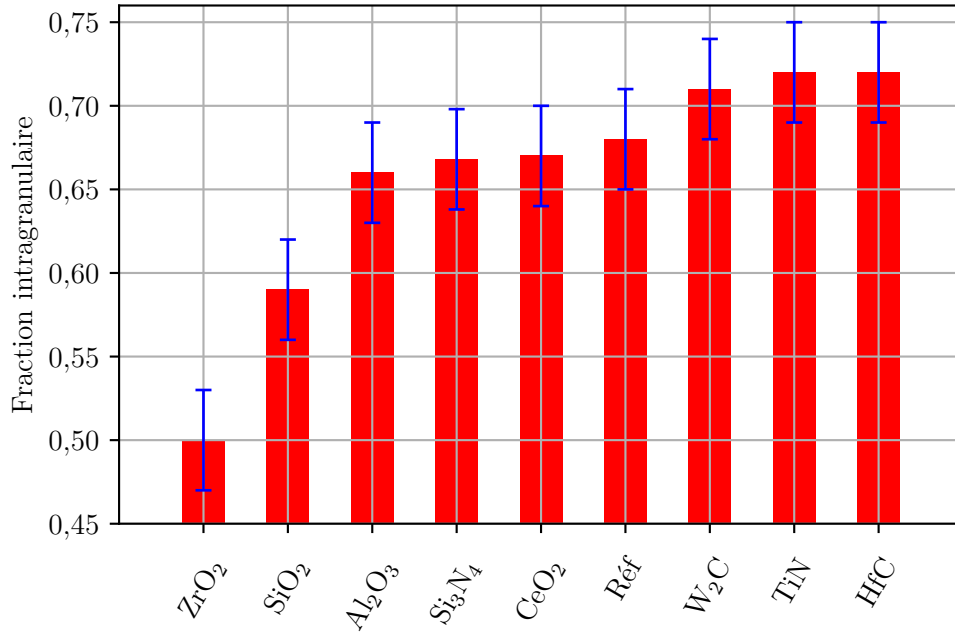
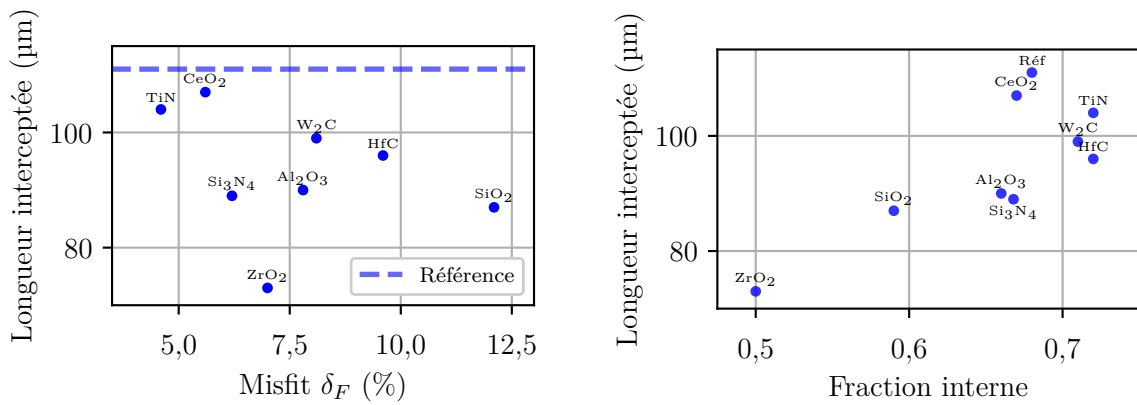


FIGURE 4.5 – Classement des fractions intragranulaires après ajouts de poudres inoculantes



(a) Longueur moyenne interceptée en fonction de l'écart paramétrique

(b) Longueur moyenne interceptée en fonction de la fraction intragranulaire

FIGURE 4.6 – Influence de l'ajout de poudres inoculantes sur la taille moyenne interceptée

croissance de la phase primaire, [Sekhar et Trivedi, 1991]. Une autre explication pourrait être liée à la solidification péritectique de l'acier non inoculé qui se solidifie en ferrite jusqu'à une fraction solide de 18%. Le reste du liquide se solidifie en austénite via une transformation péritectique. Comme l'écart paramétrique  $\text{SiO}_2/\text{austénite}$  est faible, les particules présentes pourraient provoquer des déviations séquentielles des bras de dendrites croissant en austénite, [Granasy *et al.*, 2003], et ainsi résulter en une structure possédant une fraction intragranulaire plus faible.

Un second indicateur morphologique est la longueur moyenne interceptée. Elle est présentée sur la figure 4.6a. Les barres d'erreur ne sont pas représentées dans un souci de visibilité car l'écart-type est inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

Contrairement à l'évolution de la taille de grains, plus l'écart paramétrique est grand, plus la taille moyenne interceptée est faible. Pour obtenir une image plus générale du paramètre de longueur moyenne interceptée, il faut aussi s'intéresser à la morphologie de la structure de solidification considérée. La figure 4.6b montre qu'un lien direct entre la fraction intragranulaire et la longueur moyenne interceptée existe. Pour des structures très dendritiques, la longueur interceptée moyenne est plus faible car des bras secondaires interceptent les lignes de mesure. C'est bien le cas pour les additions de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  comme les observations visuelles précédemment faites peuvent le confirmer. En laissant de côté le cas de  $\text{ZrO}_2$  où le mécanisme de germination est probablement différent, trois régimes peuvent donc être séparés dans le discours :

- Pour les écarts paramétriques élevés, i.e., pour des inoculants moins efficaces du point de vue cristallographique, une diminution importante de la longueur moyenne interceptée est observée. Comme proposé pour le cas de la silice, les particules ne servant pas à faire germer la phase primaire et parvenant à rester dans le liquide pourraient perturber la croissance de la phase primaire et déclencher le passage de structure globulaire vers des structures plus dendritiques.
- Pour des mifits intermédiaires, certaines particules sont utilisées comme site de germination et les particules restantes pourraient permettre d'affiner la longueur moyenne interceptée. Néanmoins, leur nombre serait insuffisant pour déclencher un changement morphologique.
- Enfin, pour de faibles écart paramétriques, les particules sont dans leur majorité utilisées en tant que sites de germination et n'ont donc aucun effet sur la longueur moyenne interceptée.

**4.1.3.2.4 Populations inclusionnaires** Des caractérisations inclusionnaires ont été menées sur l'ensemble des échantillons pour voir si les particules inoculantes ajoutées peuvent être retrouvées dans la matrice métallique. Les résultats de ces investigations sont résumés dans le tableau 4.1.

Pour évaluer la cohérence des observations MEB du tableau 4.1, un calcul d'efficacité de l'inoculant,  $E$ , peut être fait :

$$E = \Delta N / N_{ajout} = (N_{inoc} - N_{ref}) / N_{ajout} \quad (4.2)$$

avec :

- $N_{ref}$ , le nombre de grains équiaxes dans la zone équiaxe de l'acier référence
- $N_{inoc}$ , le nombre de grains équiaxes dans la zone équiaxe dans un acier inoculé
- $N_{ajout}$ , le nombre de grains de poudres de l'ajout de 0,3 pds% d'inoculant

Le nombre de grains dans une expérience de sole froide est lui estimé comme le volume de la zone équiaxe (assimilé à 20 % d'une sphère de rayon 1 cm) divisé par le cube de la taille moyenne de grains (voir le Chapitre 2). Le nombre de grains de poudre inoculante est estimé à l'aide de la densité et du diamètre avec l'hypothèse que les grains sont sphériques et que la distribution est monodisperse (voir le Chapitre 2 pour les propriétés matériaux). Les différents résultats sont présentés dans le tableau 4.2.

Tout d'abord, l'efficacité de  $ZrO_2$  est négative car il y a eu croissance des grains. Pour ce cas spécifique, le nombre de site utilisé a diminué. Pour toutes les autres additions, la taille de grains plus faible des échantillons inoculés équivaut à la création de  $5 \times 10^3$  à  $30 \times 10^3$  nouveaux sites.

Le faible nombre de sites créés permet d'expliquer les observations MEB. Sur les surfaces caractérisées (approximativement le plan horizontal central d'un lingot de sole froide considéré sphérique, soit un disque d'1 cm de diamètre), le nombre théorique d'inclusions visibles,  $N_{MEB}$ , peut être estimé comme :

$$N_{MEB} = S_{MEB} \cdot N_s = S_{MEB} \cdot d_p \cdot N_v \simeq 3 < d_p > \cdot \Delta N / R_{ech} \quad (4.3)$$

avec :

- $S_{MEB}$ , la surface caractérisée en MEB
- $N_s$  et  $N_v$ , les densités surfacique et volumique d'inclusions
- $< d_p >$ , le diamètre moyen inclusionnaire
- $R_{ech}$ , le rayon du lingot de sole froide

L'hypothèse sous-jacente est que les inclusions sont des sphères monodisperses réparties de manière homogène dans le volume d'acier. En fixant  $d_p = 1 \mu m$  et  $N_p = 30 \times 10^3$ , le nombre de particules observables sur un disque de 1 cm de diamètre serait inférieur à 10. Dans la limite des hypothèses prises, ce faible nombre de particules observables pourrait permettre d'expliquer les observations MEB du tableau 4.1.

#### 4.1.3.3 Influence de l'inoculation sur la microségrégation

Avec les résultats précédents à l'esprit, le lien entre les structures de solidification inoculées et la microségrégation est une des interrogations restantes. Cette sous-partie s'attache à mettre en évidence les effets de l'inoculation à ce niveau.

Tableau 4.1 – Résumé des observations MEB pour les échantillons inoculés

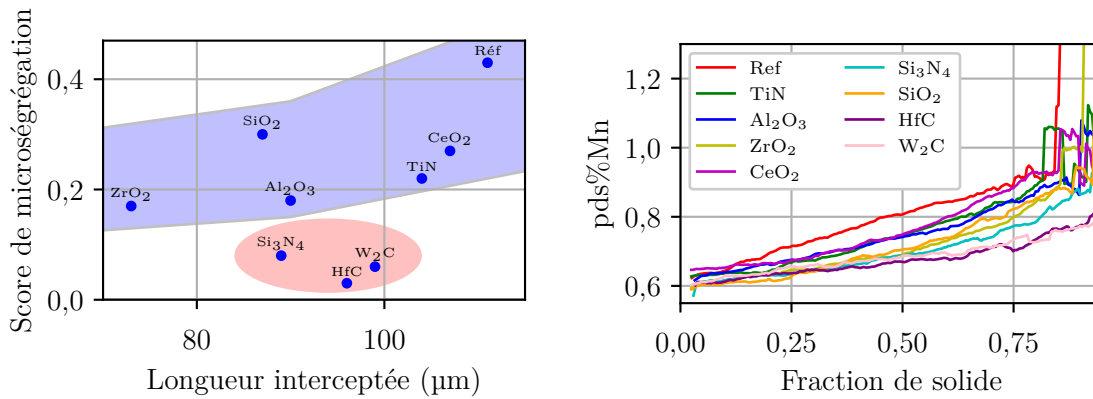
Addition	Observation MEB
TiN	Cluster de 800 particules et de 200 $\mu\text{m}$ de diamètre observé
CeO <sub>2</sub>	Quelques particules observées (<5)
W <sub>2</sub> C	Nombreuses dans la région interdendritique colonnaire
HfC	Nombreuses et encapsulées dans des sulfures de manganèse
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Non observées
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non observées
SiO <sub>2</sub>	Dans la région interdendritique équiaxe et colonnaire

Tableau 4.2 – Efficacité des différents ajouts d'inoculants

Addition	$N_{ref} - N_{inoc}$	Efficacité, $E$ (%)
CeO <sub>2</sub>	$15 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-5}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$8 \times 10^3$	$2,0 \times 10^{-5}$
ZrO <sub>2</sub>	$-7 \times 10^3$	$-1,2 \times 10^{-1}$
SiO <sub>2</sub>	$1 \times 10^3$	$3,8 \times 10^{-7}$
TiN	$20 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-5}$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$26 \times 10^3$	$2,1 \times 10^{-6}$
W <sub>2</sub> C	$7 \times 10^3$	$1,9 \times 10^{-2}$
HfC	$6 \times 10^3$	$5,2 \times 10^{-3}$

**4.1.3.3.1 Intensités de microségrégation** Pour les ajouts de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{W}_2\text{C}$ , les valeurs moyennes sur la grille de mesure en silicium et en tungstène sont respectivement de 0,5 pds% et de 0,25 pds%. Ces teneurs signifient que l'addition de 0,3 pds% de  $\text{W}_2\text{C}$  s'est dissoute à 86 % tandis que celle de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s'est dissoute à 96 %. À contrario, la teneur en hafnium mesurée est nulle pour l'inoculation  $\text{HfC}$ , tandis que la teneur en titane de l'échantillon inoculé (0,03 pds%Ti) est équivalente à la teneur du métal de base. L'hypothèse de la faible dissolution des nitrures de titane est donc validée.

Les scores d'intensité de microségrégation (produit des intensité en chrome, molybdène et manganèse) sont tracés sur la figure 4.7a. Pour toutes les expériences, le score est plus faible après inoculation. Les trois meilleurs scores (dans l'ellipse rouge) sont atteints pour les additions de carbures et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



(a) Lien entre score de microségrégation et longueur moyenne interceptée

(b) Courbes de microségrégation en Mn

FIGURE 4.7 – Analyse de la microségrégation après inoculation par poudres

Pour les échantillons localisés dans la vallée bleue de la figure 4.7a, la diminution de l'intensité de microségrégation peut être attribuée à l'affinement des bras secondaires. Cette explication est insuffisante pour les échantillons de l'ellipse rouge :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{HfC}$ .

Une des différences notables entre ces échantillons et ceux de la vallée bleue est amenée par la comparaison des profils de microségrégation en manganèse (voir figure 4.7b). À haute fraction solide, la teneur en manganèse est plus faible et peu de bruit est observé pour les échantillons  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{HfC}$ . Pour les autres échantillons, le bruit pour des fractions solides supérieures à 0,8 est causé par la présence de sulfures de manganèse proches des points de mesure. Comme ce bruit est absent des échantillons avec des scores de microségrégation plus faibles, il est possible que la séquence de précipitation des sulfures de manganèse joue un rôle sur l'établissement de la microségrégation. Pour étudier cette piste, des caractérisations inclusionnaires supplémentaires concernant les sulfures de manganèse ont été réalisées.

**4.1.3.3.2 Compléments sur les populations de sulfures de manganèse** Avant d'aller plus loin, il est utile de rappeler (voir tableau 4.1) que les inclusions de type  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{HfC}$  ont été

retrouvées dans la zone colonnaire entre les bras secondaires. De plus, les inclusions HfC étaient encapsulées dans des sulfures de manganèse. Sur la figure 4.8, deux exemples de ces inclusions sont proposés.

La phase riche en hafnium apparaît en blanc, l'inclusion de MnS en gris sombre et la matrice en gris clair. Contrairement à la figure 4.8a avec un cœur riche en hafnium de forme bien défini, la zone centrale du précipité de la figure 4.8b est plus complexe. Une phase riche en aluminium est encapsulée dans les restes probables d'une particule de HfC.

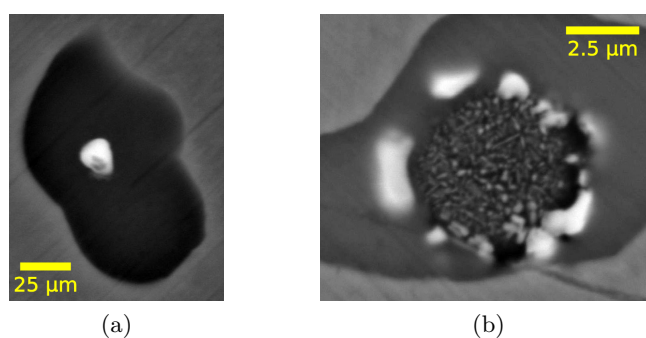


FIGURE 4.8 – Inclusions avec un cœur riche en hafnium (en blanc) et une périphérie de type MnS (en gris foncé)

L'addition de carbures joue donc clairement un rôle sur la précipitation des sulfures de manganèse. En conséquence, des caractérisations inclusionnaires automatisées ont été réalisées sur la population de MnS. Les résultats pour les essais d'inoculation  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , HfC et  $\text{W}_2\text{C}$  et le métal référence sont résumés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Propriétés des sulfures de manganèse avant et après inoculation

Inoculant	$N_v$	$\sqrt{\text{Surface}}$	Élongation
X	$10^{14} \text{ m}^{-3}$	$\mu\text{m}$	-
Référence	1,35	2,7	0,57
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1,18	1,7	0,47
$\text{W}_2\text{C}$	1,74	4,4	0,47
HfC	1,48	1,8	0,50

Le nombre et la taille des MnS varient d'un échantillon à l'autre. Pour les échantillons  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et HfC, ils sont moins allongés et plus fins alors que les densités volumiques sont inchangées. Par contre, pour l'échantillon  $\text{W}_2\text{C}$ , ils sont plus gros (39 % d'augmentation) et plus nombreux (22 % d'augmentation) que ceux du métal de base.

Si ces informations sont couplées avec la localisation des inclusions de carbures côte à côte ou encapsulés dans les MnS, la séquence de précipitation est probablement différente pour les échantillons inoculés. Les particules ajoutées pourraient notamment servir de site de germination pour les sulfures de manganèse et par conséquent appauvrir le liquide en soufre et en manganèse à des fractions solides plus faibles que pour la référence. L'appauvrissement du liquide en soufre est connu pour réduire l'intervalle de solidification tout en modifiant les propriétés à l'interface solide/liquide, e.g. [Liu *et al.*, 2007, Keene, 1993, Mills *et al.*, 1987].

#### 4.1.3.3 Proposition d'un autre mécanisme de modification de la microségrégation

Un calcul d'intensité de ségrégation a été réalisé avec le module Scheil de Thermo-Calc en forçant la solidification soit en austénite, soit en ferrite. Les intensités obtenues sont présentées avec les valeurs expérimentales dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 – Intensités de microségrégation estimées avec Thermo-Calc

	$\gamma$	$\delta$	42CrMo4	Expérimental
$I_{Cr}$	0,16	0,1	0,12	0,35
$I_{Mn}$	0,35	0,25	0,27	0,57

La situation de l'alliage référence correspond à une situation intermédiaire à celle de l'austénite pure et celle de la ferrite pure. La raison est que l'alliage référence subit une transformation péritectique dès que la fraction solide atteint 18 %.

Comme montré dans l'Annexe F par des calculs de température de pointe, la phase stable en croissance pour les paramètres procédés (G, V) de la solidification en creuset froid pourrait être l'austénite. Par contre, des calculs de germination décrits dans la même Annexe F montrent que la phase qui germe est toujours la ferrite et ce quel que soit le type de sites de germination considérés. Les fragments issus du front colonnaire sont donc probablement austénitiques tandis que les grains issus de la germination hétérogène sont ferritiques.

Pour le lingot référence, la majorité des nuclei provient probablement de la fragmentation du solide austénitique, générant donc une intensité de microségrégation élevée. Par contre, la plupart des inoculants possèdent des valeurs plus faibles en intensités de microségrégation. Il pourrait donc s'agir d'un signe que le nombre de grains germant en ferrite est plus important, le résultat direct étant une diminution des intensités de microségrégation.

Trois points possèdent des intensités de microségrégation beaucoup plus faibles que les autres :  $Si_3N_4$ ,  $W_2C$  et  $HfC$ . Pour  $Si_3N_4$ , les explications précédentes fonctionnent bien comme l'atteste la taille de grains plus fine. Pour les carbures, l'hypothèse d'une augmentation du nombre de site de germination est mise à mal par la taille de grains qui n'est pas affectée par l'inoculation. Il faut donc garder à l'esprit le commentaire précédent sur une probable influence de la séquence de précipitation des sulfures de manganèse. En plus de ce possible effet, la dissolution des carbures et donc l'effet de l'enrichissement du liquide en hafnium/tungstène reste à



étudier.

#### 4.1.3.4 Bilan

L'addition de poudres dans des lingotins de 50 g a permis de montrer que la taille de grains obtenue est affinée pour les faibles écarts paramétriques. L'espacement entre bras secondaires, lui, est à l'inverse affiné pour les écarts paramétriques importants.

Les propriétés matériaux permettent d'expliquer ces résultats et confirment les critères de réussite de l'essai. Pour qu'un inoculant puisse affiner la taille de grains, il faut que son écart paramétrique et que sa vitesse terminale soient faibles. Par contre, le critère de produit de solubilité n'est pas déterminant et chaque cas doit être traité individuellement.

Un autre volet de résultats sur la microségrégation a montré que la plupart des inoculants agissait au travers d'une réduction de l'espacement entre bras secondaires ou d'un changement de phase pour la germination. Trois inoculants – HfC, W<sub>2</sub>C et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – permettent d'abaisser les intensités de ségrégation au-delà de cet effet. Il est suspecté que ces composés agissent sur la précipitation des sulfures de manganèse.

De manière générale, les inoculants pourraient aussi jouer un rôle sur la proportion de grains austénitiques provenant de la fragmentation et de grains ferritiques provenant de la germination. Une telle action reste à démontrer.

#### 4.1.4 Coulées inoculées par ajout de ferroalliage de cérium

À la différence des ajouts de poudre, l'ajout de ferroalliage fonctionne différemment. Dans ce cas là, le ferroalliage doit se dissoudre dans le but de créer des inclusions pouvant servir de site de germination.

Cinq compositions différentes ont été testées pour la nuance 42CrMo4 : 0 ; 0,025 pds%Ce ; 0,5 pds%Ce ; 0,1 pds%Ce et 0,2 pds%Ce. Deux niveaux additionnels (0,0075 pds%Ce et 0,0125 pds%Ce) ont aussi été coulés pour tester l'influence de faibles ajouts sur le rendement et sur la population inclusionnaire.

##### 4.1.4.1 Rendement des ajouts réalisés

Des mesures de composition ont été faites par spectroscopie à plasma à couplage inductif d'émission atomique (ICP-AES) avec utilisation d'une solution standard contenant du cérium. Des copeaux de métaux sont prélevés par perçage après un traitement thermique de 2 h à 650 °C pour diminuer la dureté. Les valeurs mesurées et les rendements correspondants sont donnés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 – Mesures ICP et rendements associés

Addition (pds%)	Cérium mesuré (pds%)	Rendement (%)
0,0075	0,0024	32
0,0125	0,0064	51
0,0250	0,0118	47
0,0500	0,0225	45
0,1000	0,0357	36
0,2000	0,0949	47

Les rendements sont situés entre 30 % et 50 %. Ils sont comparables à ceux obtenus dans plusieurs études de la littérature, e.g. [Haakonsen *et al.*, 2011, Van Der Eijk *et al.*, 2001, Li *et al.*, 1988, Ren *et al.*, 2016]. Seuls les rendements des ajouts 0,0075 et 0,1 pds%Ce sont inférieurs à 40 %.

##### 4.1.4.2 Influence de l'inoculation sur les structures de solidification

**4.1.4.2.1 Effet sur la microstructure** Les microstructures du métal de base et des essais inoculés sont présentées sur la figure 4.9. Les images sont toutes positionnées au même endroit dans la zone équiaxe des lingotins. À noter que la zone colonnaire varie peu avec l'ajout de cérium et garde une proportion similaire d'un essai à l'autre.

Pour le niveau d'addition le plus faible ( figure 4.9b), la structure de solidification est beaucoup plus dendritique, i.e., le nombre de bras secondaires par dendrite est plus grand que pour la référence (figure 4.9a). Pour des additions plus hautes en cérium (figures 4.9b à 4.9e), la largeur des troncs primaires des dendrites croît par rapport aux dendrites de l'alliage référence et dans l'alliage avec 0,025 pds%Ce.

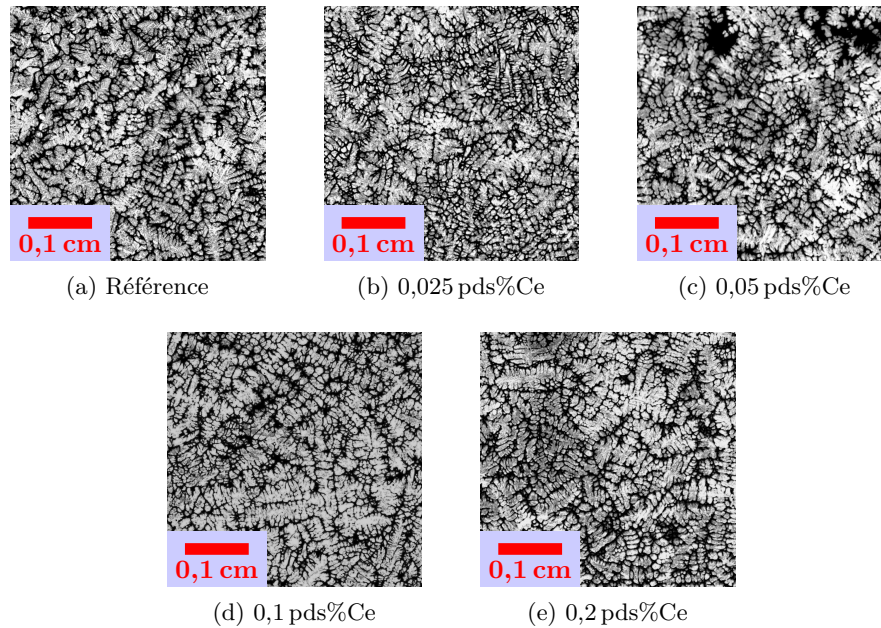
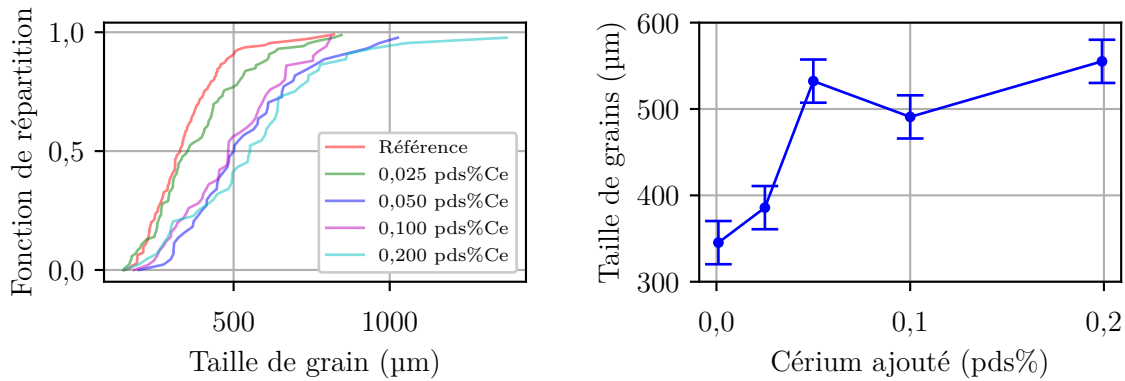


FIGURE 4.9 – Microstructures de la zone équiaxe de l'acier référence et des aciers inoculés au cérium

**4.1.4.2.2 Effet du cérium sur la taille et la forme des grains équiaxes** Pour chaque niveau d'addition, des mesures manuelles de taille de grains ont été faites sur quatre images ( $0,3\text{ cm} \times 0,3\text{ cm}$ ) de la zone équiaxe par échantillon. Les fonctions de répartition et l'évolution de la taille de grains moyenne sont respectivement données dans les figures 4.10a et 4.10b.

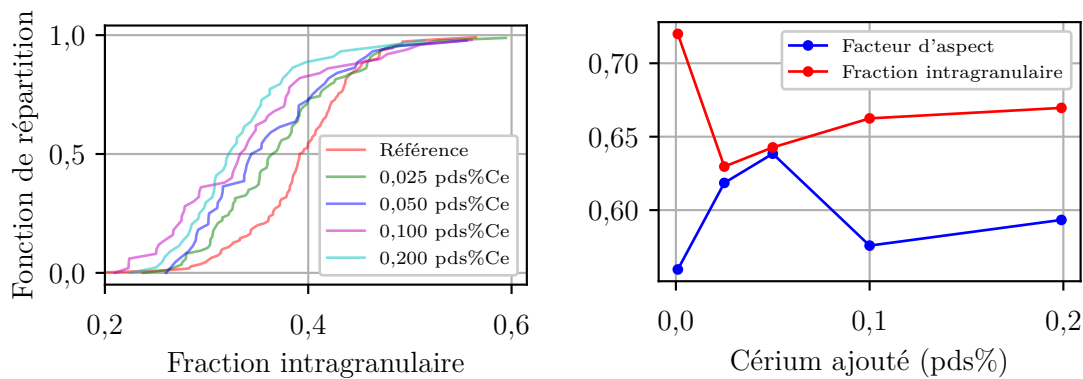
L'addition de 0,025 pds%Ce provoque un grossissement des grains qui est modéré car la première moitié de la fonction de répartition est similaire à celle du métal de base. Par contre, la seconde moitié est translatée de  $100\text{ }\mu\text{m}$  vers les tailles plus grandes. Les plus hautes additions présentent des fonctions de répartition similaires translatées de  $200\text{ }\mu\text{m}$  avec des pentes plus faibles que pour le cas du métal de base. Les très grandes tailles de grains sont très dépendantes de la fenêtre de mesure. Autrement dit, les queues des fonctions de répartition devraient en toute rigueur être laissées en dehors de l'analyse. Pour des raisons statistiques, cette précaution n'a pas été prise ici. Cela pourrait être une des raisons expliquant pourquoi les grandes tailles de grains de l'échantillon 0,1 pds%Ce sont éloignées des autres mesures. La diminution de la taille moyenne de l'échantillon 0,1 pds% est due à l'absence de gros grains équiaxes dans les mesures effectuées. Ces tendances se retrouvent sur l'information exprimée en valeur moyenne de la figure 4.10b.



(a) Effet du cérium sur les fonctions de répartition de taille de grains (b) Évolution de la taille de grain 2D moyenne par rapport à la teneur en cérium ajoutée

FIGURE 4.10 – Influence du cérium sur la taille de grains équiaxes

Pour chaque échantillon, des mesures morphologiques ont aussi été faites pour quantifier l'effet du cérium (voir figure 4.11). Pour la référence, la fraction intragranulaire varie de 0,2 à 0,55 et la distribution prend la forme d'une loi normale. Cette dernière montre qu'il y a un faible pourcentage de grains globulaires (hautes fractions intragranulaires) coexistant avec un faible pourcentage de grains plus dendritiques (faibles fractions intragranulaires). Cependant, la majorité des grains est située dans l'intervalle de fraction granulaire compris entre 0,35 et 0,45.



(a) Fonctions de répartition des fractions intragranulaires sans et avec ajouts de cérium (b) Fractions intragranulaires et facteurs d'aspect moyens en fonction de la teneur en cérium ajoutée

FIGURE 4.11 – Influence du cérium sur la forme des grains équiaxes

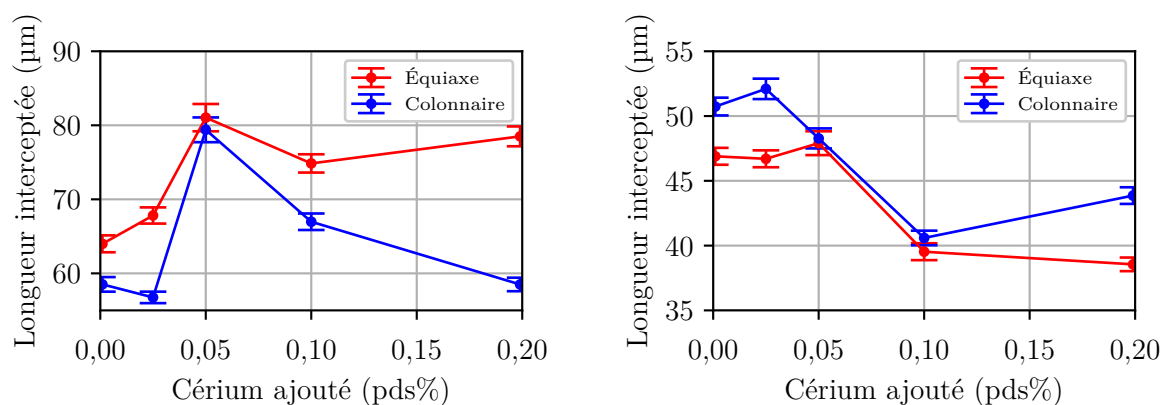
Après ajout de cérium, les fractions intragranulaires obtenues sont très différentes. Quand la teneur en cérium ajoutée augmente, les distributions (figure 4.11a) sont translatées vers des fractions intragranulaires faibles. La forme de ces distributions devient log-normale avec des pentes beaucoup plus fortes en début de courbe indiquant une plus grande proportion de grains dendritiques. Cette tendance est retranscrite sur la figure 4.11b avec une chute de la fraction intragranulaire moyenne dès la première addition en cérium. Les observations visuelles sont

directement validées par l'évolution obtenue.

En plus de la baisse de la fraction intragranulaire, les facteurs d'aspects moyens augmentent. Cela pourrait être une preuve que la transition colonnaire-équiaxe n'est pas encore finie et que les grains mesurés dans les échantillons enrichis au cérium ne sont pas strictement équiaxes.

Pour les additions en cérium plus hautes que 0,05 %Ce, les fractions intragranulaires croissent légèrement tandis que le facteur d'aspect revient à la valeur de la référence. L'augmentation de la fraction intragranulaire est probablement générée par le grossissement des bras secondaires et des bras primaires, voir les figures 4.9d et 4.9e.

**4.1.4.2.3 Longueur moyenne interceptée** L'étude des longueurs interceptées est une méthode rapide pour gagner une information statistiquement fiable sur la taille d'une structure. Des changements très fins peuvent être ainsi décelés sans intervention extérieure subjective comme pour le cas d'une mesure manuelle. La figure 4.12a résume les mesures de longueurs interceptées sur le solide faiblement riche en soluté tandis que la figure 4.12b concerne le solide fortement enrichi.



(a) Influence du cérium sur la finesse de la structure (b) Influence du cérium sur la répartition du solide fortement ségrégué

FIGURE 4.12 – Influence de l'addition de cérium sur les longueurs caractéristiques mesurées par la technique des intercepts

La distinction de niveau de gris entre ces deux solides provient de l'attaque comme vu sur la figure 4.9. Bien que les longueurs interceptées de ces deux figures soient – d'un point de vue mathématique – complémentaires, l'information apportée est légèrement différente. D'un côté, les intercepts réalisés sur les cœurs de dendrites (en gris clair sur la figure 4.9) sont une mesure de la finesse du réseau dendritique, i.e., la longueur moyenne interceptée combine une information sur la longueur et la largeur des bras secondaires et primaires. De l'autre côté, les longueurs interceptées dans le solide fortement ségrégué (en noir sur la figure 4.9) sont directement liées à l'espace disponible pour la circulation du liquide en fin de solidification, i.e., la perméabilité. Cette longueur est comprise entre l'espacement secondaire et la distance entre les grains.

Sur la figure 4.12a, il apparaît que le cérium élargit les troncs dendritiques dans la zone

équiaxe. Un plateau semble même être atteint après 0,5 pds%. Pour la zone colonnaire, il n'y a pas de plateau et une chute brusque se produit après 0,5 pds% jusqu'à retourner au niveau de la référence pour l'ajout de 0,2 pds%Ce.

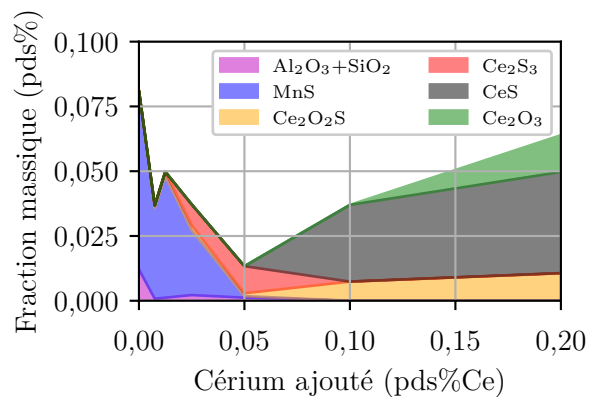
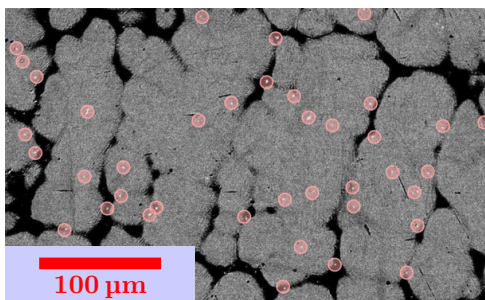
Dans le même temps, la largeur des zones fortement ségréguées (voir figure 4.12b) décroît après 0,025 pds%Ce et 0,05 pds%Ce pour les structures colonnaires et équiaxes respectivement. Le liquide en fin de solidification a donc moins d'espace pour circuler.

**4.1.4.2.4 Effet modificateur du cérium sur les inclusions** Des exemples d'inclusions entourées manuellement sont présentés sur les échantillons attaqués et observés au MEB sur la figure 4.13a pour l'addition 0,2 pds%Ce. Les inclusions contenant du cérium (en blanc et entourées) sont dispersées de manière aléatoire dans l'échantillon : certaines d'entre elles sont observées à cœur de dendrites (gris) tandis que d'autres sont présentes entre les bras secondaires dans des zones fortement concentrées en soluté (en noir).

Concernant la composition de ces inclusions, des caractérisations automatiques MEB et EDX ( $\approx 800$  inclusions par échantillon) ont été réalisées. L'ensemble des inclusions analysées est séparé en différentes classes basées sur la composition chimique. Pour chacune des classes, la densité volumique d'inclusions,  $N_v$ , est obtenue à l'aide d'une hypothèse d'inclusions sphériques monodispersés ( $N_v \simeq N_s / \langle d_{2D} \rangle$ ). De plus, la densité de chaque inclusion,  $\rho_{inc}$ , a été estimée par une loi des mélanges atomiques sur le volume molaire,  $V_m$ , et sur la masse molaire,  $M$ , ( $\rho_{inc} = \sum_i c_i M_i / \sum_i c_i V_{m_i}$  avec  $i$ , indice désignant une des espèces chimiques composant l'inclusion). À l'aide de ces propriétés, la fraction massique d'inclusions,  $pds\%_{inc}$ , peut être estimée comme :

$$pds\%_{inc} = 100 \cdot \frac{\langle \rho_{inc} \rangle}{\rho_{acier}} \cdot N_v \cdot \frac{4}{3} \pi \langle d_{2D} \rangle^3 \quad (4.4)$$

La densité de l'acier solide,  $\rho_{acier}$ , a été fixée à  $7800 \text{ kg m}^{-3}$ . Les résultats – pour chaque classe d'inclusions définie – sont fournis dans la figure 4.13b.



(a) Répartition des inclusions dans l'échantillon 0,2 pds%Ce

(b) Évolution de la composition des inclusions par rapport à la teneur ajoutée en cérium

FIGURE 4.13 – Effet du cérium sur les populations inclusionnaires

Les additions de cérium commencent par graduellement diminuer la fraction massique de sulfures de manganèse et d'oxydes ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) jusqu'à atteindre une fraction nulle pour ces composés autour de 0,05 pds%Ce. Ces inclusions sont remplacées par des sulfures et des oxysulfures de cérium. Pour la plus haute addition de cérium, des oxydes de cérium ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) sont aussi rencontrés.

En plus de leurs compositions, les caractéristiques géométriques de ces inclusions peuvent aussi être déterminées. Les principales d'entre elles, comme la densité volumique,  $N_v$ , l'aire moyenne et le facteur d'allongement moyen sont données dans le tableau 4.6. La densité volumique a été estimée à l'aide la densité surfacique,  $N_s$ , et du diamètre moyen des inclusions (supposées sphériques et monodisperses),  $\langle d \rangle$ , comme  $N_v = N_s / \langle d \rangle$ .

Tableau 4.6 – Caractéristiques géométriques des inclusions après ajouts de cérium

Addition	$N_v$	$\sqrt{\text{Aire moyenne}}$	Élongation
pds%Ce	$10^{14} \text{ m}^{-3}$	$\mu\text{m}$	X
Référence	1,4	1,75	1,8
0,0075	1,6	1,3	1,55
0,0125	1,25	1,75	1,52
0,0250	1,5	1,55	1,43
0,0500	0,25	1,6	1,12
0,1000	1,1	1,48	1,28
0,2000	2,1	1,47	1,35

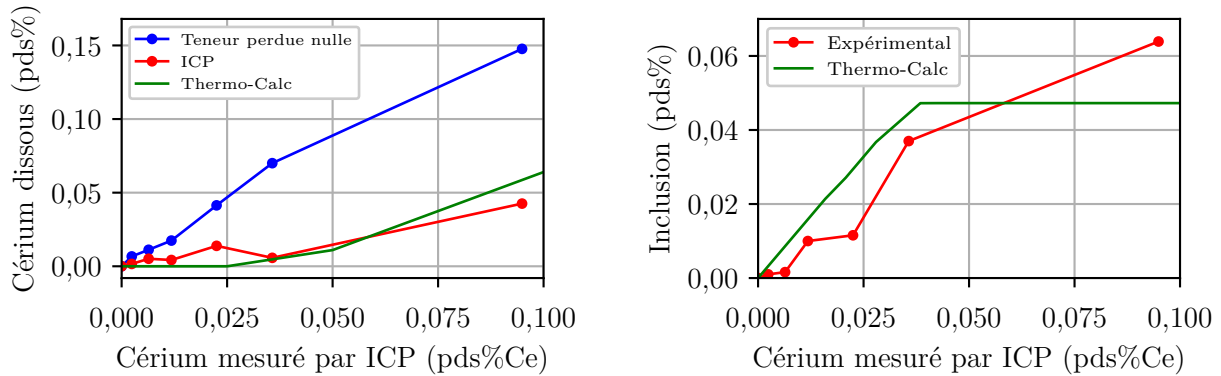
Deux régimes différents existent : le premier dans lequel les sulfures de manganèse et les inclusions au cérium coexistent entre 0 et 0,05 pds%Ce et le second où toutes les inclusions sont riches en cérium. Pour toutes les additions, il apparaît clairement que le cérium possède un effet bénéfique sur le facteur d'élongation qui peut être réduit de 1,8 à 1,35. Les inclusions au cérium sont plus circulaires que les MnS de forme allongée retrouvés dans le métal de référence. Enfin, la taille moyenne des inclusions est aussi plus fine pour le cas des échantillons inoculés au cérium avec une taille minimale atteinte pour l'addition de 0,075 pds%Ce.

**4.1.4.2.5 Effet solutal de l'ajout de cérium** Dans la littérature, des preuves existent sur la diminution de la tension interfaciale par la présence de cérium dissous. Il est possible d'estimer cette dernière par trois bilans de masses différents dont les résultats sont présentés sur la figure 4.14a :

- En soustrayant le cérium ajouté et le cérium contenu dans les inclusions expérimentales, et donc, en supposant que la teneur perdue en cérium est nulle. (en bleu)

- En soustrayant le cérium mesuré par ICP et le cérium contenu dans les inclusions expérimentales. (en rouge)
- En soustrayant le cérium ajouté et le cérium contenu dans les inclusions prédites par Thermo-Calc. (en vert)

Un calcul similaire pour les fractions inclusionnaires totales est présenté dans la figure 4.14b.



(a) Comparaison des niveaux de cérium dissous expérimentaux et théoriques (b) Comparaison des fractions massiques d'inclusion expérimentales et calculées

FIGURE 4.14 – Proportions de cérium dissous et de cérium inclusionnaire

La teneur expérimentale en cérium dissous est assez loin du cas perte de cérium nulle. De telles différences peuvent être expliquées par la présence d'oxygène adsorbé sur la surface de l'échantillon avant la réalisation de la fusion. Cet oxygène pourrait ensuite être consommé par une réaction d'oxydation du cérium. Les inclusions formées n'entreraient pas dans le liquide, par exemple, parce qu'elles ne parviennent pas à surmonter l'énergie interfaciale, [Shang *et al.*, 2009]. Cette hypothèse est directement confirmée par les aspects visuels des lingots qui sont (contrairement à la référence) partiellement couverts d'une peau orangée-violacée. L'apparition de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  dans l'échantillon inoculé avec 0,2 pds%Ce est aussi un indice supplémentaire d'une possible augmentation de la concentration en oxygène. Cette explication permet aussi de comprendre pourquoi la fraction massique d'inclusion de la plus haute concentration mesurée en cérium par ICP est plus importante que le calcul Thermo-Calc.

Lorsque la teneur en ferroalliage ajouté croît, le métal liquide s'enrichit en silicium, cérium et manganèse mais s'appauvrit en soufre. Cette variation de la composition initiale du liquide peut être déduite des calculs Thermo-Calc et permet d'étudier les possibles effets solutaux dus à l'addition du ferroalliage EGR contenant du cérium. La composition initiale du liquide en fonction de l'ajout en ferroalliage est présentée sur la figure 4.15 pour les éléments dont la composition varient (Ce, O, S et Si). La composition en cérium mesuré par ICP est représenté à titre indicatif en trait plein.

Le facteur de restriction de croissance,  $Q$ , qui est un paramètre d'intérêt pour l'évaluation des effets affinants dus aux solutés est défini comme : [Greer *et al.*, 2003]



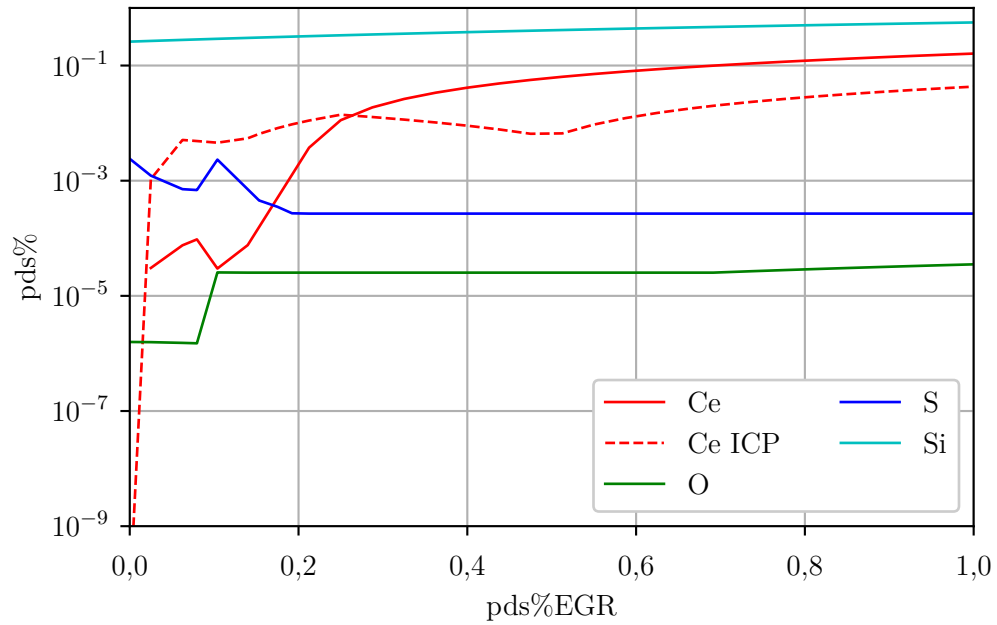


FIGURE 4.15 – Effet de l'addition de ferroalliage sur la composition initiale du liquide

Tableau 4.7 – Paramètres utiles pour les calculs sur les effets solutaux de l'inoculation au cérium  
<sup>a</sup> : coefficients de diffusion dans le fer pur à 1600 °C extraits de [Moroz et Prihod'ko, 2014], <sup>b</sup> : [Kavulicova et al., 2006], <sup>c</sup> : valeurs estimées à l'aide de Thermo-Calc, <sup>d</sup> : valeurs extraites de [Tang et al., 2013]

Élément	$m_l$ (K/pds%)	$k_0$	$D_l$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
C	-85 <sup>c</sup>	0,17 <sup>c</sup>	3,7 <sup>a</sup>
Cr	-1,6 <sup>c</sup>	0,93 <sup>c</sup>	0,9 <sup>a</sup>
Mn	-5,1 <sup>c</sup>	0,75 <sup>c</sup>	0,3 <sup>a</sup>
Mo	-2,7	0,81 <sup>c</sup>	3,2 <sup>a</sup>
Si	-10,5 <sup>c</sup>	0,7 <sup>c</sup>	2,4 <sup>a</sup>
S	-33,4 <sup>b</sup>	0,052 <sup>b</sup>	20 <sup>d</sup>
O	-55,3 <sup>b</sup>	0,16 <sup>b</sup>	47,5 <sup>d</sup>
Ce	-7,7 <sup>c</sup>	0,026 <sup>c</sup>	14 <sup>a</sup>

$$Q = \sum_i m_i (k_{0_i} - 1) C_{0_i} \text{ avec } i \in [\text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{O}, \text{S et Ce}] \quad (4.5)$$

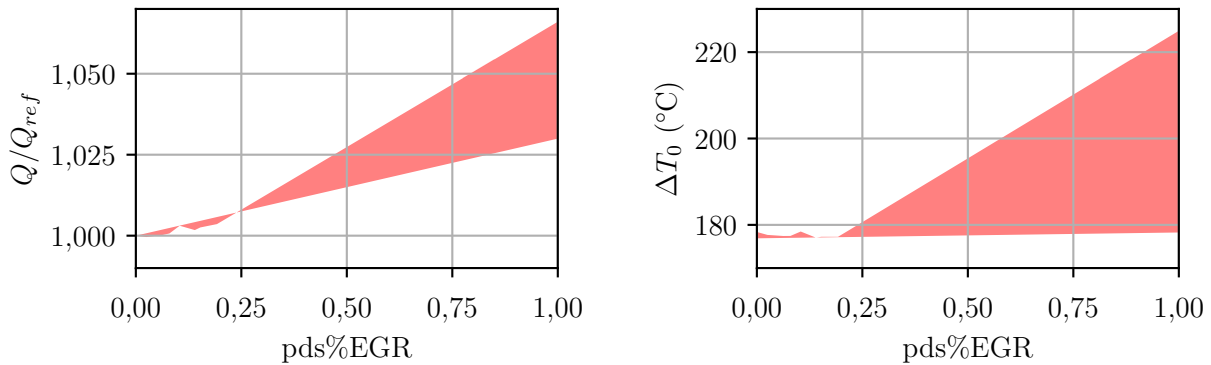
- $k_{0_i}$ , coefficient de partition à l'équilibre de l'élément chimique  $i$
- $m_i$ , pente de liquidus de l'élément chimique  $i$
- $C_{0_i}$ , composition initiale du liquide de l'élément chimique  $i$

Les propriétés matériaux requises sont données dans le tableau 4.7.

Les résultats des calculs de coefficients de restriction de croissance sont donnés dans la figure 4.16a. Toutes les courbes sont normalisées par rapport aux valeurs obtenues pour le métal de référence,  $Q_{\text{ref}}$ . Les résultats sont tracés sous la forme d'une région dont les bornes correspondent :

- au calcul sans cérium dissous
- et au calcul avec la quantité de cérium dissous donnée par Thermo-Calc

La concentration réelle du liquide est probablement comprise entre ces deux cas limites.



(a) Évolution du coefficient de restriction de croissance en fonction de l'ajout de ferroalliage (b) Évolution de l'intervalle de solidification en fonction de l'ajout de ferroalliage

FIGURE 4.16 – Effets solutaux dus à l'ajout de ferrocérium

Jusqu'à une teneur de 0,125 pds% en ferroalliage ajoutée, les deux scénarios sont similaires et le coefficient de restriction de croissance augmente principalement à cause de l'enrichissement en silicium. Au-delà de cette valeur, le coefficient de restriction de croissance pour le cas avec cérium dissous augmente car un nouveau terme apparaît :  $Q_{\text{Ce}} = m_{\text{Ce}} C_{0_{\text{Ce}}} (k_{0_{\text{Ce}}} - 1)$ . Malgré cette augmentation, l'amplitude du changement reste faible.

De la même manière l'intervalle de solidification,  $\Delta T_0$ , peut être estimé en linéarisant les nappes de solidus et de liquidus :

$$\Delta T_0 = T_l - T_S = \sum_i m_i C_{0_i} \frac{(k_{0_i} - 1)}{k_{0_i}} = \sum_i \frac{Q_i}{k_{0_i}} \quad (4.6)$$

avec :

- $T_l$ , température de liquidus
- $T_s$ , température de solidus

Le résultat est donné sur la figure 4.16b. Pour ce calcul, les éléments avec un faible coefficient de partage comme le cérium, le soufre et l’oxygène agissent de manière forte sur l’intervalle de solidification. Dans la littérature, il a déjà été proposé que de plus grands intervalles de solidification sont favorables à la fragmentation car les bras dendritiques sont plus fins et que les fragments ont plus de chances de survivre à cause de l’augmentation de la surfusion constitutionnelle à l’avant du front colonnaire, [Jackson *et al.*, 1966, Qingyou *et al.*, 1988, Xu *et al.*, 2006]. Ce type de mécanisme a déjà été proposé pour expliquer l’action du niobium dans les aciers inoxydables ferritiques, [Shan *et al.*, 2011]. Comme le cérium provoque le grossissement des grains et des cous interdendritiques, ce mécanisme ne se produit pas ici.

D’après l’étude de [Rappaz et Boettinger, 1999], l’espacement entre bras secondaires,  $\lambda_2$ , peut être estimé en croissance contrainte comme :

$$\lambda_2 = 5,5M^{1/3} \left( \frac{\Delta T_0}{GV} \right)^{1/3} \quad (4.7)$$

avec :

$$M = \frac{166\Gamma_{sl}}{\sum_i m_{l_i}(k_{0_i} - 1)(C_{f_i} - C_{0_i})/D_{l_i}} \ln \left( \frac{\sum_i m_{l_i}(k_{0_i} - 1)C_{f_i}/D_{l_i}}{\sum_i m_{l_i}(k_{0_i} - 1)C_{0_i}/D_{l_i}} \right) \quad (4.8)$$

avec :

- $C_{f_i}$ , composition finale du liquide de l’élément chimique  $i$
- $D_{l_i}$ , coefficient de diffusion dans le liquide de l’élément chimique  $i$

La plus grande inconnue de l’équation 4.8 est le coefficient de Gibbs-Thomson,  $\Gamma_{sl}$ . Bien que le cérium soit connu pour être un élément hautement actif surfaciquement, [Braun et Skok, 1965] ont reporté qu’un ajout de 0,1 pds%Ce fait passer la tension interfaciale solide/liquide de 53 à 50 erg/cm<sup>2</sup>. De plus, [Geise et Herzig, 1985] ont proposé d’utiliser pour les alliages multiconstitués :

$$\Gamma_{sl} \propto \left( \frac{V_m^s}{N_a} \right)^{1/3} T \quad (4.9)$$

avec :

- $V_m^s$ , volume molaire de la phase solide  $s$
- $N_a$ , nombre d’Avogadro
- $T$ , température

L’influence des éléments d’alliage réside dans la dépendance du volume molaire de la phase solide à la composition de l’alliage. Avec l’aide de Thermo-Calc et de son module Scheil-Gulliver, il est directement possible d’estimer le volume molaire d’une phase au cours de la solidification. Pour une addition de 0,2 pds%Ce, le volume molaire des phases solides,  $s \in [\text{BCC}, \text{FCC}]$ , ne

change pas de plus de 1 % par rapport aux volumes molaires des phases solides pour l'acier référence, et cela, jusqu'à une fraction solide de 0,9. L'amplitude de ce changement est incompatible avec celle du changement constaté par Braum et Skok (6 %). Dans la suite de la discussion, le coefficient de Gibbs-Thomson sera considéré constant. Des expériences de solidification unidirectionnelle d'après le travail de [Mizukami *et al.*, 2012] seraient nécessaires pour évaluer la tension interfaciale solide/liquide réelle.

Un autre point bloquant de l'équation 4.8 est de connaître la composition finale du liquide pour chacun des solutés,  $C_{f_i}$ . Pour Si, Cr, Mo, et Mn, ces compositions peuvent être estimées à l'aide des mesures par microsonde; tandis que pour C, Ce, O et S, elles ont été obtenues à partir de calculs Scheil réalisés avec Thermo-Calc.

Après normalisation de l'équation 4.7 par rapport à la valeur de la référence,  $\lambda_2(\text{Ref})$ , il est directement possible de comparer les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales comme présenté en figure 4.17. L'hypothèse sous-jacente pour pouvoir réaliser cette comparaison est que le produit  $G \cdot V$  reste constant pour toutes les expériences.

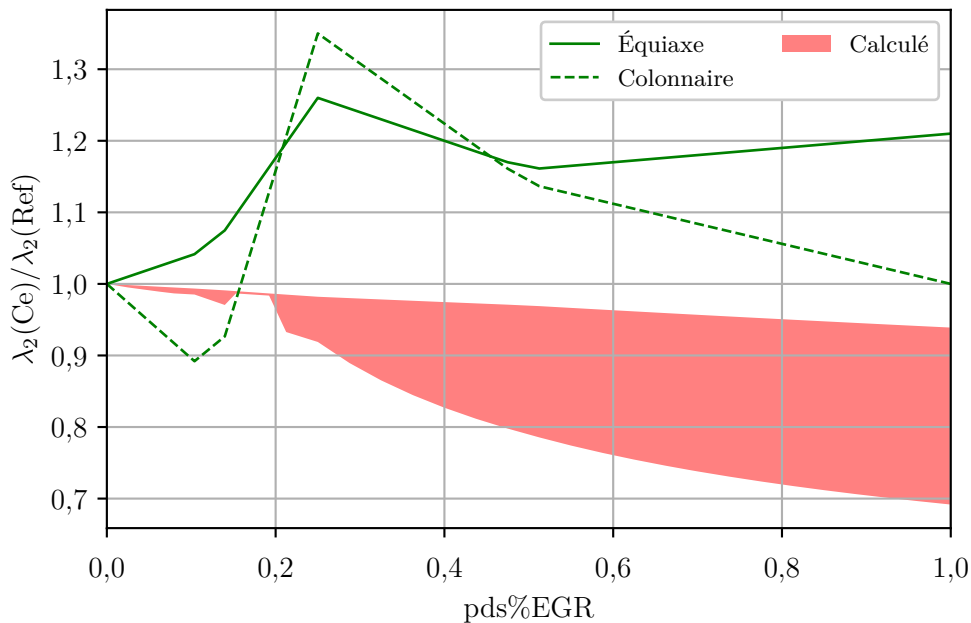


FIGURE 4.17 – Comparaison entre l'espacement entre bras secondaires expérimental et calculé en fonction de la teneur en cérium

D'après les calculs effectués, il semble que le cérium devrait induire un affinement des espacements secondaires. Ce dernier ne correspond pas aux mesures expérimentales.

Différentes pistes peuvent être avancées et sont discutées ci-après pour expliquer les résultats des calculs :

- La longueur interceptée ne correspond pas strictement à l'espacement entre bras secondaires. Sur les expériences de sole froide, des mesures manuelles d'espacement secondaire ne peuvent pas être menées de manière satisfaisante d'un point de vue statistique. En

effet, le nombre de bras secondaires par dendrite est faible et le nombre total de bras secondaires est insuffisant pour obtenir une moyenne dans un intervalle de confiance à 95 % suffisamment restreint.

- Une estimation du coefficient correctif nécessaire  $\Gamma_{sl}(\text{Ref})/\Gamma_{sl}(\text{Ce})$  pour que les courbes expérimentales et la limite basse (avec cérium dissous) de la courbe théorique de la figure 4.17 soient confondues peut être faite. Pour les valeurs supérieures à 0,05 pds%Ce pour les structures colonnaires, ce coefficient est situé entre 1,25 et 1,45. À titre de comparaison, [Guo et Suito, 1999] indique un coefficient similaire de 1,45 en comparant la différence d'espacement entre bras secondaires pour une teneur en cérium dissout de 0,145 et 0,761 pds%Ce. De plus, [Braun et Skok, 1965] indiquent un rapport de 1,06 sur leurs mesures de tension interfaciale entre le fer pur et le liquide avec 0,1 pds%Ce ajouté.

Cette diminution pourrait aussi provenir du passage d'une croissance austénitique pour la référence à une croissance ferritique pour les alliages inoculés. En effet, le rapport des coefficients de Gibbs-Thomson austénite/ferrite pour un alliage Fe - 1 pds%Cr à 1600 °C estimé d'après l'équation 4.9 vaut 1,2.

#### 4.1.4.3 Influence de l'inoculation sur la microségrégation

Il a été choisi de présenter les intensités de ségrégation pour les éléments principaux de l'acier utilisé, i.e., chrome, manganèse, molybdène et silicium sur la figure 4.18.

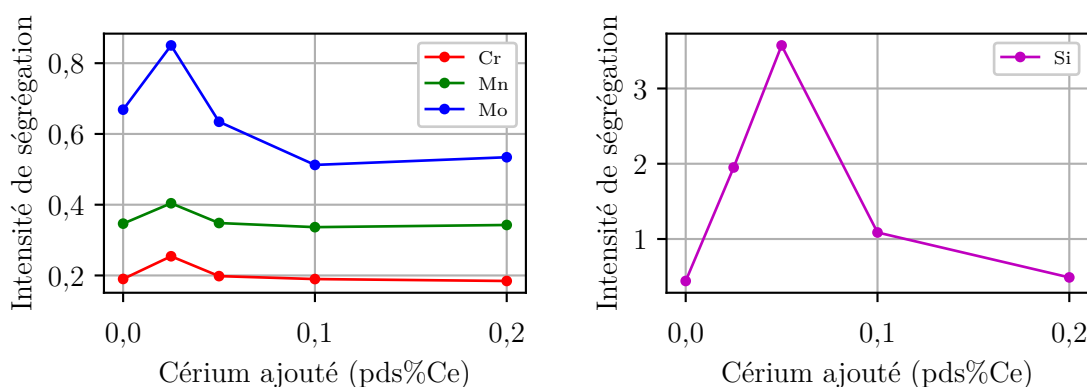


FIGURE 4.18 – Effet du cérium sur l'intensité de la microségrégation

Pour le chrome, le manganèse et le molybdène, les intensités de microségrégation pour l'addition de 0,025 pds%Ce sont plus importantes que pour la référence. À plus hautes teneurs ajoutées, les intensités deviennent plus faibles que pour la référence. L'intensité en silicium, élément qui est nativement présent dans l'alliage référence et dans le ferroalliage inoculant, a un comportement différent. Après une augmentation pour les deux premiers ajouts, elle décroît jusqu'à retourner au niveau de la référence pour l'addition de 0,2 pds%Ce. Cette évolution correspond assez bien à celle de la longueur interceptée dans les structures équiaxes (figure 4.12).

Dans le dispositif expérimental, l'effet de la convection doit être pris en compte à cause des forces électromagnétiques. L'effet du cérium sur la vitesse du liquide est inconnu. Un calcul Scheil avec Thermo-Calc pour les additions réalisées montre que les densités du liquide avec cérium ne se comportent pas de la même façon durant la solidification (figure 4.19).

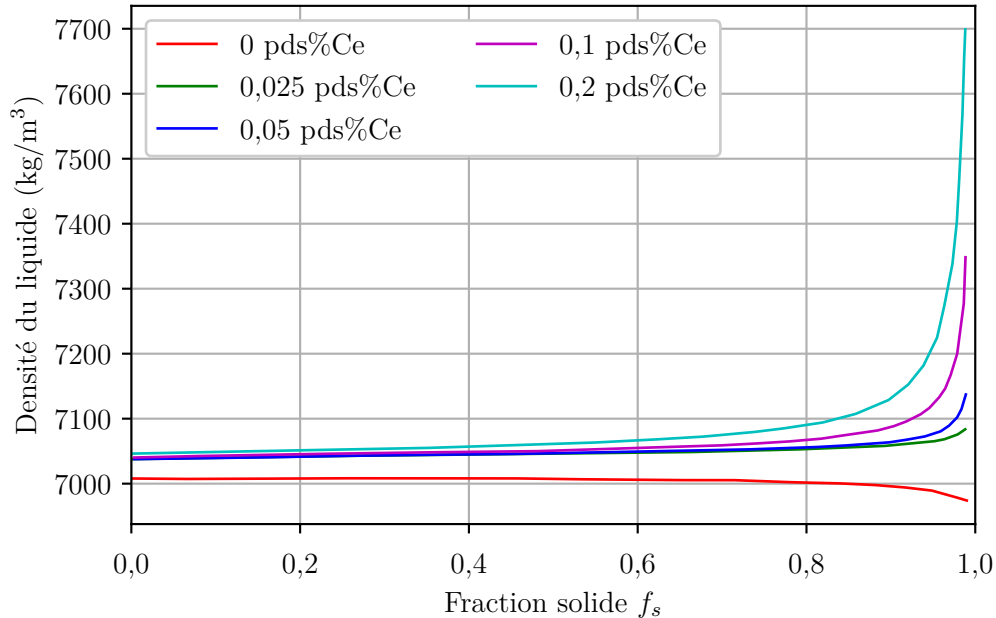


FIGURE 4.19 – Effet de la teneur en cérium sur la densité de la phase liquide au cours de la solidification

En plus de présenter des valeurs initiales différentes, la densité du liquide en fin de solidification augmente pour les échantillons inoculés. Dans l'alliage de base, la diminution de la densité provient de l'enrichissement du liquide en élément plus léger que le fer ; tandis que pour les alliages inoculés, le cérium, élément très dense, augmente la densité de la phase liquide.

En plus de ce changement, la morphologie des grains devient plus dendritique après addition de cérium. Ainsi, la perméabilité du milieu dendritique change probablement. L'ensemble de ces informations montre que la circulation du liquide est probablement très différente pour les échantillons inoculés. Il pourrait s'agir de la cause des différentes intensités de microségrégation.

#### 4.1.5 Discussion

Dès la première addition de cérium, la taille des grains équiaxes augmente. À première vue, ces résultats semblent en contradiction avec la littérature. Néanmoins, le nombre d'études qui mesurent réellement l'effet du cérium sur la taille des grains de la phase primaire est faible. Du peu d'études existantes, e.g. [Haakonsen *et al.*, 2011, Zhang *et al.*, 2017], il semble que le cérium pourrait apparemment augmenter la taille de grains à partir (ou en dessous selon l'étude) d'une certaine composition limite. Cette composition dépend probablement de la composition de l'acier étudié. Aucune explication n'était proposée dans les dites études pour ces effets de

sous-modification et de sur-modification.

Pour le cas de la nuance 42CrMo4, l'inoculation ne diminue pas la taille des grains de solidification. La caractérisation des inclusions montre pourtant qu'un grand nombre d'inclusions est dispersé de manière homogène dans la matrice en acier. De plus, la composition de ces inclusions indique que des sulfures et des oxysulfures de cérium sont obtenus quel que soit la teneur en cérium ajoutée. Du point de vue cristallographique, ces inclusions sont connues pour être de bons sites de germination pour la ferrite à cause de leur écart paramétrique faible. Leurs densités volumiques toujours supérieures à  $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$  doivent être comparées à la densité de grains équiaxes de l'expérience référence qui est de l'ordre de  $1 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$ . Enfin, la taille moyenne des inclusions est comprise entre  $1 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$  pour toutes les additions. Pour de faibles surfusions, seuls les plus gros sites serviraient de sites de germination d'après les prédictions du modèle de calotte hémisphérique (*hemispherical cap model*), [Dantzig et Rappaz, 2009], et amèneraient à une taille de grains finale plus importante. Cependant, les surfusions atteintes pour l'expérience de creuset froid sont grandes à cause de la convection forcée imposée par le brassage électromagnétique, [Dantzig et Rappaz, 2009].

Des calculs thermodynamiques ont été menés avec la base TCFE9 de Thermo-Calc pour étudier les inclusions formées. Les résultats à  $1327^\circ\text{C}$  pour la composition de l'alliage 42CrMo4 avec 0,008 pds%S et 0,0008 pds%O sont présentés sur la figure 4.20.

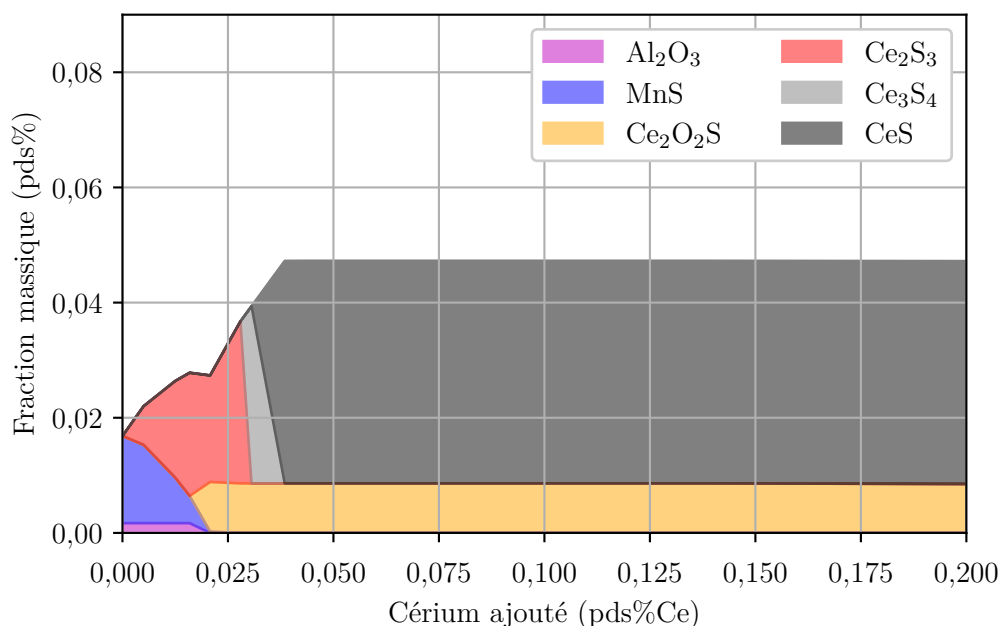


FIGURE 4.20 – Composition des inclusions calculée à  $1327^\circ\text{C}$  avec Thermo-Calc en fonction de la teneur en cérium ajoutée

Le résultat obtenu est similaire aux données expérimentales (voir Fig. 4.13) en termes de compositions et de fractions massiques totales d'inclusions. L'absence de  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  dans les expériences est possiblement due à la difficulté de différencier  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  uniquement avec des mesures EDX. Enfin, la fraction massique d'inclusion totale demeure inchangée à partir d'un

ajout d'environ 0,0125 pds%Ce car la totalité de l'oxygène et du soufre dissous ont été consommés. À noter qu'un autre calcul à une température plus élevée montre que les inclusions riches en cérium sont formées à des températures bien supérieures à la température de liquidus.

La réelle différence entre les prédictions et les résultats expérimentaux repose dans l'apparition dans les essais expérimentaux de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  pour des hautes teneurs en cérium. Comme dit précédemment, cela pourrait être le signe que la teneur en oxygène du métal liquide est plus importante que la valeur utilisée pour le calcul. Les calculs thermodynamiques de l'Annexe B sur les diagrammes (pds%O, pds%S) indiquent qu'une concentration de 0,01 pds%O suffirait pour précipiter du  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Enfin, la différence en teneur en sulfures de manganèse réside dans le fait qu'une partie des sulfures de manganèse précipite à des températures plus faibles que la température de calcul Thermo-Calc, [Wintz *et al.*, 1998].

Pour une raison inconnue, des inclusions possédant une bonne cohérence cristallographique, se formant avant le début de la solidification à une taille correcte et dans un nombre suffisant ne permettent pas d'affiner la taille de grain. Une explication possible est que les inclusions au cérium sont empoisonnées similairement à ce qui est observé dans les alliages d'aluminium inoculés au  $\text{TiB}_2$  contenant du silicium, [Bunn *et al.*, 1999]. Des aciers ferritiques et des aciers à outils possédant pourtant les mêmes éléments d'alliage présentent des structures de solidification affinées après ajouts de cérium, [Zhang *et al.*, 2017, Zhu *et al.*, 2018]. Seuls les résiduels présents dans la nuance 42CrMo4 pourraient donc être responsables d'un phénomène d'empoisonnement.

Une autre explication pourrait aussi être l'absence d'un élément nécessaire pour la germination d'une phase intermédiaire. Une fois encore, l'analogie avec la nécessité de posséder du titane à l'état solutal dans les alliages aluminium inoculés  $\text{TiB}_2$  pour pouvoir germer une phase intermédiaire  $\text{AlTi}_3$  peut être utilisée, [Greer *et al.*, 2003].

Deux explications sont ensuite possibles pour expliquer la plus grande taille de grains après ajout de cérium :

- Les alumines existant dans le liquide avant le début de la solidification peuvent être des sites de germination fonctionnels pour la ferrite à cause de leur relativement faible écart paramétrique avec la ferrite (3,2%), [Andersson *et al.*, 2011]. Pour l'addition la plus faible de 0,025 pds%Ce, ces inclusions ont déjà disparu. Sans sites de germination, les grains équiaxes proviendraient uniquement de la fragmentation. Cela expliquerait donc pourquoi leur forme est plus dendritique comme indiqué par la fraction intragranulaire sur la figure 4.11b.
- Dans une autre optique, si la fragmentation est le mécanisme majoritairement responsable de la taille de grains pour l'échantillon référence, cela signifie que l'ajout de cérium empêche la création de fragments. Cette suggestion est supportée par les cous plus épais des bras secondaires dans la zone colonnaire après ajout de cérium (voir figure 4.9). Cet épaissement pourrait notamment être du à l'action du cérium dissous.
- Le cérium pourrait aussi agir sur la fragmentation des bras via une action sur la forme de la goutte liquide. Le cérium est connu pour être tensioactif dans l'acier liquide, e.g. [Li *et al.*, 1988, Guo et Suito, 1999, Keene *et al.*, 1982, Yoshihara *et al.*, 1985].



L'angle de mouillage liquide/creuset en cuivre pourrait changer avec l'ajout de cérium et modifier la forme de la goutte. Les radeaux d'impuretés présents à la surface du liquide pourraient aussi jouer à ce niveau. Les observations expérimentales du métal liquide montrent que les radeaux libres à la surface du liquide forment une couche stable recouvrant une partie de la surface du liquide dans les lingots inoculés. Toutes ces suggestions sont confirmées par l'observation de la forme du bas des lingots sur la figure 4.21.

Pour l'alliage référence, des défauts importants sont visibles à l'interface creuset/acier. Dès la première addition, ils sont atténués et disparaissent pour de plus hautes additions. La forme du bas des lingots 0,05 et 0,1 pds%Ce étant similaire à l'addition 0,2 pds%Ce, il semble que l'ajout de cérium diminue la tension interfaciale liquide/creuset. En conséquence, le détachement de fragments solides à cette interface pourrait être limité et engendrer un bain initial moins ensemené.

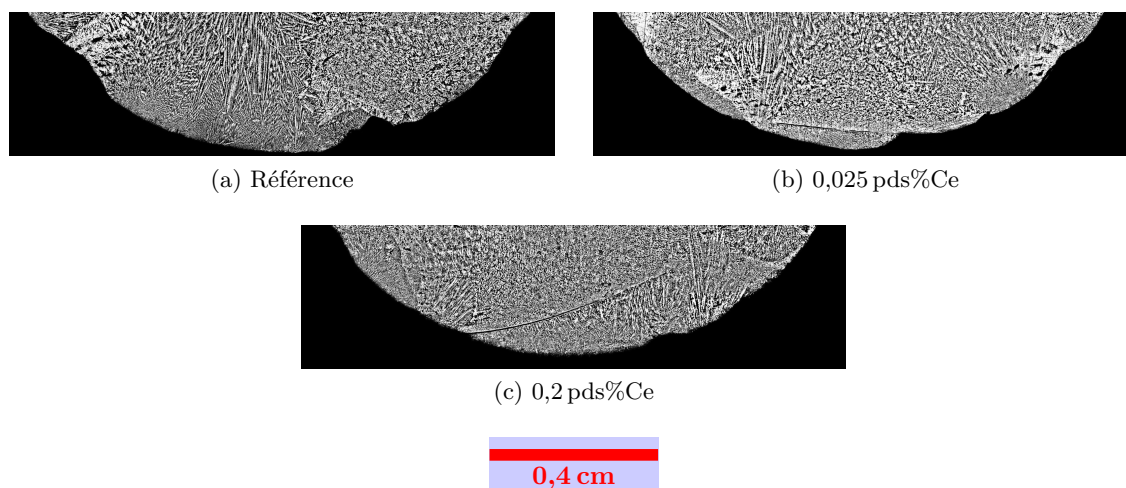


FIGURE 4.21 – Effet du cérium sur la forme de l'interface lingot/moule en cuivre

#### 4.1.5.1 Bilan

L'ajout de cérium a provoqué un grossissement de la taille de grains. L'étude de la littérature n'avait pas permis de prédire une telle action. Le mécanisme proposé est que le cérium supprime les sites de germination hétérogène nativement présents dans l'acier comme les alumines. Les inclusions créées, bien qu'étant de potentiels sites de germination, ne sont pas utilisées. Un phénomène d'empoisonnement est suspecté.

Le cérium a aussi un effet sur les espacements interdendritiques et sur la morphologie. Il se traduit par une augmentation de l'intensité de microségrégation à faible teneur en cérium, puis, par une diminution à haute teneur en cérium. Les augmentations à 0,025 pds%Ce de l'intensité de microségrégation et des espacements secondaires demeurent inexplicables.

Les changements en termes d'espacements interdendritiques ont été discutés à l'aide de modèles simples. Les conclusions principales sont que le cérium peut réduire la tension interfaciale solide/liquide et le coefficient de Gibbs-Thomson. Il est aussi suspecté que le cérium agit sur les tensions interfaciales moule/goutte liquide et argon/goutte liquide.

## 4.2 Coulées à une échelle intermédiaire : Four à induction

Une fois les coulées en four creuset froid réalisées, le passage à un plus gros format de lingot est une étape importante de la confirmation du potentiel d'un inoculant. Pour cela, un format de lingot de 8 kg coulé en chute dans une lingotière spécifique a été utilisé. La nuance étudiée est l'acier 42CrMo4.

Deux essais de référence ont été menés pour permettre de quantifier la répétabilité de cette expérience. Le propos sera séparé en deux parties au vu de la différence des mécanismes physiques entrant en jeu : les additions de poudres et les additions de ferroalliage de cérium.

### 4.2.1 Essais d'inoculation par ajouts de poudres

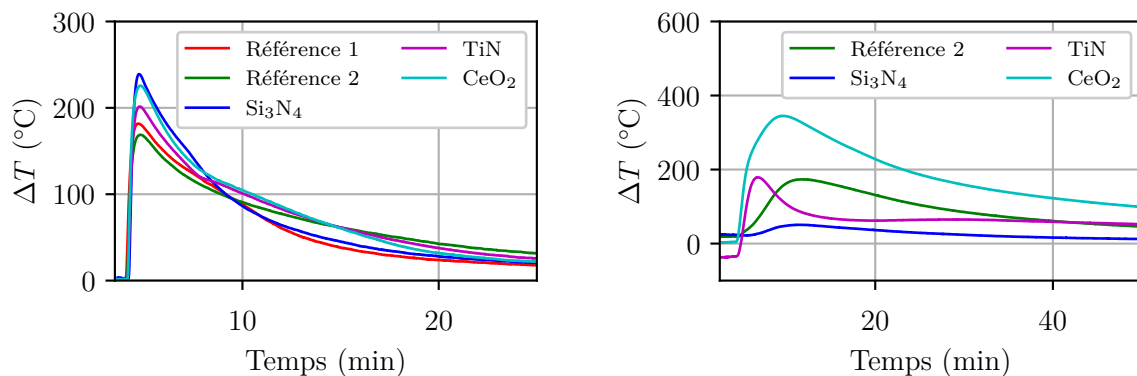
Deux lingots référence ont été coulés pour contrôler la répétabilité de l'expérience. Concernant les essais d'inoculation, seuls les meilleurs de l'étude avec la sole froide ont été utilisés :

- TiN, CeO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour l'effet affinant sur la taille de grains
- W<sub>2</sub>C et HfC pour l'effet sur la microségrégation

Les niveaux d'addition utilisés (0,04 pds%) sont dix fois plus faibles que précédemment. Les grains sont environ dix fois plus grands dans un lingot VIM de référence que dans un lingot sole froide de référence.

#### 4.2.1.1 Étude thermique des différents essais

Pour caractériser la thermique de ces expériences, des acquisitions thermocouples ont été mise en œuvre pour chacune des coulées à l'exception des coulées avec additions de carbures. Ces derniers essais, dans un souci de gain de temps, n'ont pas été instrumentés. Les mesures effectuées sont reportées dans la figure 4.22 sous la forme des différences de température verticale entre les paires de thermocouples disposées dans un même plan vertical,  $\Delta T$ .



(a) Dans le socle inférieur en acier

(b) Dans le matériau isolant

FIGURE 4.22 – Thermogrammes obtenus lors des essais d'inoculation poudres en four VIM

Les valeurs sont obtenues grâce aux thermocouples placés dans le socle (figure 4.22a) et dans le matériau isolant tapissant l'intérieur de la lingotière (figure 4.22b). La description précise de l'instrumentation est donnée dans le Chapitre 2. Les coulées  $W_2C$  et  $HfC$  n'ont pas été instrumentées.

Pour les gradients thermiques dans le socle, une grande variabilité en termes de  $\Delta T$  maximal et de vitesse de refroidissement est observée. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette dispersion expérimentale :

- Avant la coulée, le cycle de chauffe du métal dans le creuset provoque une augmentation de la température d'ambiance dans le four. Cette dernière dépend de la montée en température du métal de base dans le creuset. Comme la puissance nécessaire pour la fusion du métal disposé dans le creuset est fonction du nombre de morceaux de métal et de leur forme, le temps nécessaire à la fusion totale varie d'une expérience à l'autre. Les valeurs de température du socle en fer avant le début de la coulée et les températures maximales atteintes après la coulée sont données dans le Tableau 4.8.

Essai	$T_{\text{socle}}$ (°C)	$T_{\text{max. socle}}$ (°C)
Référence 1	306	593
Référence 2	231	499
$Si_3N_4$	215	541
TiN	196	466
$CeO_2$	139	495

Tableau 4.8 – Température du socle en fer avant la coulée et maximum atteint en cours de coulée

Ainsi, la température moyenne initiale du socle avant la coulée vaut 217 °C avec un écart-type de 60 °C. Ces écarts permettent notamment d'expliquer les différences de températures maximales atteintes. Plus le socle est froid, plus la température maximale atteinte dans le socle est faible.

- La température de coulée est contrôlée avant chaque coulée. En plus d'être comprise dans un intervalle de  $\pm 10$  °C, cette température peut être légèrement différente à l'instant exact de la coulée. Le basculement du creuset ne peut pas se faire de manière abrupte pour éviter à la céramique constituant le creuset de subir un choc thermique. Un laps de temps alloué au préchauffage du haut du creuset par inclinaisons successives conduit donc à ce que la température du bain liquide évolue.
- Le débit de remplissage des lingotières est lui aussi une variable. Comme le basculement du creuset est manuel et dépend d'un contrôle visuel, le temps de remplissage d'une lingotière n'est pas fixé.

Concernant les températures dans l'isolant, des simulations THERCAST ([www.transvalor.com](http://www.transvalor.com)) ont permis de montrer qu'une des causes de la variabilité observée est l'erreur de positionnement réalisée lors du placement des thermocouples, [Demurger, 2018]. En effet, le matériau isolant est un composite fibreux de nature friable. Il est donc difficile de placer correctement un thermocouple de 2 mm de diamètre à mi-épaisseur d'une paroi friable d'un centimètre.

#### 4.2.1.2 Macroattaques HCl

Des macroattaques ont été réalisées sur toute la surface du lingot à mi-épaisseur. Dans un souci de visibilité, une seule zone à 16,5 cm du pied du lingot (à 12,5 cm sous la masselotte, schématisée en pointillés verts sur la figure 4.23) est représentée sur la figure 4.24. Elle permet de voir une moitié de lingot de la peau (bord gauche) au cœur de lingot (bord droit) et a été choisie en raison des hétérogénéités de structures observables.

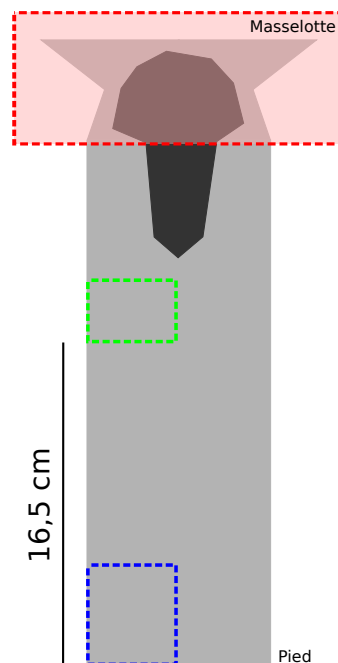


FIGURE 4.23 – Schéma de la position des macrographies présentées. La masselotte du lingot est représentée dans l'encadré en rouge, la zone observée après attaque HCl en vert et après attaque Béchet-Beaujard en bleu. La retassure est schématiquement représentée en noir.

Pour les microstructures des références, figure 4.24a et 4.24b, aucune zone colonnaire n'est visible mais un gradient de structure peut être observé entre le bord et le centre de l'échantillon. Une structure plus grossière peut être vue en peau de lingot, i.e., sur la gauche des images.

Pour les essais inoculés,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possède une zone colonnaire de 0,25 cm avec des dendrites orientées perpendiculairement aux bords verticaux du lingot (voir 4.24c). C'est aussi le cas pour l'échantillon  $\text{W}_2\text{C}$  qui possède une zone colonnaire de 0,4 cm (voir 4.24g). Cependant, pour ce dernier, l'orientation des dendrites est moins franche. Enfin, la zone blanchâtre observable en peau dans le cas de l'inoculé  $\text{CeO}_2$  pourrait aussi être une zone colonnaire.

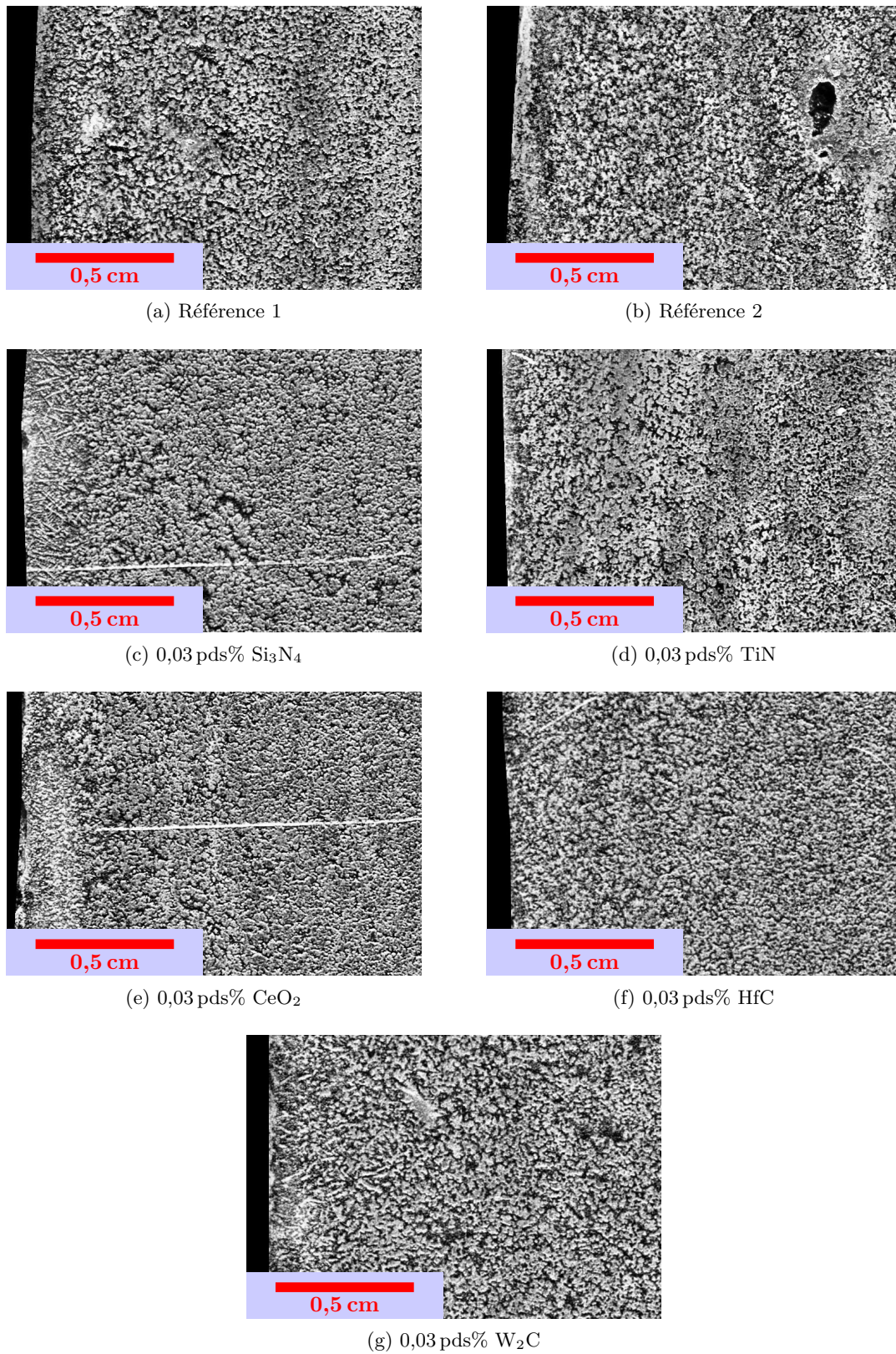


FIGURE 4.24 – Macroattaques HCl des lingots VIM inoculés poudres

Concernant les zones équiaxes, les structures semblent plus homogènes et plus fines sur les largeurs des échantillons pour les cas  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$  et  $\text{CeO}_2$ . Dans une moindre mesure, cette affirmation est aussi vraie pour  $\text{HfC}$ . Enfin, pour le cas  $\text{W}_2\text{C}$ , les structures sont similaires aux structures des références.

Enfin, la principale interrogation au regard de la validité de la comparaison visuelle précédemment menée concerne la répétabilité du processus de macroattaque chimique. Bien que la durée d'attaque soit constante (40 min), la qualité de la surface et l'évolution de la teneur en acide du bain au cours de l'attaque et l'intensité de la microségrégation dans l'échantillon attaqué peuvent influencer le résultat obtenu en termes de rendu métallographique.

#### 4.2.1.3 Macrostructure Béchet-Beaujard

Pour pallier à la difficulté d'analyse des structures obtenues après macroattaques, des attaques Béchet-Beaujard ont également été réalisées et sont présentées sur la figure 4.25. La position de ces attaques – choisie pour observer la transition colonnaire-équiaxe – est schématisée sur la figure 4.23 en pointillés bleus. Sur les micrographies, les lignes symbolisent le repérage manuel de la transition colonnaire-équiaxe.

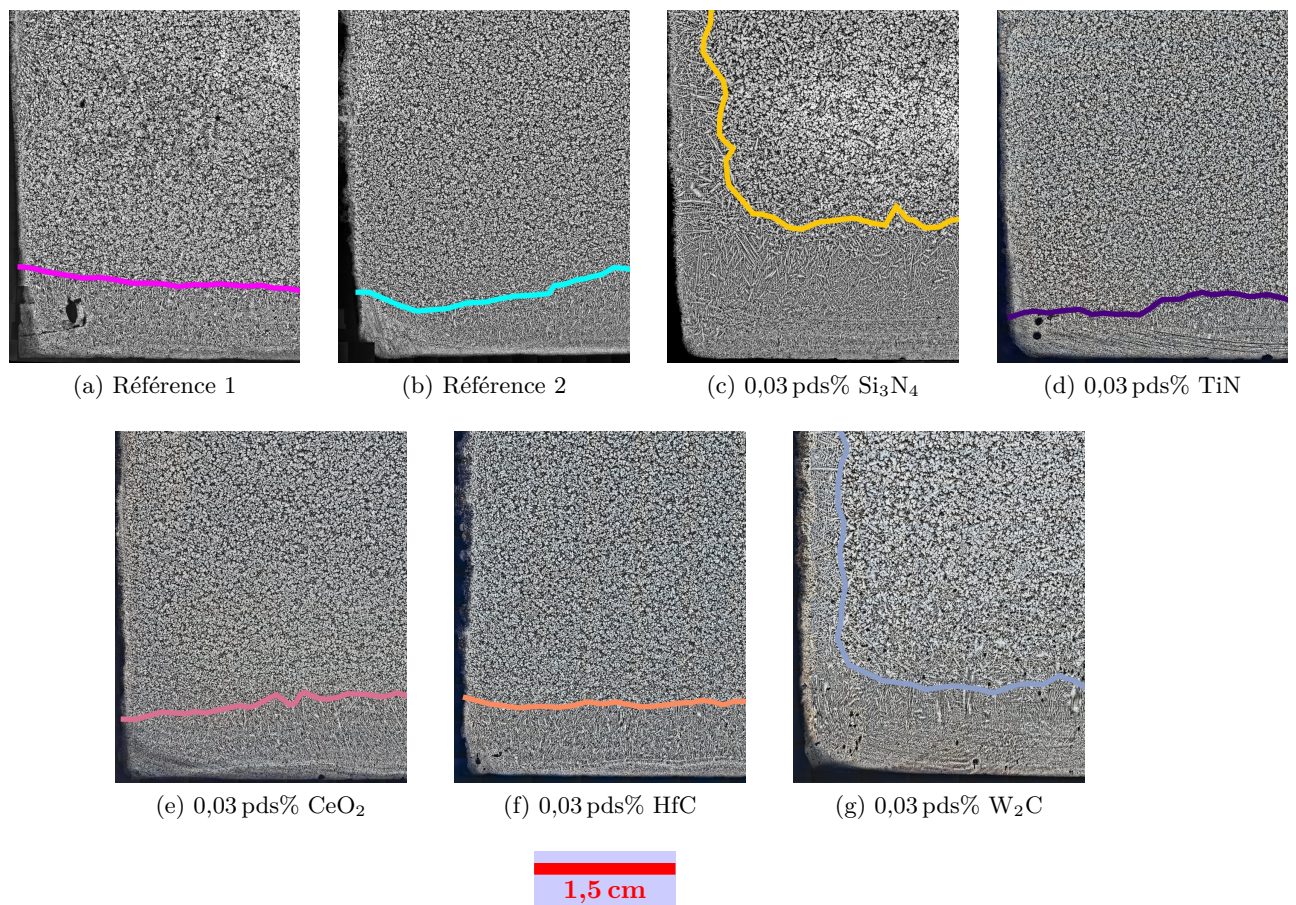


FIGURE 4.25 – Microattaques Béchet-Beaujard des lingots VIM inoculés poudres

Les échantillons qui présentent des différences d'allure de transition colonnaire-équiaxe sont  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{W}_2\text{C}$ . Pour ces deux échantillons, une zone colonnaire est présente en paroi. De plus, pour l'échantillon  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , l'épaisseur de colonnaire en pied est plus importante. Les mesures de fraction surfacique de zone colonnaire sur chacune de ces images (surface de colonnaire par image divisée par surface d'acier par image) sont résumées sur la figure 4.26.

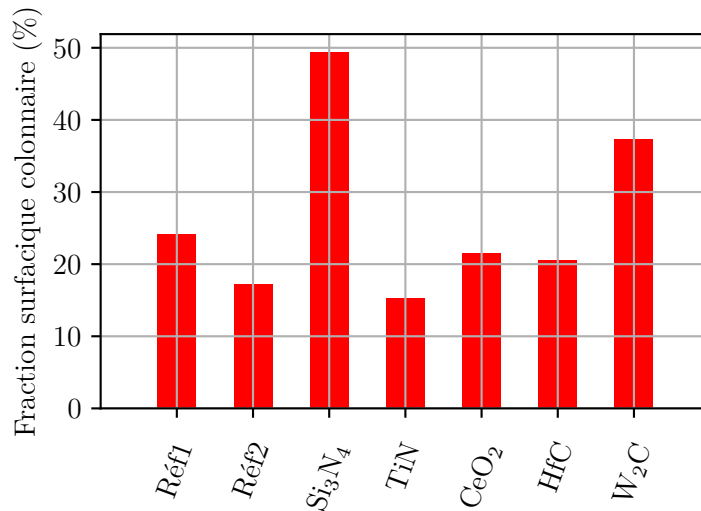


FIGURE 4.26 – Fraction surfacique de zone colonnaire sur les pieds de lingots inoculés poudres

Au vu de l'écart important entre les deux références ( $\approx 6\%$  en fraction surfacique), il semble possible de conclure sur une influence de la part de  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seulement. De plus, pour ces deux échantillons, l'espacement primaire semble plus grossier. Les autres échantillons inoculés possèdent des zones colonnaires d'étendues et d'apparences similaires à celles des lingots références.

#### 4.2.1.4 Microstructures Béchet-Beaujard

Les microstructures de la zone équiaxe des lingots inoculés poudres sont présentées dans la figure 4.27. La position des différentes micrographies est située au même endroit pour tous les échantillons comme illustré sur la figure 4.27a.

Les structures équiaxes des lingots de référence sont très globulaires avec des dimensions caractéristiques très fines, de l'ordre de la centaine de microns. Comme les bras primaires et secondaires sont très difficiles à identifier, un détournement manuel des grains semble impossible. Le seul outil disponible reste donc la comparaison visuelle. Les échantillons peuvent être séparés en trois catégories :

- Les additions de TiN et HfC semblent affiner la microstructure. L'addition de TiN produit une microstructure plus homogène qui ne laisse pas apparaître de poches sombres.
- Les additions de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de  $\text{W}_2\text{C}$  conduisent à des structures plus grossières et plus dendritiques. En effet, pour ces deux cas, il est plus simple de discerner les bras primaires



voire les bras secondaires. Ces observations peuvent aussi être directement faites sur les pieds de lingots attaqués au Béchot-Beaujard (voir figure 4.25c et 4.25g).

- L'addition de  $\text{CeO}_2$  n'a apparemment pas eu d'effet sur la structure équiaxe de la zone observée.

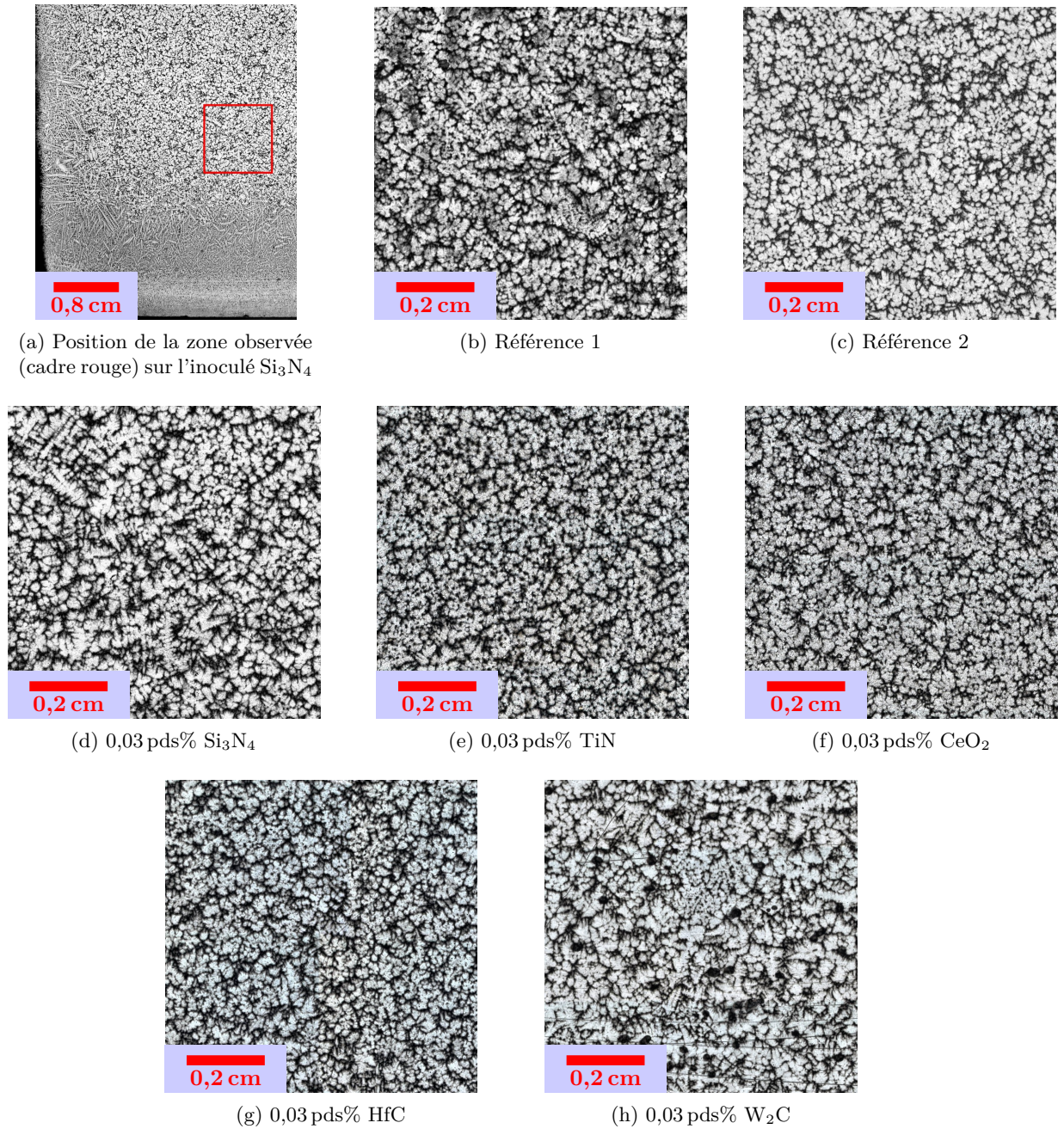


FIGURE 4.27 – Structures équiaxes des lingots VIM inoculés poudres

#### 4.2.1.5 Inclusions

Sur chacun des échantillons inoculés ainsi que sur un échantillon de référence, une analyse inclusionnaire manuelle sur le haut des échantillons de la figure 4.25 a été menée. La surface analysée est parallèle au pied du lingot et est entièrement comprise dans la zone équiaxe. Sur l'ensemble des échantillons, aucune inclusion à l'exception des sulfures de manganèse classiques, n'est observée. Ceci peut signifier que le nombre de particules ajoutées est très faible voir nul. Pour le cas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , une analyse inclusionnaire automatisée sur la même zone a été effectuée. La teneur en inclusion et leur composition est similaire à celle de la référence : 0,15 pds% $\text{MnS}$  + 0,01 pds% $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,005 pds% $\text{SiO}_2$ .

Des exemples de ces inclusions sont donnés dans la figure 4.28.

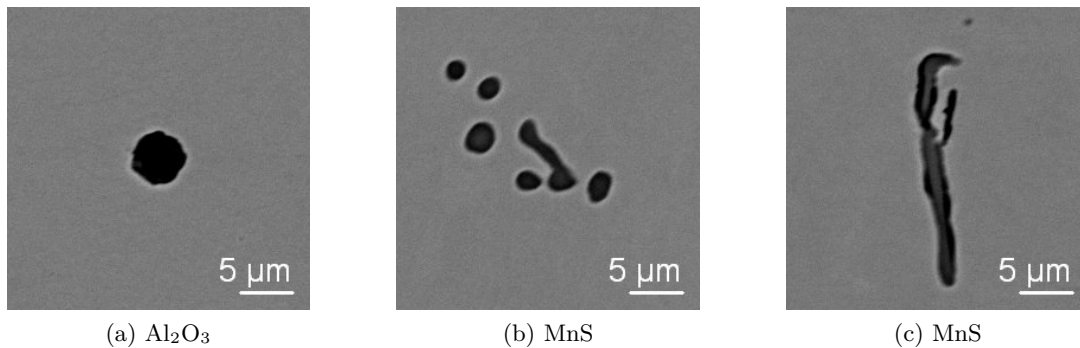


FIGURE 4.28 – Exemples d'inclusions dans un des lingots 8 kg référence

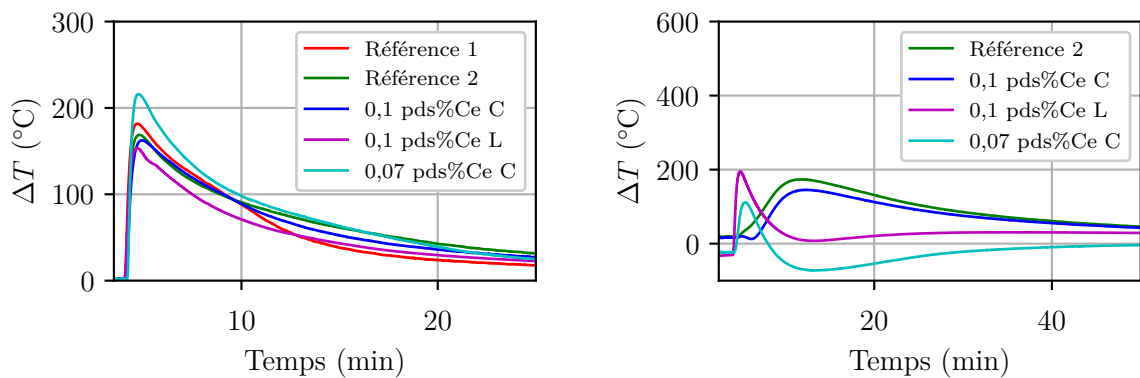
Les deux types d'inclusions retrouvés, oxydes et sulfures, sont aisément identifiables via leurs morphologies. Les sulfures présentent des formes allongées donnant parfois plusieurs taches 2D. Les oxydes eux présentent des formes plus circulaires, proches d'hexagones.

### 4.2.2 Essais d'inoculation par ajouts de ferroalliage de cérium

Pour les essais d'inoculation au cérium, deux additions dans le creuset de fusion ont été faites pour évaluer l'effet de la composition : 0,066 pds%Ce et 0,11 pds%Ce. Une autre addition (0,11 pds%Ce) par sacs suspendus dans la lingotière a été coulée. Un sac contenant la moitié de l'inoculant était suspendu au centre du lingot tandis que l'autre sac reposait au fond de la lingotière. Le même travail que pour les inoculés poudres a ensuite été mené : analyse des thermogrammes suivi de l'analyse des structures attaquées HCl puis attaquées Béchet-Beaujard. Les positions des micrographies sont donc identiques.

#### 4.2.2.1 Thermogrammes

Les thermogrammes des trois expériences menées sont présentés en figure 4.29. Les remarques concernant la dispersion des mesures observées pour le socle et pour les parois isolantes sont les mêmes que pour la figure 4.22.



(a) Dans le socle en fer

(b) Dans les parois isolantes placées dans la lingotière

FIGURE 4.29 – Thermogrammes obtenus lors des essais d'inoculation cérium en four VIM. La lettre C désigne l'ajout en creuset tandis que la lettre L désigne l'ajout en lingotière.

À noter que pour l'addition en lingotière, le socle est monté moins haut en température. En plus des variables expérimentales discutées précédemment, la présence d'un sac d'inoculant disposé en pied de lingot pourrait modifier la nature de l'interface lingot/socle. Il est donc fortement suspecté que l'extraction de chaleur par le socle est moins efficace pour cette addition. Cette hypothèse est directement confirmée par la présence de grains de poudre inoculante retrouvés sous leur forme initiale après le démoulage du lingot.

#### 4.2.2.2 Rendements

Trois mesures de teneurs en cérium – en pied, en milieu de lingot et en tête – on été faites sur chacun des lingots inoculés par spectroscopie ICP. Les résultats sont fournis dans le tableau 4.9.

Les rendements moyens obtenus sont respectivement de 12 %, 31 % et de 27 % pour les ajouts de 0,066 pds%Ce en creuset, de 0,11 pds%Ce en creuset et de 0,11 pds%Ce en lingotière.

Cérium ajouté (pds%Ce)	Mode d'addition X	Pied (pds%Ce)	Milieu (pds%Ce)	Tête (pds%Ce)
0,066	Creuset	0,0065	0,007	0,01
0,11	Creuset	0,034	0,035	0,034
0,11	Lingotière	0,027	0,028	0,033

Tableau 4.9 – Teneurs en cérium réelles mesurées par ICP en pied, milieu et tête des lingots inoculés

Sur chaque lingot, des disparités de l'ordre de 0,001 pds%Ce existent entre les différentes zones de mesure. Seul le lingot 0,11 pds%Ce avec l'ajout en lingotière possède une concentration plus élevée en tête.

Le plus faible ajout possède un rendement deux fois plus faible que pour les autres ajouts. Par contre, de manière assez surprenante, les ajouts de 0,11 pds%Ce en creuset et en lingotière possèdent des rendements équivalents.

#### 4.2.2.3 Macroattaques HCl

La première différence notable entre les lingot inoculés au cérium en creuset et les lingots références (voir figure 4.30) est la forme des lingots. Les parois des lingots où le cérium a été ajouté en creuset ne sont pas verticales. Un rétrécissement de la section de ces lingots se produit à 16 cm environ du pied du lingot. Une vue d'ensemble de la forme des lingots est donnée dans l'Annexe E.

Contrairement aux inoculés poudres, ces lingots présentent tous un gradient de structure de la peau vers le cœur de lingot. Pour le cas de l'inoculation en lingot, les structures sont plus grossières en peau par rapport aux structures de références.

#### 4.2.2.4 Macrostructure Béchet-Beaujard

Les macrostructures des pieds de lingot attaqués au Béchet-Beaujard sont présentées en figure 4.31. Le seul échantillon présentant une différence notable est celui inoculé par 0,066 pds%Ce en creuset. En effet, une peau colonnaire verticale est présente. Ce phénomène n'est pas retrouvé pour les additions plus importantes de 0,11 pds%Ce que l'ajout soit fait en creuset ou en lingotière. De plus, cet échantillon présente une zone de gros grains équiaxes juste après la zone colonnaire. La zone équiaxe après ajout de 0,11 pds%Ce en creuset semble très fine en comparaison des autres échantillons.

À noter que la surface irrégulière du lingot 4.31e provient du fait que l'inoculant disposé en fond de lingotière n'a pas été incorporé dans le liquide. Cet échantillon semble présenter une structure fine en peau et plus grossière à cœur.

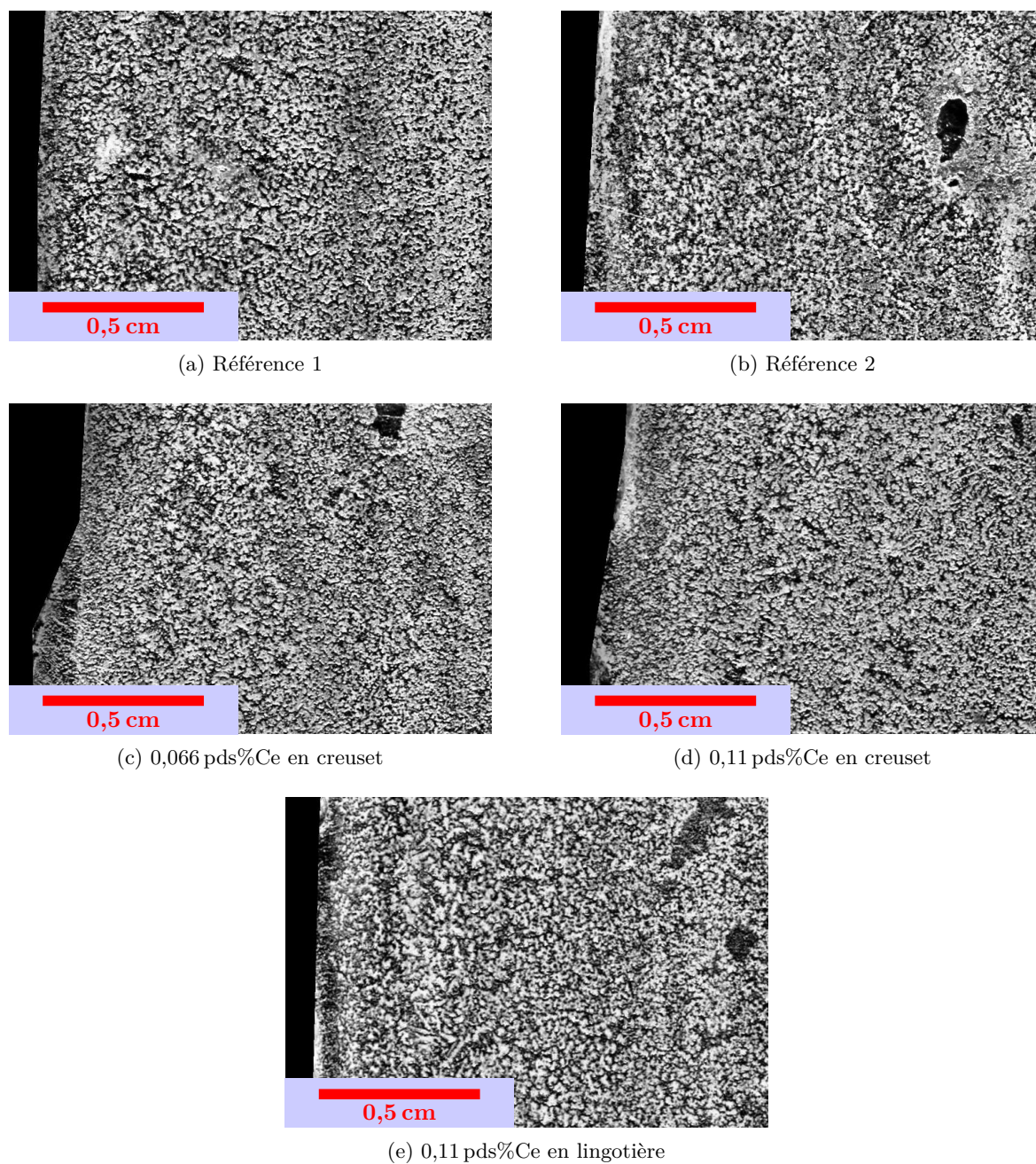


FIGURE 4.30 – Macroattaques HCl des lingots VIM inoculés cérium

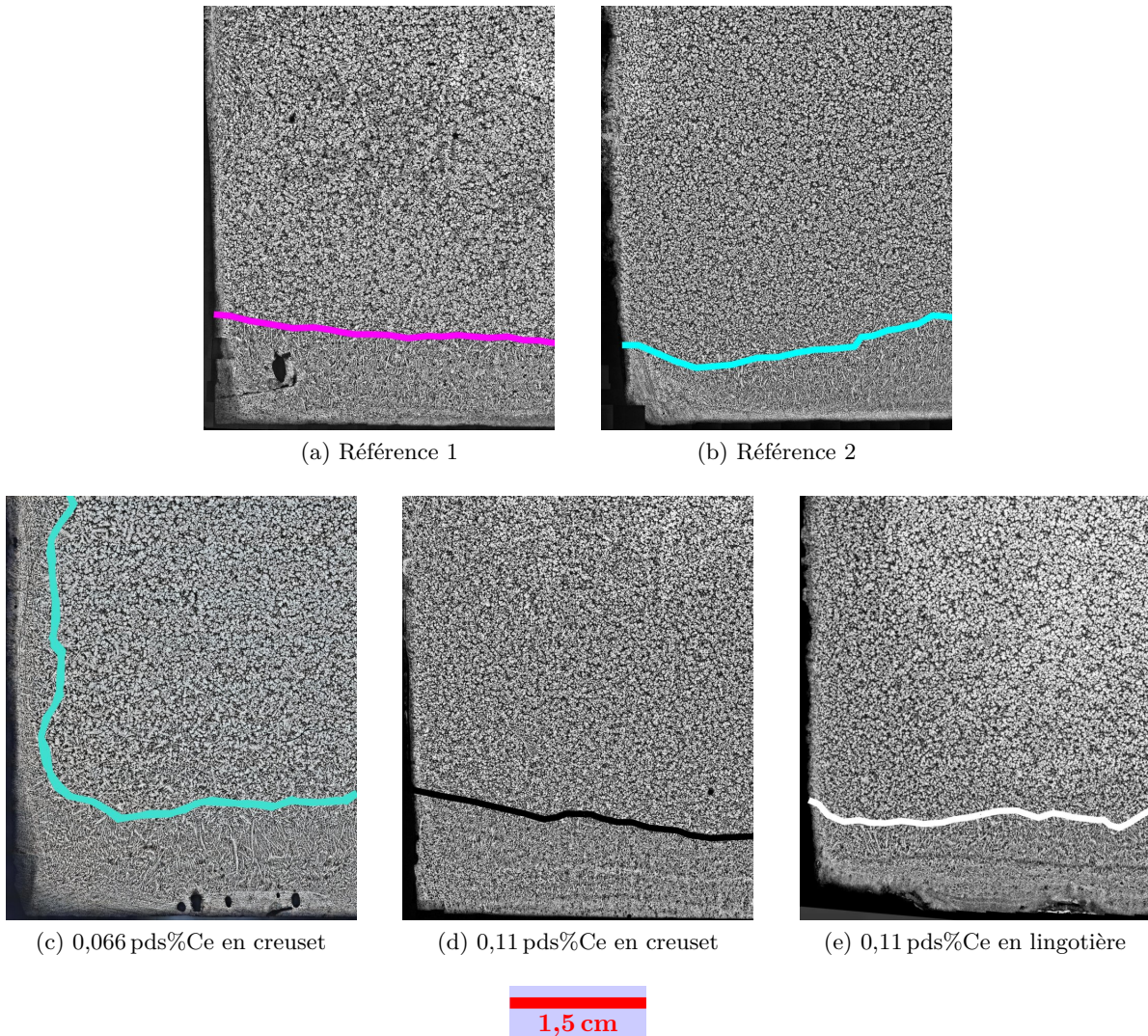


FIGURE 4.31 – Microattaques Béchet-Beaujard des lingots VIM inoculés cérium

#### 4.2.2.5 Microstructures Béchet-Beaujard

Les différentes structures équiaxes sont présentées sur la figure 4.32. Visuellement, seule la microstructure de l'ajout de 0,11 pds%Ce semble être plus fine et vient confirmer l'observation faite sur les macrographies.

De la même manière que pour les inoculations réalisées avec des poudres, l'analyse des structures équiaxes semble compromise. Un essai par intercepts a été réalisé et montre que les tailles moyennes interceptées des deux références sont différentes. Les variations de tailles moyennes interceptées pour les échantillons inoculés au cérium sont comprises dans la différence de tailles observées entre les références. Aucune conclusion sur l'affinement des structures ne peut donc être dressée après application de la technique des intercepts.

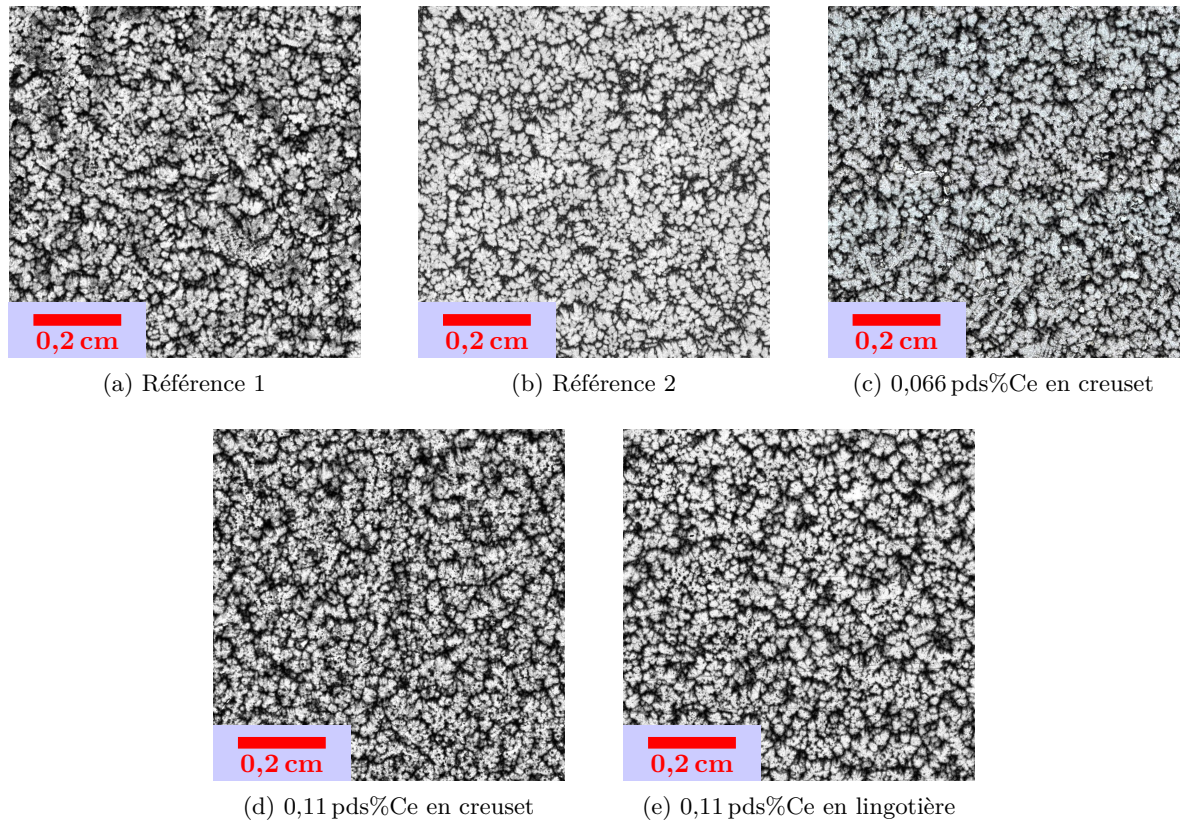


FIGURE 4.32 – Structures équiaxes des lingots VIM inoculés poudres

#### 4.2.2.6 Inclusions

Sur chacun des échantillons, une analyse inclusionnaire automatisée sur la zone équiaxe la figure 4.31 a été menée. La surface analysée est parallèle au pied du lingot. La répartition des inclusions est donnée sur la figure 4.33.

Pour les ajouts en lingotière, le cérium réduit la proportion de sulfures de manganèse d'environ 0,1 pds%. La fraction massique d'inclusions au cérium est cependant basse et ces inclusions sont uniquement des oxysulfures de cérium. Lorsque le niveau d'addition augmente, le pourcentage de sulfures de manganèse et d'oxysulfures reste stable mais des sulfures de cérium,  $\text{CeS}_{2,2}$  et  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ , viennent s'ajouter au profil inclusionnaire.

Pour l'ajout en lingotière, la teneur en sulfures de manganèse est plus élevée que pour le même ajout en creuset. La composition moyenne des inclusions est similaire à la composition de la plus haute addition en creuset. Néanmoins, une part importante d'inclusions multiphasiques ( $\text{MnS-Ce}_x\text{O}_y\text{S}_z$ ), non observées pour les additions en creuset, est identifiée lors de l'analyse. Des exemples sont donnés sur la figure 4.34.

En plus de modifier la composition des inclusions, l'inoculation au cérium modifie les morphologies. Les aires moyennes et les facteurs d'allongement moyens sont donnés dans le Tableau 4.10.

La taille des sulfures de manganèse est peu influencée par l'ajout de cérium. Seule l'addition en lingotière provoque un grossissement qui est certainement en lien avec l'apparition des in-

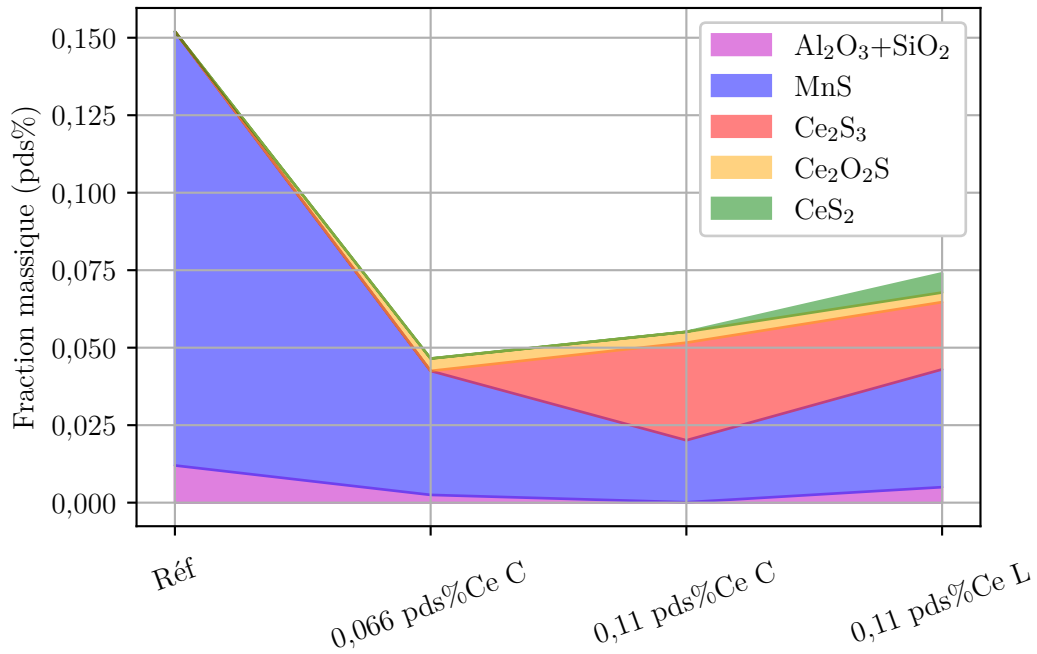


FIGURE 4.33 – Compositions et masses des inclusions des lingots 8 kg inoculés cérium. La lettre C désigne l'ajout en creuset tandis que la lettre L désigne l'ajout en lingotière.

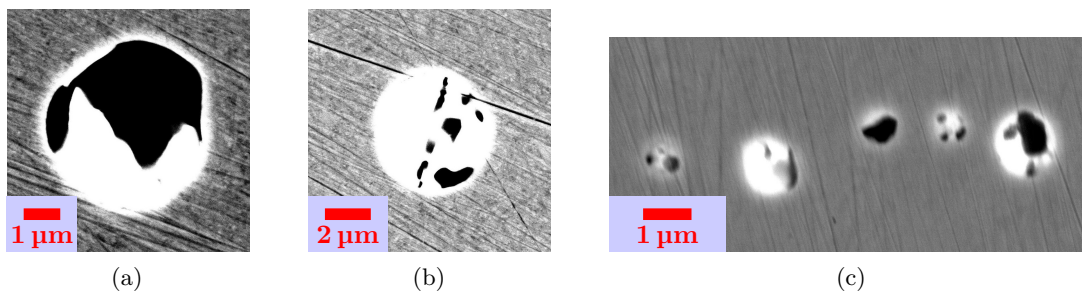


FIGURE 4.34 – Exemples d'inclusions dans le lingot 8 kg inoculé cérium en lingotière. La phase riche en cérium apparaît en blanc, la phase sulfure de manganèse en noir et la matrice en gris.

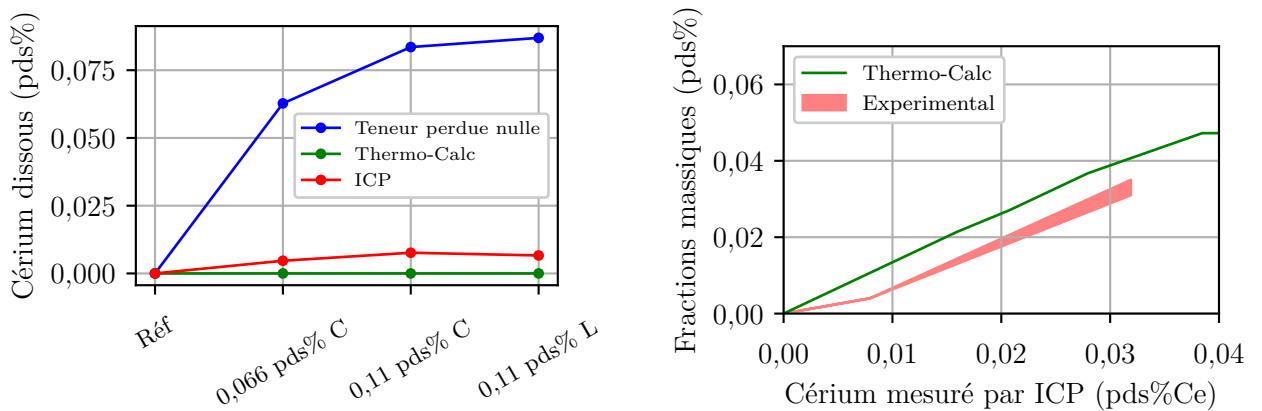


clusions mixtes (voir figure 4.34). Pour la taille des inclusions contenant du cérium, une grande disparité entre les deux additions en creuset est observée : plus la teneur ajoutée est grande, plus l'aire moyenne inclusionnaire est grande. L'addition en lingotière donne une taille comprise entre les deux additions en creuset. Les formes des inclusions sont aussi grandement influencées par l'ajout de cérium. Après ajout de cérium, les inclusions sont moins allongées et plus circulaires.

Addition (pds%Ce)	Mode d'addition	$\sqrt{\text{Aire MnS}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sqrt{\text{Aire Ce}_x\text{O}_y\text{S}_z}$ ( $\mu\text{m}$ )	Allongement
0	X	2,7	X	0,53
0,066	Creuset	2,6	2	0,56
0,11	Creuset	2,6	4	0,67
0,11	Lingotière	3,4	2,8	0,71

Tableau 4.10 – Propriétés morphologiques des inclusions dans les lingots 8 kg

Au niveau chimique, la composition des inclusions observées dans les échantillons inoculés au cérium confirme les tendances observées pour les lingots de 50 g de sole froide. Pour de faibles additions, une partie des sulfures de manganèse est transformée en oxysulfures de cérium. En augmentant la teneur ajoutée, une autre partie des sulfures de manganèse laisse place à des sulfures de cérium. Avec l'aide des rendements ICP, la même analyse que pour les boutons de sole froide peut être répétée sur la figure 4.35 : le niveau de cérium dissous est en dessous de 0,01 pds% et les fractions massiques inclusionnaires proches des prédictions thermodynamiques. Au vu des niveaux de cérium mesurés, il est normal que le cérium dissous soit proche de zéro.



(a) Cérium dissous attendu et cérium dissous réel

(b) Fractions massiques d'inclusions calculées et réelles

FIGURE 4.35 – Rendement de l'addition en termes de cérium dissous et inclusionnaire

Le choix du protocole d'addition semble être important et dénote que les paramètres procédés ont une influence sur les populations inclusionnaires en présence. En effet, les ajouts en lingotière et en creuset ne se comportent pas de la même manière. Pour le cas de l'ajout en lingotière, des sulfures mixtes biphasés avec une phase riche en manganèse et une phase riche en cérium apparaissent. Contrairement à l'ajout en creuset, il n'y a pas de temps de maintien avec une période de brassage. L'homogénéisation du cérium dans le métal liquide est donc certainement plus difficile et repose sur les mouvements du liquide. Une modification partielle des sulfures de manganèse, à cause de la concentration locale en cérium trop faible, pourrait donc se produire. Les pourcentages massiques estimés d'inclusions sont cependant les mêmes entre les deux essais. Bien que la teneur ajoutée ait été la même, le rendement attendu pour le cas de l'inoculation en lingotière devrait être plus faible car une partie du ferroalliage est perdue en pied de lingot. La principale explication de ces teneurs inclusionnaires similaires provient certainement du brassage du liquide dans le creuset. Pendant le laps de temps entre ajout en creuset et coulée dans la lingotière, une partie des inclusions peut être évacuée du bain liquide par agglomération, flottaison ou par captation sur les parois du creuset après croissance ou agglomération, [Bellot *et al.*, 2013]. Une peau solide est visible à la surface du liquide après addition. Cette dernière peut être retrouvée dans le creuset après la coulée et arbore une coloration jaune. Il s'agit probablement de zones enrichies en cérium.

### 4.2.3 Discussion

La structure équiaxe des lingots obtenus, inoculés ou non, est fine et globulaire. En conséquence, toute mesure de taille de grains avec la méthode de détournage manuelle est impossible. De manière similaire, les mesures automatisées par intercepts ne permettent pas de mettre en évidence des différences notables entre les lingots références et les lingots inoculés. Sur des structures fines, l'influence de l'inoculation est noyée dans la différence présente entre les deux références. La variabilité des tailles des structures pour les références peut provenir des nombreux paramètres de variabilité évoqués précédemment : température de coulée, vitesse de remplissage, température initiale du socle de la lingotière, difficulté de réalisation de l'attaque chimique...

Comme les mesures sont impossibles, il convient donc de se baser sur les observations visuelles qui ont pu être faites sur les différentes attaques macrographiques. Les attaques macrographiques HCl mettent en évidence des structures plus homogènes pour les lingots inoculés avec les poudres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN,  $\text{CeO}_2$  et HfC que pour les lingots références. Par contre le lingot inoculé avec  $\text{W}_2\text{C}$  exhibe une structure plus grossière. Les lingots inoculés avec du cérium en lingotière présentent eux des structures semblables aux lingots références tandis que les structures du lingot inoculé en creuset semblent plus grossières. Avec les précautions inhérentes dues à la comparaison visuelle, ces résultats confirment les résultats obtenus avec les boutons inoculés de sole froide.

L'influence la plus notable de l'inoculation sur ces lingots concerne l'étendue de la zone colonnaire en pied de lingot. Trois cas montrent des variations significative, c'est-à-dire, au-dessus de la variation entre les deux références : le lingot inoculé avec 0,066 pds%Ce en lingotière, le lingot inoculé avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le lingot inoculé avec  $\text{W}_2\text{C}$ . Les instrumentations thermocouples montrent que le socle pour les lingots inoculés  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et 0,066 pds%Ce en creuset produit des  $\Delta T$

plus élevés (instrumentation non réalisée pour le cas  $W_2C$ ). Il y a donc un signe que l'extraction de chaleur pour ces deux cas a été plus importante. La vitesse de refroidissement est même plus forte car ces échantillons rejoignent (puis dépassent) la température des autres échantillons après une dizaine de minutes.

Une des explications possibles est que la dissolution des inoculants ajoutés pourrait changer la tension de surface socle/métal liquide ainsi que la tension de surface isolant/métal liquide. L'abaissement de la première permettrait d'extraire plus de chaleur depuis le socle tandis que l'abaissement de la seconde permettrait de changer l'adhérence des grains sur la paroi. Si les grains adhèrent mieux aux parois, une source de germe est enlevée et la transition colonnaire-équiaxe pourrait se produire plus tard. La forme différente des lingots inoculés au cérium semble tendre dans ce sens et indique une possible réactivité entre le métal liquide et le matériau isolant. La réactivité du cérium avec des réfractaires de coulées a déjà été reportée dans la littérature, [Kwon *et al.*, 2015, Qiyong, 1986, Memarpour, 2010]. Dans le cas de contact entre un liquide contenant du cérium et un réfractaire, des couches intermédiaires réactionnelles de compositions dépendant de la nature du réfractaire et de la teneur en cérium peuvent se former. Néanmoins, l'absence d'effet sur la transition colonnaire-équiaxe pour des concentrations plus élevées en cérium est une des faiblesses de cette théorie. Si le cérium modifie les tensions de surface métal liquide/isolant et socle, un ajout plus important de cérium devrait aussi agir sur la transition colonnaire-équiaxe.

Le travail restant pour ces échantillons est de caractériser la microségrégation pour valider les résultats concernant les intensités de microségrégation obtenues en sole froide.

### 4.3 Coulée industrielle inoculée par ajout de cérium

À l'aide des résultats précédents, il a été décidé de réaliser un essai d'inoculation par addition de ferroalliage de cérium. Ce choix s'est fait compte tenu de deux raisons principales. La première raison est que le cérium a toujours montré – et ce quel que soit le format de lingot – des effets importants sur la structure de solidification, modifiant aussi bien les tailles, les espacements dendritiques et la morphologie des grains que la microségrégation. La seconde raison, plus pragmatique, est que le ferroalliage de cérium est un produit disponible sur le marché et commercialisé par la société *Affival*.

À l'aide des résultats précédents, la quantité ajoutée a été fixée à 0,065 pds%Ce pour un lingot 6,2 t de nuance 34Cr4.

#### 4.3.1 Inspection des lingots avant et après découpe

Avant même la découpe des lingots, des défauts sont visibles sur le lingot inoculé comme présenté sur la figure 4.36. Sur les photos de la figure 4.36 et 4.37, un défaut de parallaxe existe en raison de la méthode d'acquisition des images. Pour cette raison, les échelles sont données à titre indicatif.

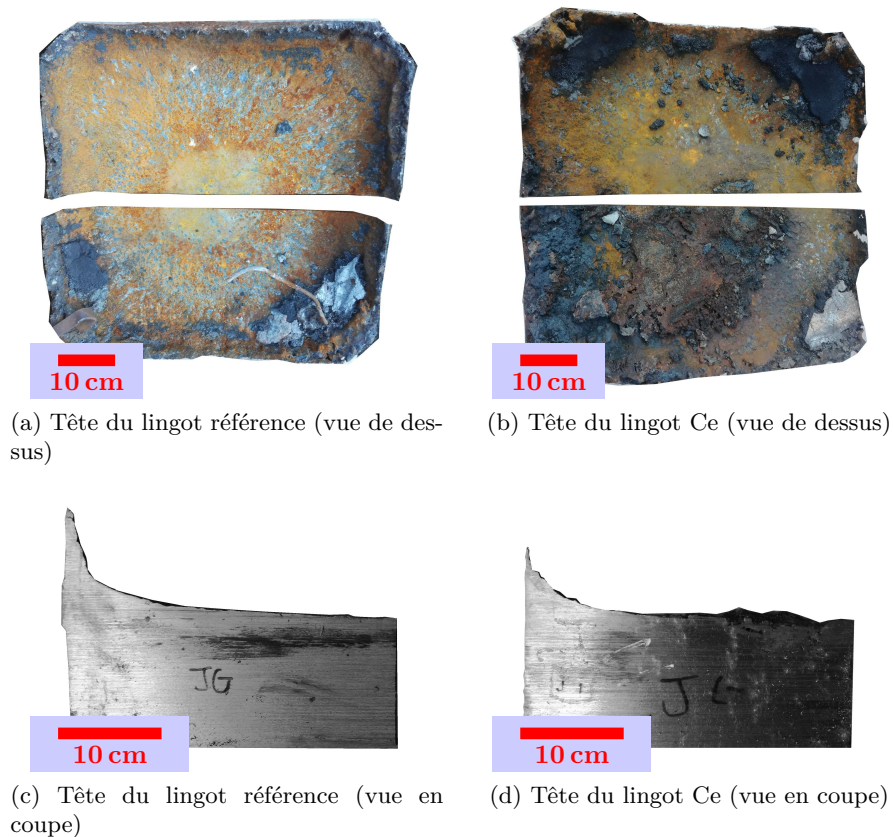


FIGURE 4.36 – Effet de l'inoculation sur la peau de la tête du lingot 6,2 t. Sur les vues en coupe (figures 4.36c et 4.36d), la peau du lingot est située à gauche et l'axe central du lingot à droite.

La surface de la tête du lingot de référence est très propre et le coussin (poudre qui protège la surface libre du métal liquide et qui lubrifie l'interface métal liquide/lingotière) semble réparti de manière homogène. Cette observation faite sur la vue de dessus (figure 4.36a) est confirmée sur la vue en coupe (figure 4.36c). Par contre, pour le lingot inoculé, la surface de la tête du lingot est beaucoup plus irrégulière. La raison principale réside dans la différence de protocole d'ajout pour le coussin. Pour le lingot inoculé, le coussin est jeté dans la lingotière après 2 min de remplissage ; tandis qu'il est suspendu dans le fond de la lingotière pour le lingot référence. Pour ce protocole d'addition, la répartition du coussin sur la surface du liquide n'est certainement pas homogène. Des amas de coussin et de poudre inoculante sont donc responsables des irrégularités de la surface de la tête du lingot, visibles sur les figure 4.37a et 4.37b.

En plus de ceux présents en tête, des défauts de peau sont présents sur le pied du lingot inoculé. Ils sont montrés en figure 4.37 et constituent des incrustations de poudre inoculante non dissoute.

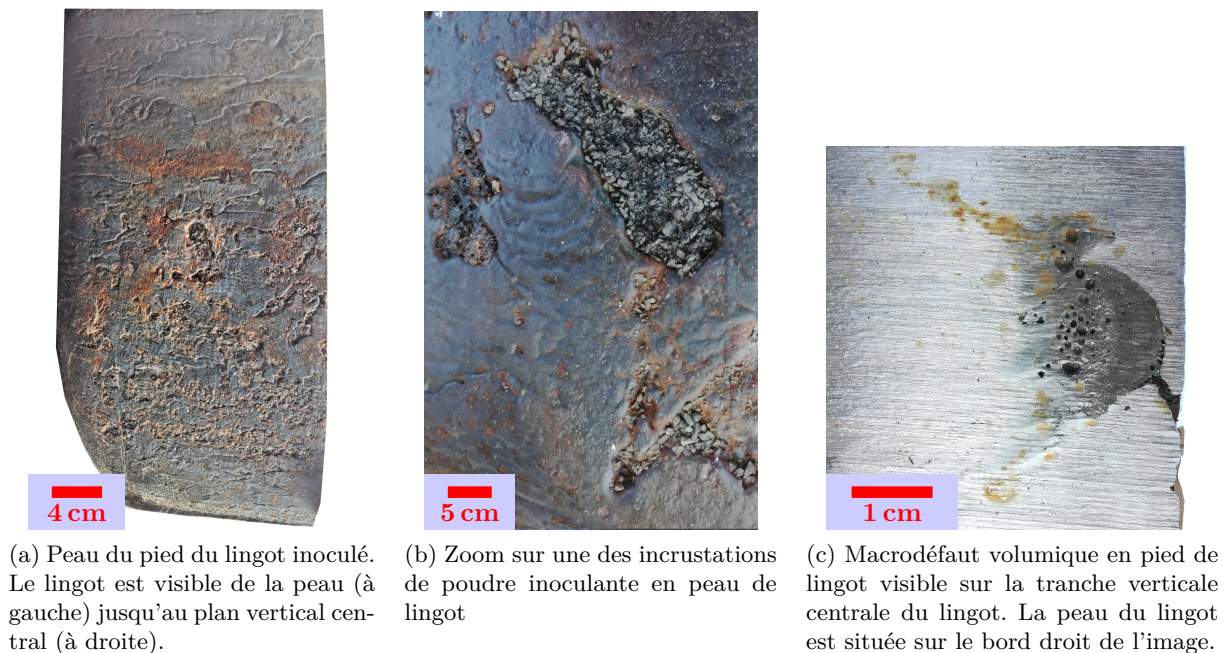


FIGURE 4.37 – Effet de l'inoculation sur les défauts macroscopiques rencontrés

Un calcul Thermo-Calc (Poly3, TCFE9) prédit que la densité du ferroalliage solide à 20 °C est de l'ordre de  $6800 \text{ kg m}^{-3}$ . En comparaison avec la densité de l'acier liquide ( $\simeq 7000 \text{ kg m}^{-3}$ ), l'inoculant devrait avoir tendance à flotter. En prenant en compte le moment de l'ouverture des sacs (entre 15 et 21 s après le début du remplissage), le débit ( $0,25 \text{ t s}^{-1}$  en début de remplissage) et la largeur interne de la lingotière en pied (40 cm), la hauteur de l'acier liquide au moment de l'ouverture des sacs est proche de 0,15 cm. Ainsi, une partie de l'inoculant touche probablement le fond de la lingotière et reste piégé une fois que la première croûte de solide est formée. Quand le remplissage se poursuit, le reste de l'inoculant flotte et une partie se colle sur la lingotière comme vue sur la figure 4.37b. Les caractérisations par imagerie thermique sur la coulée d'essai

(décrites dans le Chapitre 2) vont dans ce sens et montrent qu'une partie de la poudre inoculante reste à la surface du métal liquide jusqu'à l'ajout du coussin alors même que l'ajout est quatre fois moins important. La fin de ces défauts de surface correspond approximativement au moment où le coussin a été ajouté. Le coussin remplit donc bien son rôle de lubrifiant des parois de la lingotière.

En plus de ces défauts surfaciques, un défaut dans le corps du lingot a été retrouvé et est présenté sur la figure 4.37c. Il s'agit d'une masse de ferroalliage frittée n'ayant pas eu le temps de se dissoudre entièrement. L'interface diffuse sur la gauche du défaut indique que la dissolution a bien eu lieu. Le développement d'une croûte solide a probablement empêché la dissolution totale de cette masse de poudre inoculante.

### 4.3.2 Rendement de l'ajout de ferroalliage

Pour caractériser le rendement de l'addition, dix mesures espacées sur une hauteur du lingot à mi-rayon ont été faites par spectroscopie ICP. Ces mesures sont tracées sur la figure 4.38.

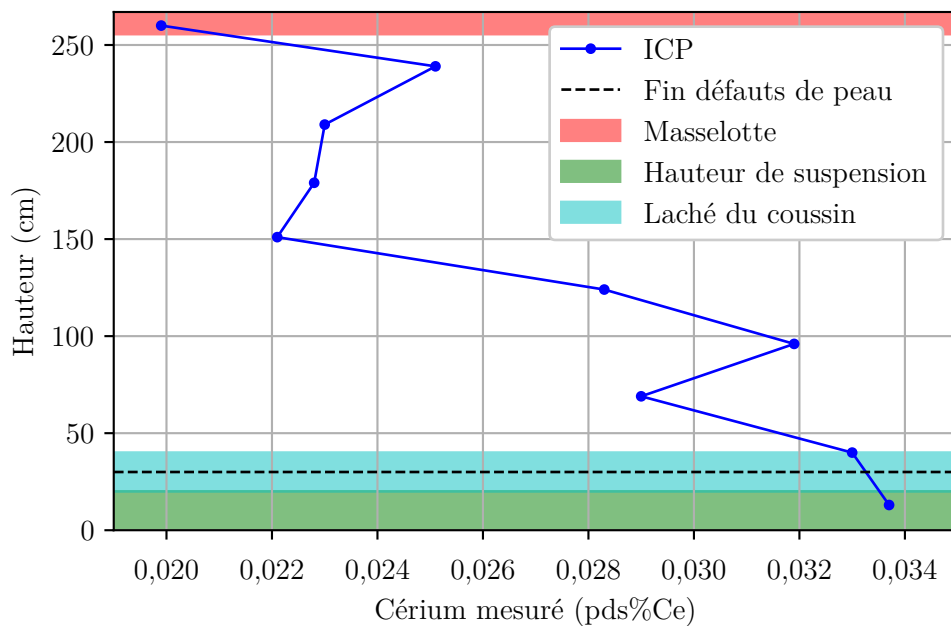


FIGURE 4.38 – Profil de composition en cérium total le long de l'axe vertical à mi-rayon du lingot 6,2 t

Pour un ajout de 0,065 pds%Ce, la teneur moyenne atteinte sur l'axe du lingot est 0,027 pds%Ce. Le rendement moyen est donc 42%. La concentration la plus importante en cérium est atteinte en pied de lingot et reste stable jusqu'à l'ajout du coussin. Pour des hauteurs supérieures, la concentration décroît jusqu'à atteindre un plateau autour de 0,023 pds%Ce. Des reprises en cérium sont observées à 60 cm et à 230 cm. Enfin, le point de concentration minimale (0,2 pds%Ce) est atteint dans la masselotte.

### 4.3.3 Effet du cérium sur les structures de solidification

#### 4.3.3.1 Comparaison des macrostructures

Pour étudier l'influence de l'ajout de cérium sur la macrostructure de solidification, quatre structures de solidification types ont été définies. Une image caractéristique de chacune d'entre elles est proposée sur la figure 4.39.

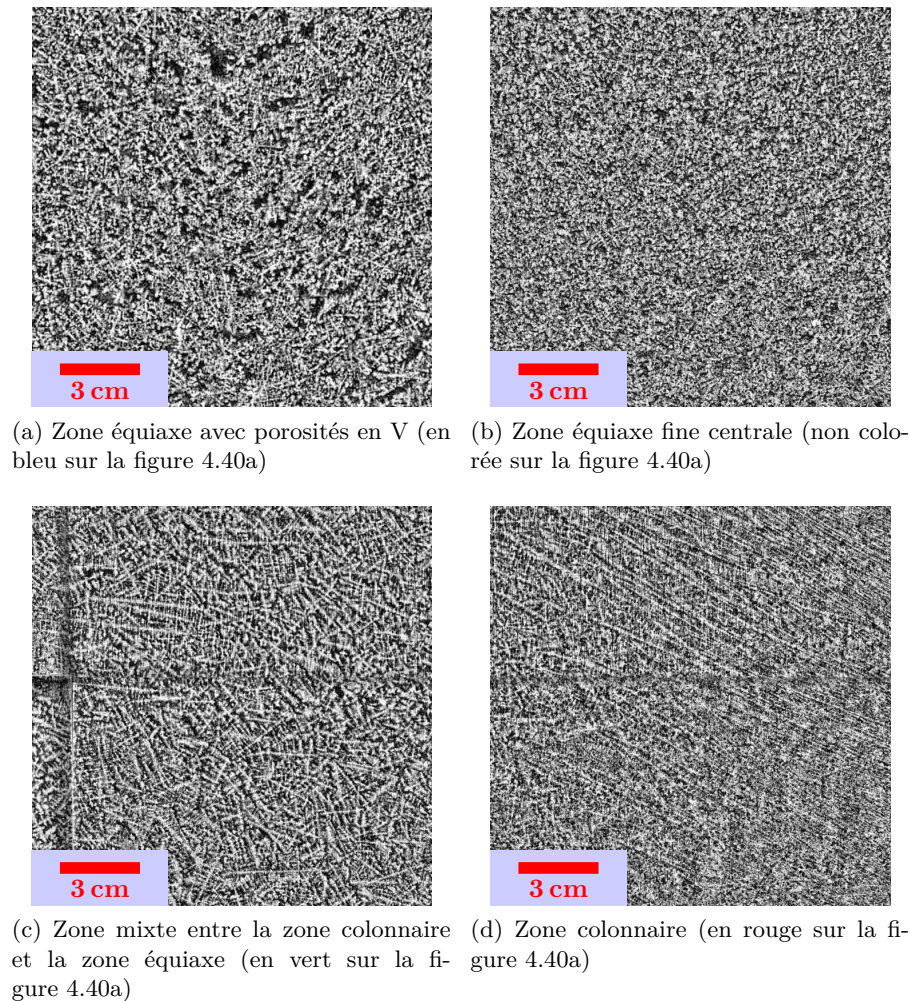
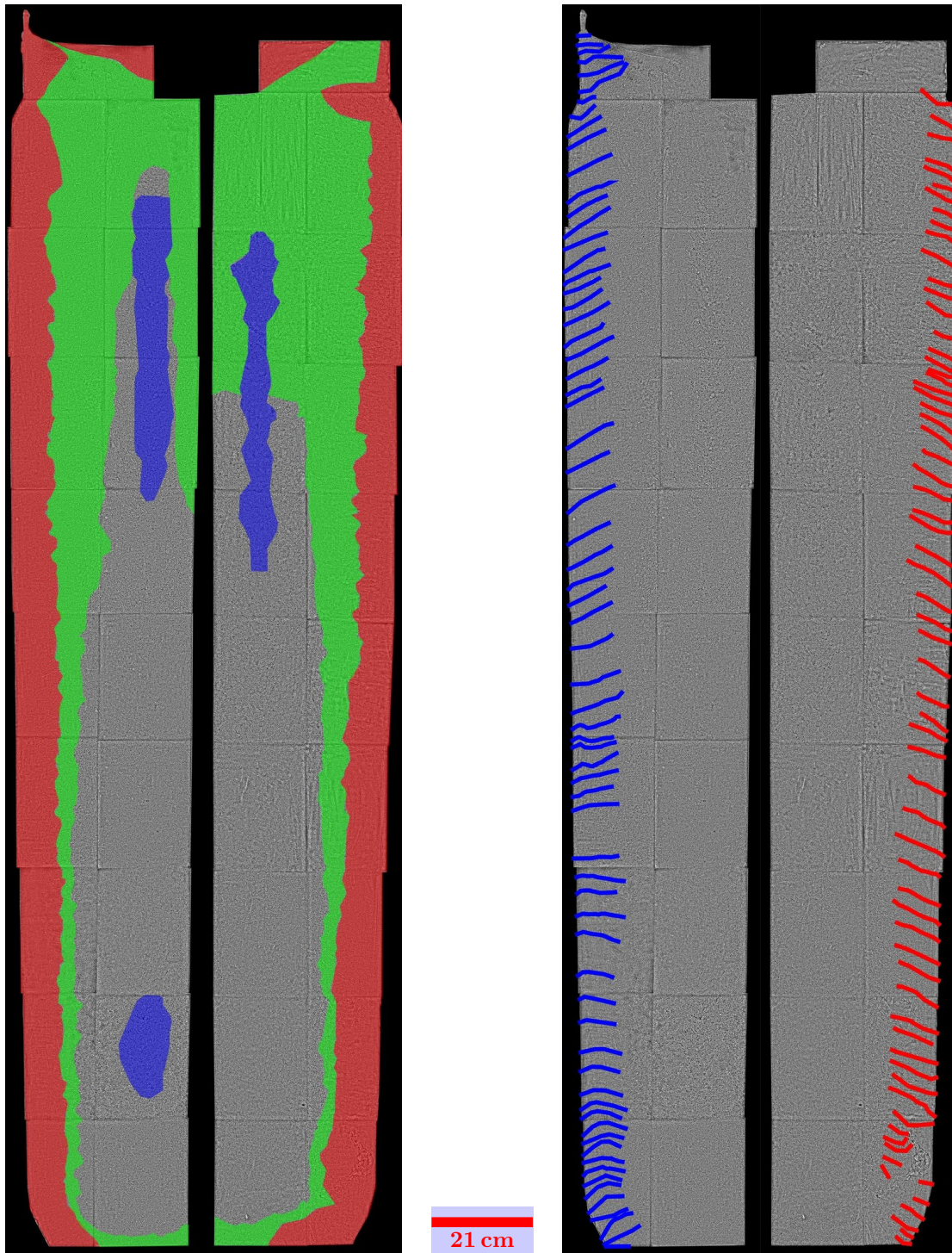


FIGURE 4.39 – Microstructures des zones caractéristiques du lingot 6,2 t référence

Les macrostructures des lingots après attaque HCl à chaud sont présentées sur la figure 4.40.

La comparaison des zones caractéristiques des deux lingots ne met pas en évidence de changement de l'étendue de ces zones. Les zones colonnaires sont d'épaisseurs similaires sur l'ensemble de la hauteur de lingot avec une épaisseur légèrement plus faible pour le lingot inoculé.

La zone d'équiaxe avec porosités inférieure (en bleu) présente sur le lingot référence est absente sur le lingot inoculé. Concernant la zone d'équiaxe avec porosités en tête de lingot, elle semble décalée vers le bas dans le cas du lingot inoculé. La présence de grains équiaxes fins entre cette zone et la zone mixte dans le cas du lingot référence n'est pas observée sur le lingot inoculé.



(a) Zones caractéristiques des lingots 6,2t : en rouge, zone colonnaire ; en vert, zone mixte et en bleu, zone équiaxe avec porosités

(c) Orientation des dendrites dans la zone colonnaire. Les traits suivent les axes primaires des dendrites de la peau de lingot à la fin de la zone colonnaire.

FIGURE 4.40 – Macrostructures des lingots 6,2t : À gauche, image miroir du lingot référence ; à droite, lingot inoculé Ce



La qualité de l'attaque sur le lingot inoculé ne permet cependant pas de trancher sur l'existence d'une telle zone dans le lingot inoculé.

Les angles des dendrites dans la zone colonnaire ont été repérés sur la figure 4.40c. De la tête de lingot jusqu'à mi-hauteur, aucune différence n'est mise en évidence et les dendrites sont orientées avec un angle d'environ  $40^\circ$  par rapport à l'horizontale. Bien que cette orientation se poursuive sur le reste du lingot inoculé, le lingot référence est très différent. Tout d'abord, les dendrites se rapprochent de l'horizontale à mi-hauteur. Enfin, en pied de lingot, les dendrites colonnaires forment des coudes :  $40^\circ$  puis  $0^\circ$  et enfin  $-35^\circ$  par rapport à l'horizontale.

#### 4.3.3.2 Comparaison des microstructures

Différentes micrographies ont été sélectionnées dans les zones ayant le mieux réagi à l'attaque sur les deux lingots. Elles sont données sur la figure 4.41. La position respective de ces micrographies est repérée sur la figure 4.41i et sur la figure 4.41r. Les commentaires suivants peuvent être faits :

- Sur les micrographies des zones équiaxes en pied, i.e les figures 4.41a, 4.41c, 4.41b et 4.41d (zones A et B), des différences notables d'allure peuvent être observées. Les structures de solidification pour le lingot inoculé semblent plus fines et les bras primaires et secondaires sont moins facilement discernables. Encore une fois, la taille de grains est très difficile à commenter sur la base unique des observations visuelles.
- Pour le cas de la zone colonnaire, les images de la zone C (voir les figures 4.41e et 4.41f) qui correspondent à la première zone de contact entre la lingotière et le lingot sont aussi très différentes. La structure de solidification du lingot de référence est purement colonnaire et les bras primaires sont très bien différenciables les uns par rapport aux autres. Par contre, pour le cas du lingot inoculé, la structure est mixte colonnaire/équiaxe et, en conséquence, il est beaucoup plus difficile d'observer les bras primaires. De manière générale, les grains de la zone colonnaire paraissent plus petits avec des axes primaires plus courts et un nombre d'axes primaires par grain plus faible.
- Pour les images 4.41g et 4.41h situées plus haut dans la zone colonnaire (zone D), les orientations des bras colonnaires sont différentes. Pour le lingot référence, de la droite vers la gauche de l'image, les bras pointent d'abord vers le haut, puis deviennent parallèle à la gravité et enfin pointent vers le bas. Pour le lingot inoculé, la structure de solidification est beaucoup plus difficile à discerner. Les bras pointent majoritairement vers le haut. Les mêmes tendances se reproduisent sur les images 4.41j et 4.41k (zone E). Ces commentaires font écho aux mesures d'angles d'orientation des dendrites colonnaires réalisées précédemment sur la figure 4.40c.

À noter que le macro-défaut visible après la découpe du lingot (voir figure 4.37c) est retrouvé après attaque sur la figure 4.41h.

- À des hauteurs plus importantes, à l'image des figures 4.41l, 4.41m, 4.41n et 4.41o (zones F et G), les structures de solidification sont semblables.

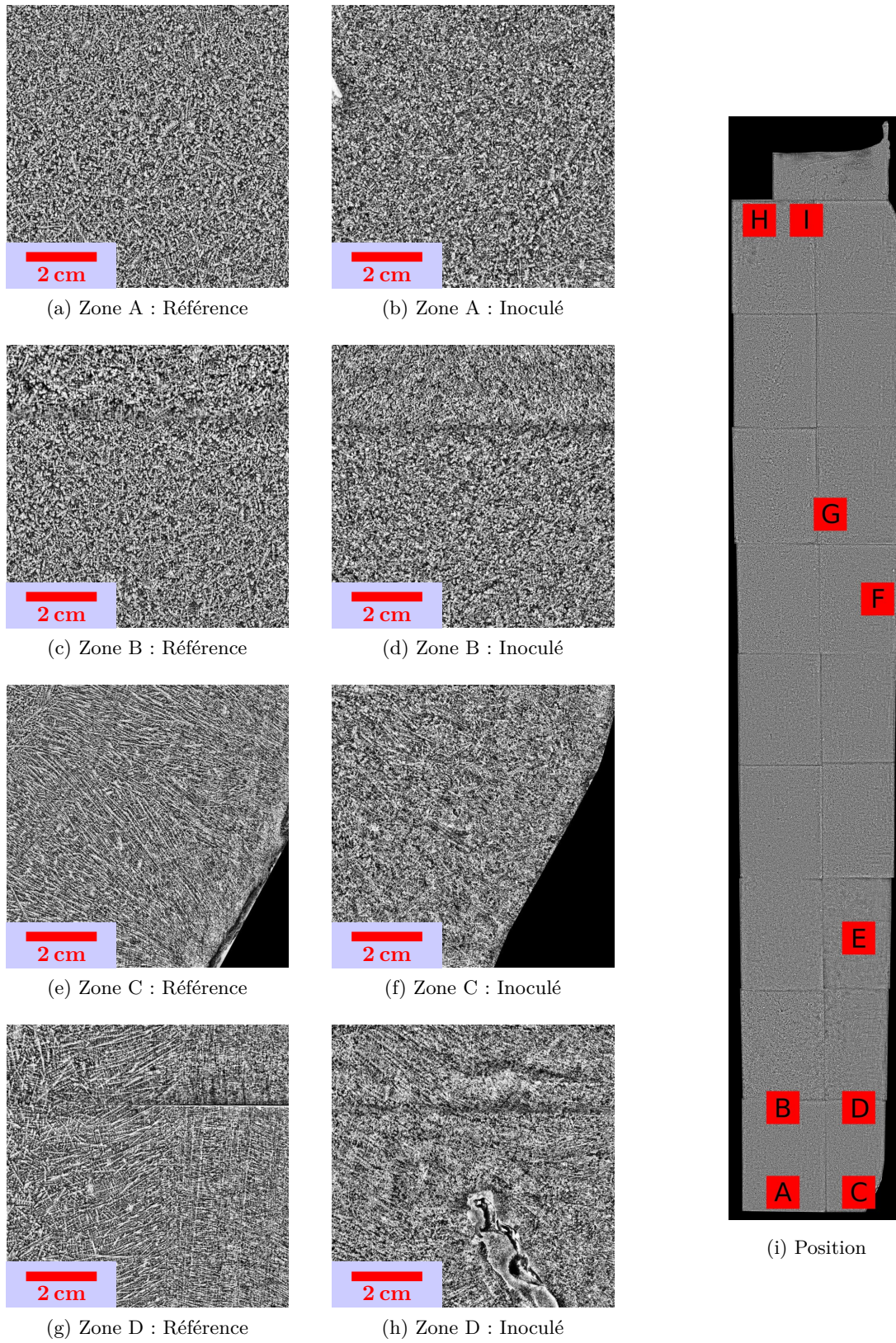


FIGURE 4.41 – Microstructures des lingots 6,2 t

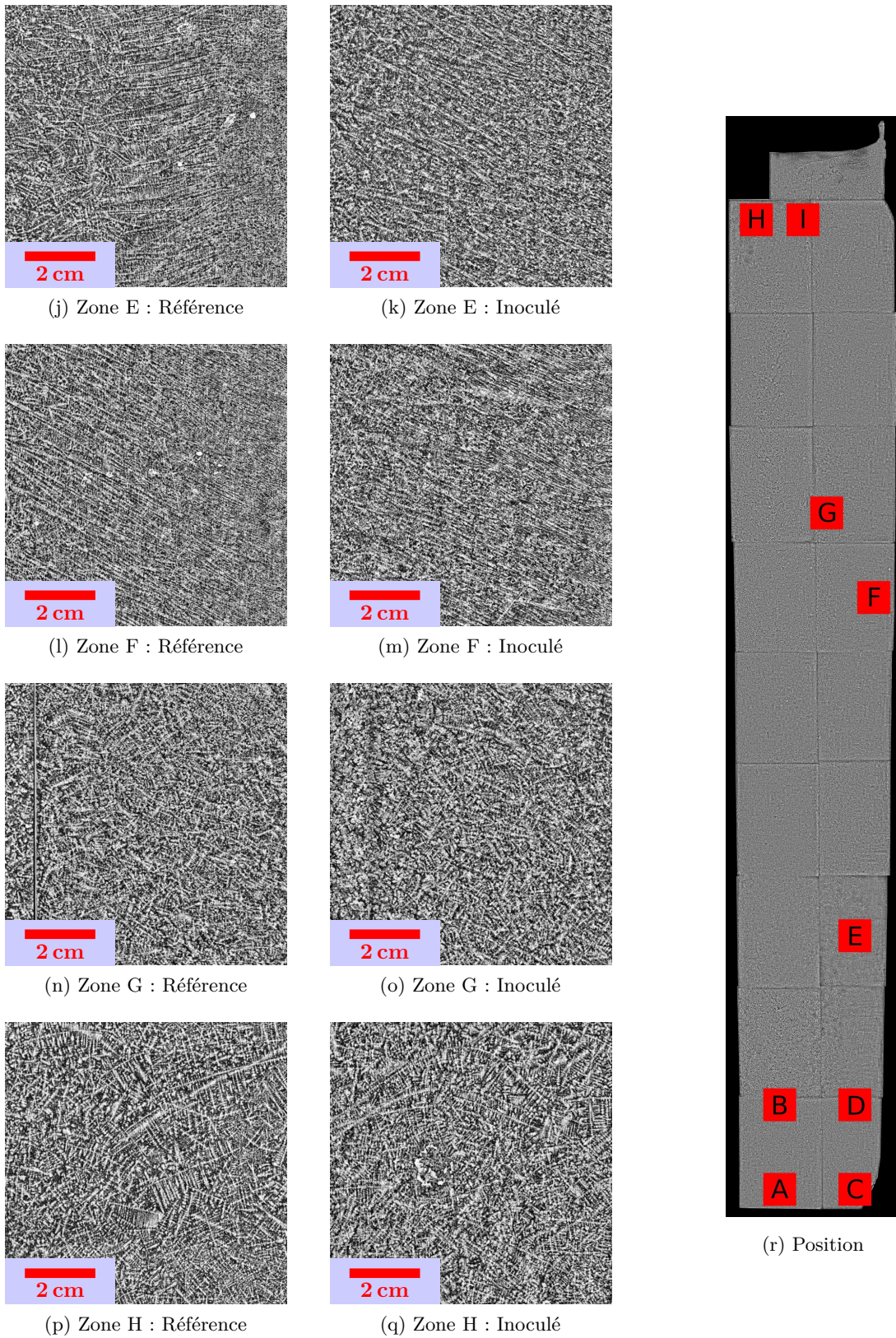


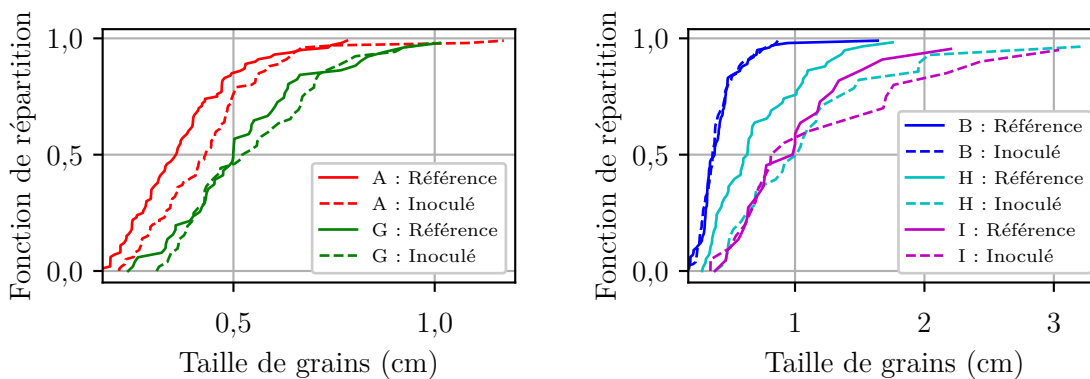
FIGURE 4.41 – Microstructures des lingots 6,2t

- Pour les images 4.41p et 4.41q (zone H), situées en tête de lingot, les grains équiaxes sont très gros. La taille de grains et les espacements secondaires semblent être plus fins pour le cas du lingot inoculé. Les images de la zone I n'ont pas été données car les structures sont similaires à celle de la zone H.

#### 4.3.3.3 Mesures sur la structure de solidification

Malgré la difficulté d'observation des structures de solidification du lingot inoculé, il a été décidé de réaliser des mesures pour valider les observations visuelles précédemment faites.

**4.3.3.3.1 Tailles de grains** Les mesures manuelles de tailles de grains ont été faites directement sur les images des zones A, B, G, H et I et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.42.



(a) Taille de grains équiaxes pour les zone A et G (b) Taille de grains équiaxes pour la zone B, H et I

FIGURE 4.42 – Influence de l'ajout de cérium sur la taille de grains équiaxes (zones A, B, G, H et I) pour les lingots 6,2 t

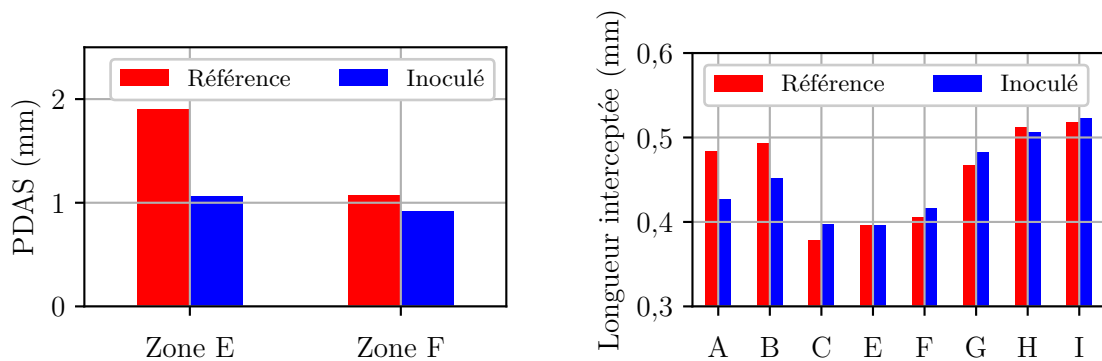
Pour les échantillons de la zone A en pied de lingot, la taille des grains équiaxes a augmenté après inoculation de manière notable. La taille moyenne obtenue passe de 0,37 cm à 0,44 cm. La zone B, par contre, ne met pas en évidence de différence entre le lingot référence et le lingot inoculé.

Pour la zone G, située beaucoup plus haut dans le lingot, les structures de solidification sont en moyenne plus grosses après ajout de cérium mais les deux distributions sont plus proches. La valeur moyenne passe de 0,52 cm à 0,56 cm.

Enfin, pour les zones en tête de lingot, l'inoculation a encore une fois augmenté la taille de grains. Cet effet est plus particulièrement visible à cœur de lingot (zone H) où la distribution de taille de grains est translatée de 0,3 à 0,4 cm vers des tailles plus importantes après ajout de cérium. Pour le cas de la zone I, à quart d'épaisseur de lingot, les distributions sont communes jusqu'à ce que la taille médiane soit atteinte. Après la taille médiane, les deux distributions se séparent et l'échantillon inoculé possède des tailles de grains supérieures de 0,6 cm à celle de la

référence. En moyenne sur la zone I, la taille de grains passe de 0,52 cm pour le lingot référence à 0,64 cm pour le lingot inoculé.

**4.3.3.3.2 Espacements interdendritiques** Pour les structures de solidification colonnaires, la caractérisation manuelle des espacements primaires a été faite sur les zones E et F. Les images des zones C et D ont été exclues des mesures à cause respectivement de la structure mixte observée (image 4.41f) et du macro-défaut (image 4.41h). La mesure est réalisée par comptage manuel sur une ligne tracée perpendiculairement aux bras primaires en utilisant la macro ImageJ donnée dans l'Annexe C. Pour l'ensemble des images, une caractérisation automatisée par intercepts a aussi été menée pour évaluer la finesse de la structure. Les résultats sont donnés en figure 4.43.



(a) Influence de l'inoculation sur les espacements primaires des zones colonnaires E et F

(b) Influence de l'inoculation sur les longueurs moyennes interceptées

FIGURE 4.43 – Mesures d'espacements interdendritiques sur les lingots 6,2 t

L'espacement primaire est significativement réduit par l'ajout de cérium pour la zone E passant de 1,9 mm à 1,1 mm. Par contre pour la zone F, l'espacement est similaire.

Concernant les espacements secondaires, les longueurs interceptées moyennes sont plus faibles d'au moins 0,05 mm pour les échantillons du pied de lingot dans la zone équiaxe (zones A et B). Par contre, cet affinement n'est pas observé sur la zone mixte (zone G), sur la zone colonnaire (zones C, E, F) et sur la zone équiaxe en tête de lingot (zones H et I).

Les affinements réalisés sont positionnés en pied de lingot pour les zones A, B et E et correspondent à la zone du lingot riche en cérium ( $\simeq 0,03$  pds%Ce). Pour les zones plus hautes, au dessus d'une hauteur de 100 cm comme les zones F, G, H et I, aucun affinement n'est constaté. La teneur dans ces zones est de l'ordre de 0,02 pds%Ce.

#### 4.3.4 Effet du cérium sur la population inclusionnaire

Comme pour les plus petits lingots, une analyse inclusionnaire a été menée pour voir l'effet du cérium. Au vu de la taille du lingot, dix échantillons régulièrement espacés sur la hauteur ont été prélevés proche de l'axe central du lingot inoculé. Les résultats des analyses automatiques en termes de compositions sont donnés dans la figure 4.44.

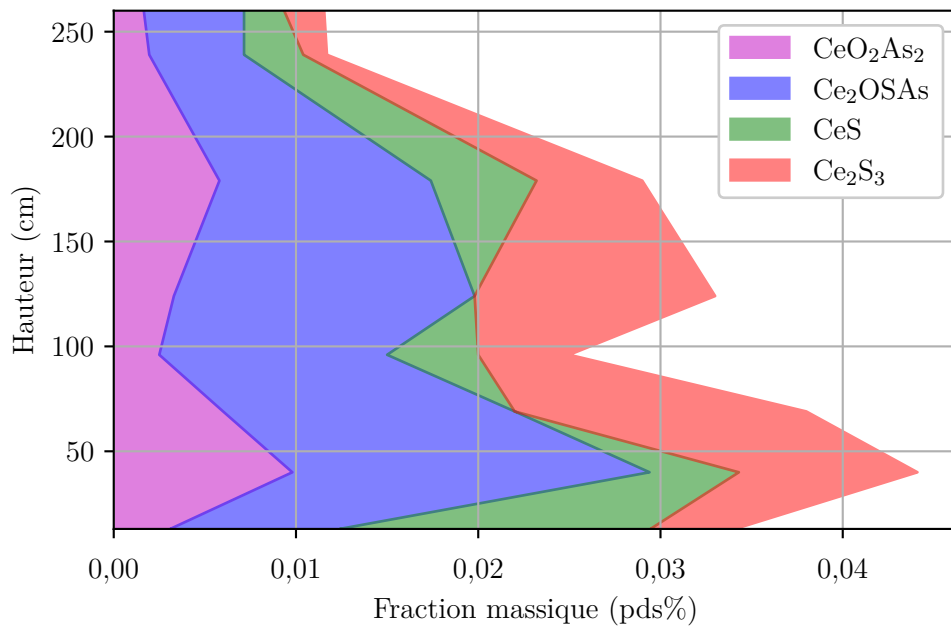


FIGURE 4.44 – Profil inclusionnaire du lingot inoculé 6,2t

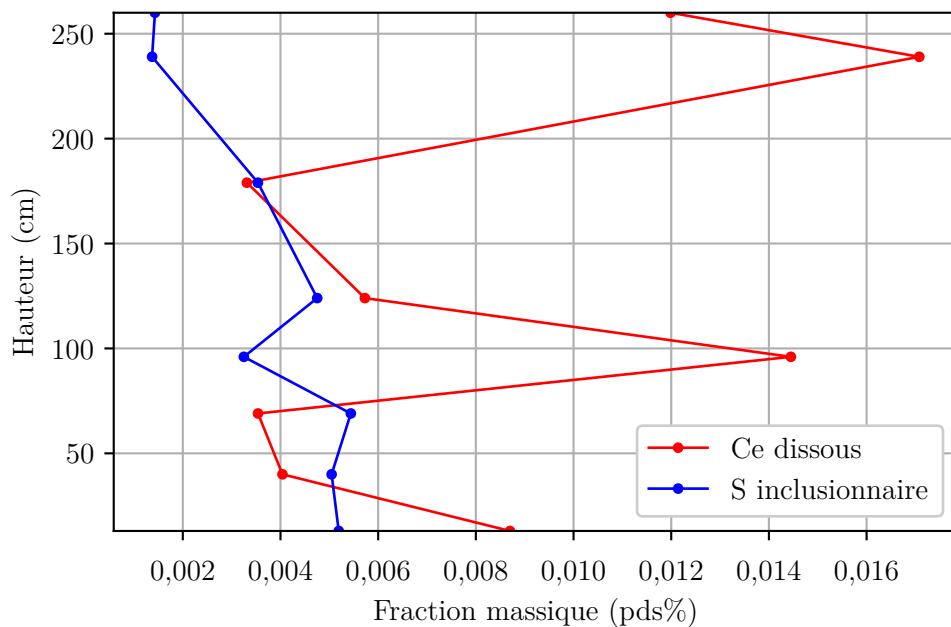


FIGURE 4.45 – Estimation de la teneur en cérium dissous et en soufre inclusionnaire sur l'axe central du lingot 6,2t inoculé

Similairement aux résultats précédents, une population d'inclusions contenant du cérium est retrouvée sur toute la hauteur du lingot. Cependant, un nouveau type d'inclusion – arséniure de cérium – est identifié. La nuance 34Cr4, utilisée pour cette expérience, contient une plus forte teneur en arsenic (0,015 pds%) que les nuances précédentes. Une précipitation similaire de composés riches en arsenic et en cérium a déjà été constatée pour des nuances de type 100Cr6, voir l'Annexe D. Dans la littérature, le cérium est connu pour former des inclusions avec des impuretés comme l'arsenic, ou le plomb, [Kukhtin et Cheremnykh, 1980, Yanqiang *et al.*, 2014].

En moyenne sur l'ensemble des points de mesure, 10% des inclusions mesurées possèdent une taille supérieure à 7  $\mu\text{m}$ . De plus, l'allongement médian atteint 0,9 et indique que les inclusions sont très circulaires. Certaines d'entre elles sont retrouvées en grand nombre dans une zone spatiale restreinte comme illustré sur les exemples de la figure 4.46. Ces multiples objets inclusionnaires 2D correspondent certainement à une ou plusieurs grosses inclusions 3D de formes dendritiques. Pour confirmer, cette hypothèse, il faudrait réaliser une série de polissage/observation MEB.

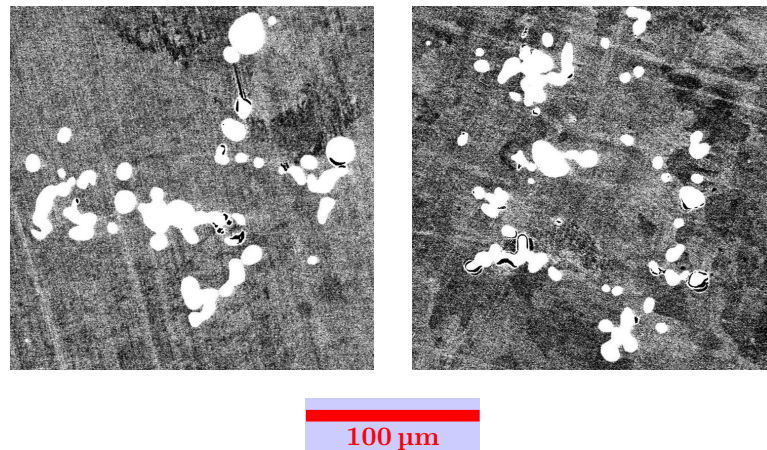


FIGURE 4.46 – Exemples d'inclusions en grappes

Un calcul thermodynamique de précipitation avec le modèle décrit en Annexe B incluant la précipitation de CeAs-CeS ne permet pas de prédire la formation de ce composé. Ces inclusions sont souvent proches de trous (voir figure 4.47) indiquant une possible formation à de hautes fractions solides.

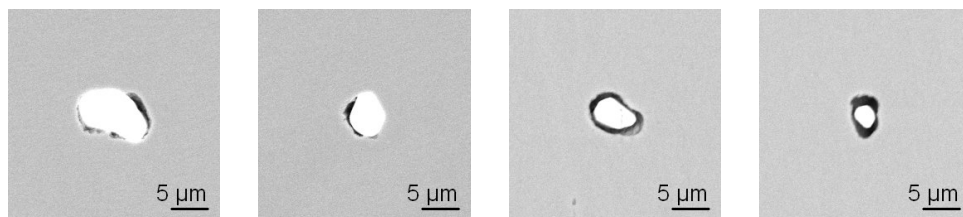


FIGURE 4.47 – Exemple d'inclusions comportant du cérium et de l'arsenic du lingot 6,2 t inoculé retrouvées dans des cavités

La quantité de cérium dissous peut être estimée en combinant les informations en cérium total (mesuré par ICP sur la figure 4.38) et en cérium inclusionnaire (estimé comme le pourcentage de cérium dans la fraction massique d'inclusion de la figure 4.44). Le calcul est analogue à celui précédemment fait pour les autres formats de lingots. Le résultat obtenu est tracé sur l'axe central du lingot en figure 4.45.

Comme pour les mesures de cérium total et de cérium inclusionnaire, le pic de concentration en cérium dissous est atteint en bas de lingot. Une reprise en cérium dissous se produit aussi en haut de lingot à cause de la diminution du cérium présent sous forme inclusionnaire. Le milieu de lingot, lui, possède une forte teneur inclusionnaire résultant en de plus faibles teneurs en cérium dissous.

Les estimations inclusionnaires avec la teneur en cérium mesurée le long de l'axe du lingot donnent une fraction massique comprise entre 0,03 en pied de lingot et 0,015 pds% en tête de lingot uniquement sous forme de sulfures de cérium, CeS. Ces prédictions sont à nuancer parce que la composition nominale de l'acier n'est pas révélatrice de la composition réelle du lingot à cause de l'enrichissement du liquide lors de la solidification. Les calculs thermodynamiques devraient donc être répétés en utilisant la composition réelle en chaque point du lingot.

#### 4.3.5 Effet du cérium sur la macroségrégation sur l'axe central

Le paramètre industriel d'intérêt n'est pas la taille de grains mais la macroségrégation. Pour la caractériser, des perçages espacés tous les 1,5 cm sur l'axe central du lingot ont été réalisés sur les deux lingots. Les résultats (spectroscopie LECO) sont présentés en figure 4.48.

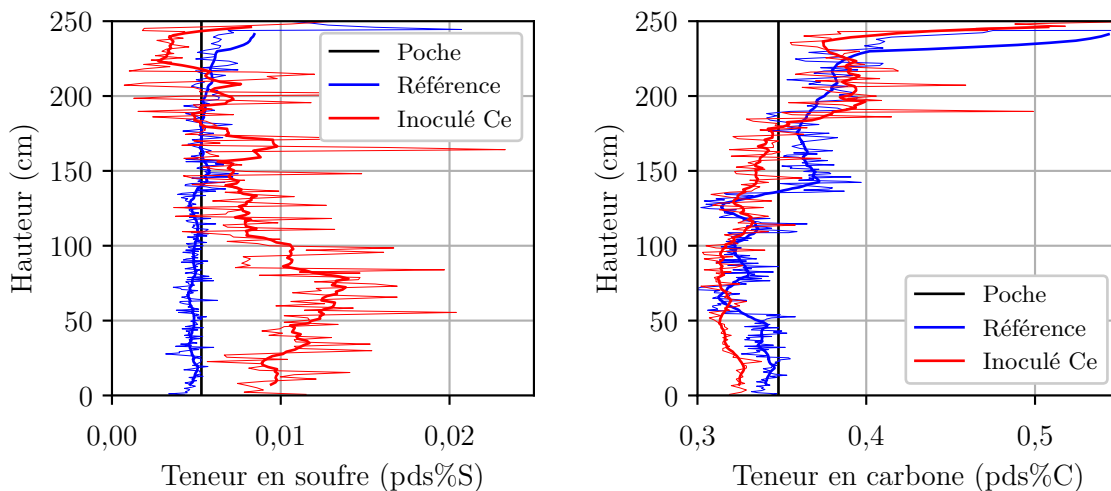


FIGURE 4.48 – Influence de l'ajout de cérium sur la macroségrégation sur l'axe des lingots 6,2 t. Le trait noir vertical représente la concentration de la poche, les traits fins les mesures et les traits épais les mesures après application d'un filtre moyen sur dix mesures.

La teneur en soufre sur l'axe central du lingot inoculé est beaucoup plus importante (0,01) que celle du lingot référence qui est proche de la composition nominale de poche. Cette macrosé-



grégation positive est corrélée avec la teneur en soufre inclusionnaire déduite des caractérisations MeTiS (voir figure 4.45). En effet, il y a plus de soufre présent sous forme inclusionnaire en pied de lingot qu'en tête.

La composition moyenne sur l'axe en soufre du lingot inoculé n'est pas égale à la composition nominale. L'information 1D caractérisée sur l'axe central du lingot est donc incomplète et des zones appauvries en soufre sont attendues radialement dans le lingot. Une autre campagne de perçage permettrait de déterminer leurs positions et leurs étendues.

Pour la macroségrégation en carbone, la teneur du lingot inoculé augmente progressivement depuis le pied jusqu'à 180 cm. Ensuite, une rupture nette se produit et la composition devient supérieure à la composition nominale. Pour le lingot non inoculé, l'augmentation de la composition dans la zone ségréguée négativement est moins graduelle et plusieurs minima et maxima locaux sont présents. Le passage en ségrégation positive se produit plus tôt (140 cm). L'intensité de la macroségrégation positive reste, par contre, à un niveau similaire à celui du lingot inoculé.

#### 4.3.6 Discussion

Un mode d'addition par suspension de sacs a permis d'obtenir une concentration de cérium non-nulle sur toute la hauteur d'un lingot massif. Ce cérium est autant présent sous sa forme solutale que sous la forme inclusionnaire. Néanmoins, la présence de défauts de peau en pied de lingot ainsi que la présence d'une masse d'inoculant non dissoute montrent que le protocole d'addition doit être amélioré. L'ajout du coussin réalisé ultérieurement et dans un sac séparé est certainement responsable des défauts surfaciques. Une solution pour pallier à ce problème serait l'ajout de l'inoculant en poche.

L'effet du cérium sur les structures de solidification existe bel et bien. Cet effet ne porte pas sur l'étendue des zones colonnaires et équiaxes qui ne change pas mais sur la microstructure de solidification :

- Dans le lingot de référence, les dendrites colonnaires pointent d'abord vers le haut et finissent par pointer vers le bas dans le pied de lingot. Après inoculation, ce changement ne se produit pas et les dendrites colonnaires sont orientées dans le même sens sur toute la hauteur de lingot. L'histoire de la solidification des deux lingots semble être affectée par l'inoculation au cérium et la circulation du liquide à l'avant du front colonnaire semble être modifiée. Le lingot de référence pourrait avoir subi une inversion de ses boucles de convection qui ne se produit pas dans le lingot inoculé. Une des causes possibles du phénomène pourrait être l'évolution différente de la densité du liquide au cours de la solidification du lingot. Après ajout de cérium, la densité du liquide augmente à cause de l'enrichissement du liquide par un élément dense (Ce).
- La nature du contact métal/lingotière pourrait aussi être modifiée par l'ajout de cérium comme l'attestent les grains plus fins dans la zone colonnaire et l'espacement primaire réduit. Dans de telles conditions, l'extraction de chaleur serait améliorée par l'inoculation au cérium. Comme les espacements sont plus fins en pied de lingot, la

perméabilité du milieu dendritique est certainement différente : cela pourrait aussi être une des causes des changements des mouvements du liquide.

- La qualité de l'attaque diminue après ajout de cérium pour des conditions de réalisation constantes : les structures deviennent plus difficiles à discerner. Une étude réalisée par [Crussard *et al.*, 1959] a montré que les attaques cuivriques mettaient en évidence la microségrégation de l'arsenic. La précipitation d'arséniures de cérium est donc un des facteurs qui nuit potentiellement à l'attaque.
- La taille de grains est plus importante après ajout de cérium sur les zones observées. C'est le cas notamment pour la tête de lingot où les distributions en taille de grains sont décalées vers les grandes tailles. Ces résultats confirment ceux obtenus sur les plus petits lingots (50 g et 8 kg) coulés en nuance 42CrMo4.

Bien que la composition des inclusions soit différente, de nombreuses inclusions sont présentes dont les sulfures de cérium (CeS) qui possèdent un bon écart paramétrique avec la ferrite. Ces inclusions ne servent encore une fois pas de sites de germination pour la phase primaire ferritique. Les arséniures de cérium, quant à eux, précipitent certainement en fin de solidification et ne peuvent pas, avec leur grande taille, servir de sites de germination. La disparition des oxydes présents dans le métal de base pourraient donc être – comme pour les lingots précédents – une des raisons de l'augmentation de la taille de grains.

La modification des énergies interfaciales solide/liquide, lingotière/liquide et masselotte/liquide pourrait, comme pour les plus petits lingots, être un paramètre important qui joue sur la genèse des structures dans la tête de lingot. Plusieurs études ont montré le rôle déterminant de la masselotte comme source de grains pour le reste du lingot, [Mazet, 1995, Kumar *et al.*, 2012, Leriche *et al.*, 2015, Leriche, 2015]. La réactivité de la masselotte avec le cérium est par ailleurs inconnue. Les teneurs en cérium dissous et en cérium inclusionnaires plus faibles dans cette partie du lingot pourraient être le signe que le cérium réagit avec le matériau de la masselotte.

La principale perspective de ce travail reste la compréhension de l'établissement de la macro-ségrégation. L'influence de la perméabilité, de la façon dont les grains sédimentent et de la densité de la phase liquide pourront notamment être étudiées avec l'utilisation de modèles numériques.

## Conclusion générale et perspectives

L'étude expérimentale de la mise en place des structures de solidification a été divisée en deux volets principaux. Le premier concerne les techniques de caractérisation des structures de solidification. Les structures dendritiques - équiaxes ou colonnaires - étant des objets 3D non convexes et occupant une fraction surfacique importante sur les images, la plupart des techniques d'analyse classiques sont inadaptées. Pour pallier à ces problèmes, deux méthodes de mesure 2D ont été mises en place :

- Une mesure de la taille de grains qui requiert un détourage manuel. Malgré un temps de réalisation long, cette technique est la seule qui permette d'obtenir une taille de grains. De plus, elle permet aussi d'accéder à l'ensemble des propriétés géométriques et morphologiques des grains.
- La seconde méthode est la technique des intercepts. Contrairement à la mesure manuelle, le processus est automatisé et ne requiert pas d'intervention subjective une fois le seuillage effectué. Cependant, l'information, bien que fiable d'un point de vue statistique, est plus difficile à analyser. La longueur moyenne interceptée donne un aperçu de la finesse de la structure, i.e., une taille comprise entre l'espacement entre bras secondaires et entre la taille de grains.

Pour appréhender le passage 2D/3D, des coupes de structures dendritiques numériques ont permis de générer une base de données d'objets 2D pour différentes conditions : l'angle au sommet ou la présence de détails comme les bras secondaires ont notamment été étudiés. Le principal résultat de ce travail est la confirmation de certaines formes géométriques 2D comme des dendrites en forme de triangle qui peuvent être identifiées au sein des microstructures expérimentales.

En plus des techniques 2D, une méthode de caractérisation 3D a été mise au point pour un échantillon de lingot industriel avec des grains centimétriques. La réalisation de coupes sériées, alliées au détourage manuel 2D, a permis de reconstruire un volume composé de 171 grains. L'ensemble des informations pour chacun des grains (taille, élongation et orientation) permet de remonter à une histoire de l'empilement des grains, et donc, d'améliorer la compréhension de la solidification du lingot. D'autres échantillons devront être étudiés à différentes hauteurs pour étendre cette connaissance à l'ensemble du lingot.

La seconde partie de ce travail a concerné la réalisation de lingots inoculés. Pour cela différentes échelles, de celle du laboratoire à la coulée industrielle, ont été testées ainsi que différents types d'inoculants.

La première série de lingots a été coulée dans un four à induction en creuset froid. Cette expérience rapide à mettre en place a permis de tester les additions de poudres inoculantes et de ferroalliage de cérium. Les résultats suivants ont pu être obtenus :

- Les ajouts de poudre ont permis d'affiner la taille de grains uniquement si l'écart paramétrique était faible. Les meilleurs affinements sont obtenus pour des ajouts de poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN et  $\text{CeO}_2$ . Par contre, les espacements entre bras secondaires semblent suivre une tendance inverse. La microségrégation, à cause de la diminution des bras secondaires, a été moins intense dans les échantillons inoculés. Cependant, trois additions – HfC,  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – ont produit des intensités de microségrégation qui ne peuvent être attribuées à l'effet bras secondaires uniquement. Un changement de séquence de précipitation des sulfures de manganèse a été évoqué pour ces échantillons. Des investigations restent à mener à ce sujet.
- Les ajouts de ferrocérium ont, quelle que soit la concentration, provoqué une croissance de la taille de grains. Cette dernière résulte probablement de la disparition des oxydes nativement présents dans le métal liquide. Ils sont remplacés par des sulfures/oxysulfures qui devraient être de bons sites de germination pour la ferrite. Une nuance plus simple que la nuance industrielle pourrait être coulée pour étudier les possibles effets d'empoisonnement de ces sites. En plus d'être plus grandes, les structures sont aussi plus dendritiques et possèdent des variations en termes d'espacements secondaires. Ces dernières peuvent notamment être expliquées par l'action du cérium au niveau des tensions interfaciales solide/liquide ou moule/liquide.

Une deuxième série de lingots (8 kg) réalisée avec four à induction a permis de passer à une échelle supérieure pour certains inoculants sélectionnés à l'aide des expériences de sole froide : TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  pour l'effet affinant de la taille de grains et  $\text{W}_2\text{C}$ , HfC pour l'effet sur les intensités de microségrégation. Les structures équiaxes de ces lingots étant très fines, seule la comparaison visuelle a été utilisée et les résultats semblent confirmer ceux des lingotins de sole froide. L'effet principal de l'inoculation sur ces lingots est visible sur l'étendue de la zone colonnaire qui est plus grande pour les ajouts de  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de ferroalliage de cérium. Une fois encore, une des explications possibles réside probablement dans la modification des énergies interfaciales liquide/lingotière. Une étude numérique sur les mécanismes de germination/fragmentation pour ces lingots est en cours ([Sachi *et al.*, prep]) pour mieux comprendre les actions possibles des inoculants. Une caractérisation microsonde devrait aussi être menée pour valider les évolutions observées en sole froide.

Enfin, un lingot industriel coulé avec du cérium a été réalisé et étudié. Bien qu'au niveau macrostructural les étendues des zones colonnaire, équiaxe et mixte demeurent inchangées, les lingots référence et inoculé présentent un grand nombre de différences. Tout d'abord, l'orientation des bras primaires indique que la circulation du liquide s'effectue différemment dans les deux

lingots. Une inversion des boucles de convection se produit sûrement dans le lingot référence qui est absente après inoculation. Ensuite, les espacements primaires et secondaires sont affinés en pied de lingot après addition de cérium. Ces changements ne sont pas répartis de manière homogène dans le lingot et dépendent de la concentration locale en cérium. Enfin, concernant la taille de grains, les grains équiaxes sont plus gros en pied de lingot ainsi qu'en tête. Les mêmes effets sont donc retrouvés que dans les petits lingots.

Les profils de macroségrégation sur l'axe des lingots référence et inoculé sont aussi affectés par l'inoculation. La macroségrégation positive en soufre sur le pied du lingot correspond à la présence d'inclusions au cérium contenant du soufre qui se forment avant le début de la solidification. Pour la macroségrégation en carbone, le lingot inoculé possède un pied avec une ségrégation négative plus forte mais l'augmentation de la concentration en carbone est beaucoup plus graduelle. Le passage en macroségrégation positive se produit à une hauteur plus haute que pour le lingot référence. Une étude numérique pour identifier le mécanisme d'action du cérium sur la macroségrégation (tension interfaciale solide/liquide, densité du liquide, changement des mécanismes germination/fragmentation) est nécessaire pour améliorer la compréhension des phénomènes.



# Annexe A : Propriétés des poudres inoculantes

## Sommaire

---

<b>A.1</b>	<b>Ferroalliage de cérium pour l'inoculation endogène . . . . .</b>	<b>152</b>
A.1.1	Granulométrie . . . . .	152
A.1.2	Microstructure . . . . .	152
<b>A.2</b>	<b>Granulométrie des poudres inoculantes exogènes . . . . .</b>	<b>153</b>

---

## A.1 Ferroalliage de cérium pour l'inoculation endogène

### A.1.1 Granulométrie

La granulométrie du ferroalliage de cérium a été caractérisée par tamisage. Après passage dans un répartiteur de chute, 1 kg de poudre est placé en entrée d'un empilement de tamis de plus en plus fins en vibration. La hauteur de vibration et le temps de vibration sont de 1,8 mm et de 10 min. Une fois le temps de vibration terminé, le pesage de la poudre restante dans chaque tamis permet de déterminer la fonction de répartition en masse. Les tailles de tamis minimum et maximum sont respectivement 0,040 mm et 2 mm.

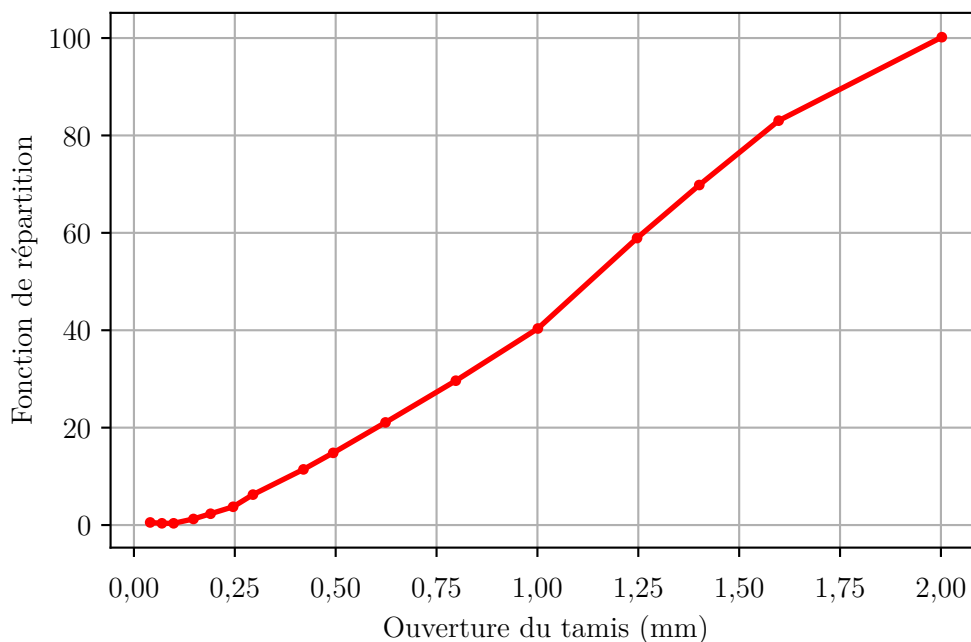


FIGURE A.1 – Fonction de répartition des tailles du ferroalliage de cérium

### A.1.2 Microstructure

La microstructure du ferroalliage de cérium a été étudiée au microscope électronique à balayage. Un exemple de cette microstructure pour un grain de poudre est présenté en figure A.2.

Les analyses des différentes phases par EDX indiquent que les phases blanche, grise et gris-foncé peuvent être respectivement identifiées comme  $\text{CeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$  et  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Une phase inclusionnaire de type nitrure contenant de l'aluminium, du silicium et du magnésium a aussi été observée.

Un calcul avec le module *Scheil* de ThermoCalc indique que notre inoculant commence par solidifier en  $\text{CeSi}_2$  puis en  $\text{FeSi}$ . La dernière phase à se former est  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Les fractions massiques respectives des phases lorsque le système atteint le solidus sont 0,27 ; 0,55 et 0,18. Les



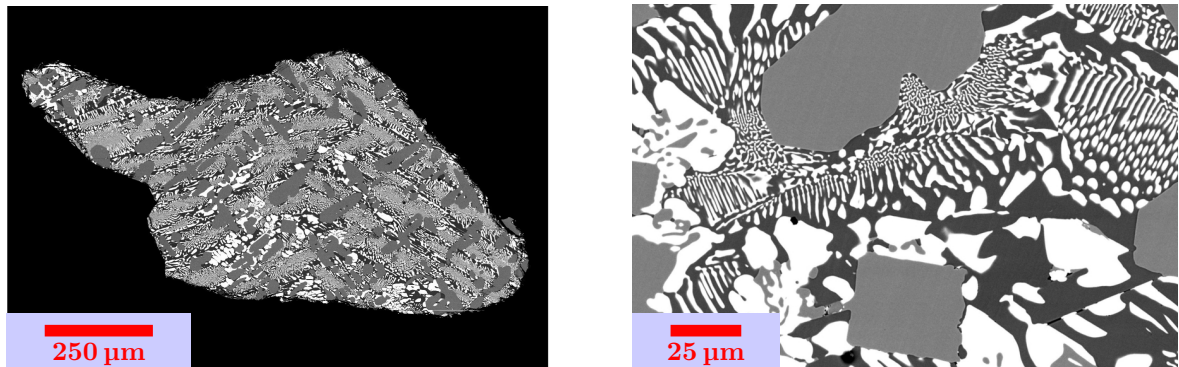


FIGURE A.2 – Microstructure d'un grain de poudre de ferroalliage de cérium au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés. Le fond de l'image A.2a a été retraité pour enlever des artefacts dus à la surcharge de la résine.

températures de liquidus et de solidus obtenues sont respectivement 1536 °C et 1197 °C. Un essai d'analyse thermique différentielle sur deux fusions a montré que les températures de liquidus et de solidus sont respectivement 1300 °C et 1100 °C. La température de solidus déterminée par ATD peut être différente car le cérium de l'inoculant réagit probablement avec l'alumine des creusets de fusion.

La prédiction de ThermoCalc de la formation de  $\text{Fe}_2\text{Si}$  en fin de solidification n'est pas conforme aux phases observées expérimentalement. Le procédé de fabrication de la poudre ou la nouveauté de la base TCFE9 pourraient expliquer l'écart entre prédictions et réalité.

## A.2 Granulométrie des poudres inoculantes exogènes

La granulométrie de l'ensemble des poudres achetées chez Alfa-Aesar ou chez Sigma-Aldrich a été caractérisée par diffraction laser. Les expériences ont été réalisées par M. Waldogel du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC, UMR 7360 CNRS - Université de Lorraine).

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre HELOS BF de la marque Sympatec équipé d'un laser He-Ne rouge. La dispersion en voie humide est réalisée par un dispositif SUCELL (cuve de 450 mL couplée à un agitateur à pales, à un transducteur à ultrasons et à une cellule de mesure). Le détecteur est hémisphérique et dispose de 31 canaux. La lentille utilisée (distance focale de 50 mm) permet de détecter les particules entre 0,25 μm et 87,5 μm. Les ultrasons dans la cuve de dispersion ont été appliqués pendant 60 s. Les différents résultats sont donnés dans la figure A.3. Les informations obtenues sont uniquement exprimées en termes volumiques. Les particules de taille inférieure à 0,25 μm ne peuvent être caractérisées avec cette technique.

La majeure partie des distributions cumulées obtenues est caractéristique de distributions log-normales. Cependant, trois distributions diffèrent notablement des autres :  $\text{HfC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{ZrO}_2$ . Pour les carbures, la cause probable est que la densité est trop importante pour que les

particules de gros diamètre soient caractérisées de manière correcte. Pour le cas de la zircone, une tendance à la formation d'amas a été montrée lors d'investigations au microscope électronique d'échantillons de poudres enrobées. Pour ces trois échantillons, les grandes particules ont probablement sédimenté/flotté dans la cuve de dispersion avant analyse.

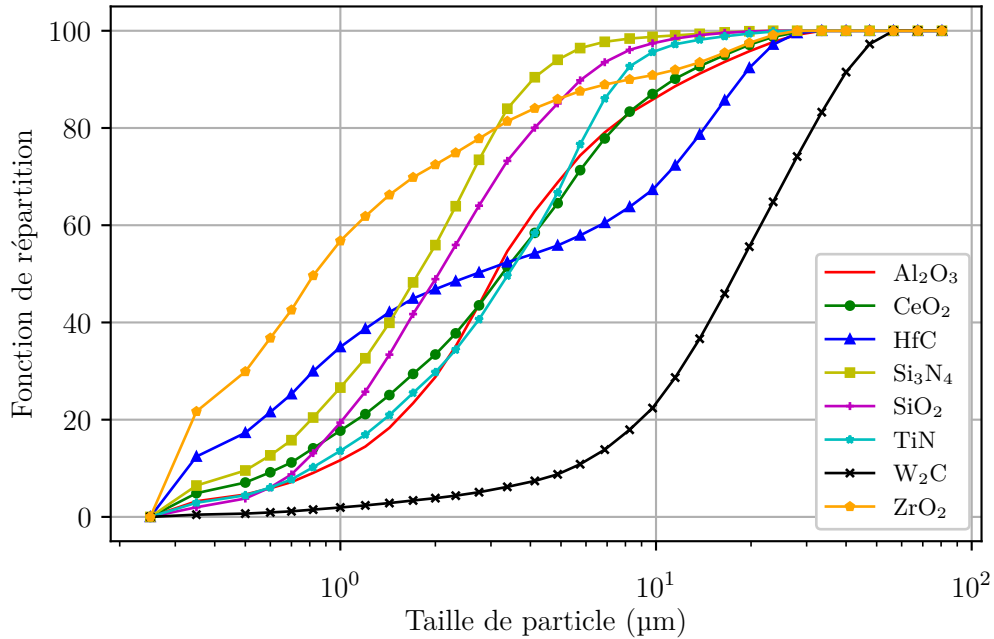


FIGURE A.3 – Fonctions de répartition des tailles de particules contenues dans les différents inoculants exogènes

La conversion des données de la figure A.3 est possible en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. La densité volumique de particules de la classe  $i$ ,  $N_{vi}$  peut être calculée comme :

$$N_{vi} = \frac{P_i / \sum_i P_i}{4\pi * r_i^3 / 3} \quad (\text{A.1})$$

avec :

- $P_i$ , probabilité de la classe  $i$  de taille de particule.  $P_i$  est obtenue en passant à la densité de probabilité, c'est-à-dire en dérivant les courbes de la figure A.3. Les probabilités sont normalisées pour retrouver le pourcentage de particules de chaque classe dans l'échantillon total.
- $r_i$ , le rayon de particule dans la classe de taille  $i$

Le résultat pour l'ensemble des classes de taille est représenté dans la figure A.4.

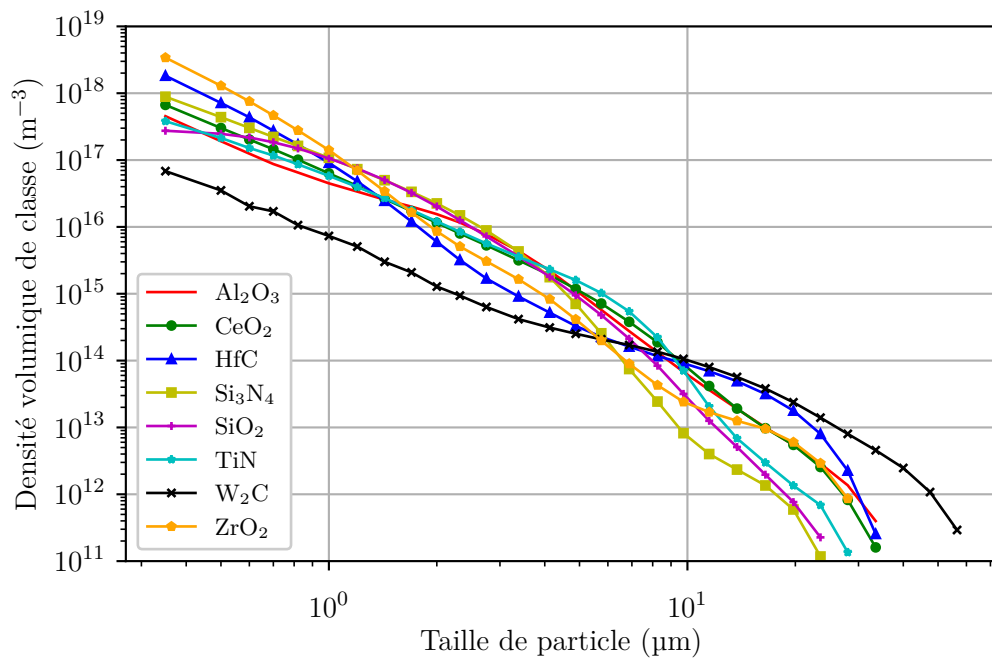


FIGURE A.4 – Densités volumiques de classe des inoculants exogènes calculées à partir de A.3



# Annexe B : Outils thermodynamiques utiles pour l'inoculation

## Sommaire

---

<b>B.1</b>	<b>Revue bibliographique des paramètres thermodynamiques utiles . .</b>	<b>158</b>
B.1.1	Quelques mots sur les états de référence . . . . .	158
B.1.2	Enthalpies libres de réaction . . . . .	158
B.1.3	Paramètres d'interaction du premier ordre . . . . .	159
<b>B.2</b>	<b>Solution diluée non idéale . . . . .</b>	<b>159</b>
B.2.1	Description du modèle de précipitation . . . . .	159
B.2.2	Solution diluée non idéale hors équilibre . . . . .	161
B.2.3	Retour à l'équilibre d'une solution diluée non idéale . . . . .	161
B.2.4	Application au cas de l'inoculation endogène au cérium . . . . .	162
<b>B.3</b>	<b>Bilan . . . . .</b>	<b>166</b>

---

Les outils thermodynamiques permettant l'étude de l'inoculation seront décrits ci-après en allant du modèle le plus simple, la solution infiniment diluée, à un modèle plus complexe de solution diluée.

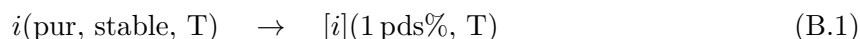
## B.1 Revue bibliographique des paramètres thermodynamiques utiles

Avant tout calcul thermodynamique, il convient de rassembler les données utiles. Pour les calculs du présent rapport, les données requises sont les énergies de précipitation et les paramètres d'interactions du premier ordre. Elles sont relativement difficiles à trouver et sont généralement disponibles à 1600 °C avec un domaine de validité parfois restreint.

### B.1.1 Quelques mots sur les états de référence

La valeur numérique de l'enthalpie libre standard de réaction est liée au choix des états de référence. Ces états de référence sont posés comme : pour les solides, le solide pur ou stœchiométrique, et, pour toutes les autres espèces, l'état dissous dans le fer pur à 1 pds%. Sauf indication contraire, dans la suite du propos, la teneur en oxygène et en soufre sera respectivement 0,0008 et 0,008 pds%.

Les énergies libres standards de formation à partir de ces états de référence ne sont pas toujours disponibles dans la littérature. En effet, elles sont parfois données pour la précipitation du solide à partir des éléments purs sous leur forme stable (si la forme stable est gazeuse, la pression est fixée à 1 atm). Pour convertir les données, il faut connaître les énergies libres des réactions de dissolutions suivantes pour les éléments chimiques impliqués dans la formation du solide :



Ces paramètres non renseignés ici sont compilés dans [Rist *et al.*, 2016].

### B.1.2 Enthalpies libres de réaction

Les valeurs de la littérature sont données dans le tableau B.2. Celles calculées à partir de [Rist *et al.*, 2016] ont nécessité un changement d'état de référence. À noter que la démarche nécessite souvent de faire l'hypothèse de solution régulière. Comme pour une solution idéale, les atomes d'une solution régulière sont mélangés aléatoirement. La différence est que ces atomes possèdent des énergies d'interactions différentes entre eux. Ainsi, l'entropie de mélange conserve la même valeur que pour la solution idéale, mais, un terme d'excès doit être ajouté à l'enthalpie de mélange, [Atkins *et al.*, 2006].

### B.1.3 Paramètres d'interaction du premier ordre

Les paramètres d'interaction des systèmes d'intérêt sont présentés dans le tableau B.1. Toutes les valeurs inconnues sont supposées nulles dans les calculs.

L'évolution des paramètres d'interaction du premier ordre,  $e_i^j$ , avec la température est une question délicate. Peu d'études de la littérature fournissent des valeurs à plusieurs températures. En première approche, il avait été proposé par [Mendez Boveda, 2012] que :

$$\forall(i, j), \quad e_i^j(T) = \frac{1873 \cdot e_i^j(1873 \text{ K})}{T} \quad (\text{B.2})$$

avec :

- $T$ , température

Une comparaison entre l'hypothèse de [Mendez Boveda, 2012] et les valeurs expérimentales de [Chung *et al.*, 2008] montrent que la validité de l'équation B.2 est discutable. Pour le cas des éléments avec faibles interactions comme Ti/Nb et Nb/N, le comportement linéaire convient bien. Par contre, pour des éléments avec de fortes interactions comme Ti/N et N/Ti, l'équation B.2 n'est plus valable.

Comme aucune meilleure relation n'a pu être trouvée, il a été choisi pour la suite des calculs de se placer à la température où les paramètres d'interaction sont connus, i.e., 1600 °C.

## B.2 Solution diluée non idéale

L'hypothèse de solution idéale est insuffisante pour le cas des aciers. Autrement dit, les interactions atomiques ne sont pas négligeables et les termes de mélange sont non nuls. Pour le cas d'addition de ferroalliage, il convient donc de calculer les coefficients d'activité.

### B.2.1 Description du modèle de précipitation

Le cas du binaire permet de bien comprendre la définition du coefficient d'activité. Dans ce cas, il décrit uniquement la non-idéalité de la solution dans le cas du mélange solvant + soluté. Plus la concentration du soluté  $i$  – pds%i – est faible, plus la solution est proche de l'idéalité. Autrement dit, plus sa concentration dans le liquide augmente, plus le coefficient d'interaction,  $f_i$ , s'éloigne de l'unité. Cet éloignement est modélisé sous la forme d'une loi exponentielle du type :

$$\log(f_i) = e_i \cdot \text{pds}\%i \quad (\text{B.3})$$

avec :

- $e_i$ , coefficient d'interaction

Le cas d'un alliage multi-constitué est plus complexe. Ici, tous les solutés peuvent interagir entre eux. La loi exponentielle est donc modifiée de la manière suivante :

i	Al	Ce	O	S	Si	Cr	Mo	Mn	N	P	C
e(O,i)	-3,9	-0,57	-0,2	-0,133 <sup>a</sup>	-0,131	-0,04	-0,035	-0,03	0,057	0,07	X
e(Ce,i)	-2,6 <sup>b</sup>	0,0066 <sup>c</sup>	-3	-8,24 <sup>b</sup>	-0,10	X	X	0,13 <sup>d</sup>	X	X	-0,43 <sup>b</sup>
e(S,i)	-0,035	-1,88 <sup>b</sup>	-0,27	-0,028	0,063	-0,013	0,027	-0,026	0,029	X	0,11

Tableau B.1 – Paramètres d’interaction du premier ordre pour l’oxygène, la cérium et le soufre issus de a, [Cramb, 2003]; b, [Han *et al.*, 1985]; c, [Qiyong, 1986]; d, [Bi *et al.*, 2014]; reste : [Vahed et Kay, 1976, Wilson *et al.*, 1974]

Précipités	$\Delta G_r^0$ (J mol <sup>-1</sup> )	Source
<b>CeO<sub>2</sub></b>	$-854275 + 250,37T$	[Andersson <i>et al.</i> , 2011]
<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$-1429313 + 359,62T$	[Andersson <i>et al.</i> , 2011]
<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</b>	$-1353592 + 331,59T$	[Andersson <i>et al.</i> , 2011]
<b>CeS</b>	$-422783 + 120,58T$	[Andersson <i>et al.</i> , 2011]
<b>Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	$-1074584 + 328,25T$	[Andersson <i>et al.</i> , 2011]
<b>Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub></b>	$-1495441 + 439,19T$	[Andersson <i>et al.</i> , 2011]
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	$-779547 + 226T$	[Rist <i>et al.</i> , 2016]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$-1199068 + 392,93T$	[Cramb, 2003]
<b>MnS</b>	$-168196 + 93,2T$	[Rist <i>et al.</i> , 2016]
<b>TiN</b>	$-377913 + 148,83T$	[Cramb, 2003]
<b>WC</b>	$-96232 + 102T$	[Rist <i>et al.</i> , 2016]
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	$-211668 + 188T$	[Cramb, 2003]

Tableau B.2 – Enthalpies libres standards de formation à 1600 °C à partir des états 1 pds% dissous dans le fer pur liquide



$$\log(f_i) = e_i^i \cdot \text{pds}\%i + \sum_j e_i^j \cdot \text{pds}\%j \quad (\text{B.4})$$

avec :

$$- e_i^j = \frac{df_i}{d\text{pds}\%j}, \text{ coefficient d'interaction de } j \text{ sur } i \text{ (} i \text{ et } j \text{ étant dissous dans le fer liquide)}$$

Le coefficient d'interaction est donc la variable qui vient quantifier l'influence des interactions solutales sur l'écart à l'idéalité. Un signe négatif du coefficient d'interaction,  $e_i^j$ , implique une diminution du terme  $\log(f_i)$  lorsque la concentration en soluté  $j$  augmente. Dans ce cas, l'activité serait donc plus faible que pour le cas d'une solution idéale.

À noter que l'égalité B.4 fait implicitement l'hypothèse que les interactions du second ordre sont négligeables. Autrement dit, les termes de type de second ordre en composition sont supposés faibles devant ceux du premier ordre. Cette hypothèse est généralement vérifiée tant que le domaine de concentration envisagé permet de considérer une solution diluée, [Lupis et Elliott, 1966].

### B.2.2 Solution diluée non idéale hors équilibre

L'énergie de formation,  $\Delta G_r$ , d'une réaction de précipitation s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta G_r(T) = \Delta G_r^0(T) + RT \ln Q \quad (\text{B.5})$$

avec :

- $Q$ , constante de réaction
- $\Delta G_r^0$ , énergie de précipitation standard

Pour la précipitation de  $M_\alpha X_\beta$ , la relation B.5 devient :

$$\Delta G_r(T) = \Delta G_r^0(T) + RT \ln (\alpha f_M \text{pds}\%M \cdot \beta f_X \text{pds}\%X) \quad (\text{B.6})$$

Le seul calcul de  $\Delta G_r(T)$  pour plusieurs précipités est utile. Ainsi, la valeur maximale est atteinte pour le précipité possédant la plus grande force motrice de précipitation.

### B.2.3 Retour à l'équilibre d'une solution diluée non idéale

Pour un ajout de ferroalliage, il est intéressant de connaître l'état inclusionnaire final du système à une température donnée. Le temps de maintien à cette température est supposé suffisamment long pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

L'hypothèse principale est que le premier précipité à se former est celui possédant l'énergie de formation la plus négative. Cette précipitation se traduit par une faible variation de la composition du liquide. Cette faible variation correspond à une désaturation en espèces ayant précipités. Comme la composition a changé, il faut recalculer les enthalpies libres de formation. Le procédé est répété jusqu'à ce que les réactions de précipitation ne soient plus prédites. La fin du calcul se produit quand :

- Une des espèces chimiques impliquées dans la précipitation a été totalement consommée. Dans le cas présent, il s'agira par exemple du cérium, de l'oxygène ou du soufre.
- Toutes les enthalpies libres de précipitation sont nulles.

## B.2.4 Application au cas de l'inoculation endogène au cérium

L'addition d'un ferroalliage à des fins d'inoculation nécessite la vérification postérieure que l'ajout sera bien générateur d'inclusions. Si tel est le cas, il convient aussi de s'assurer que les inclusions formées sont bien les inclusions souhaitées.

### B.2.4.1 Cas de validation

Du fait, de la non-concordance de certaines énergies de précipitation, les diagrammes d'activité ( $\ln a_O, \ln a_S, \ln a_{Ce}$ ) tracés par certains auteurs ne sont pas identiques. Par exemple, deux diagrammes Fe - Ce - O - S différents sont reproduits en figure B.1.

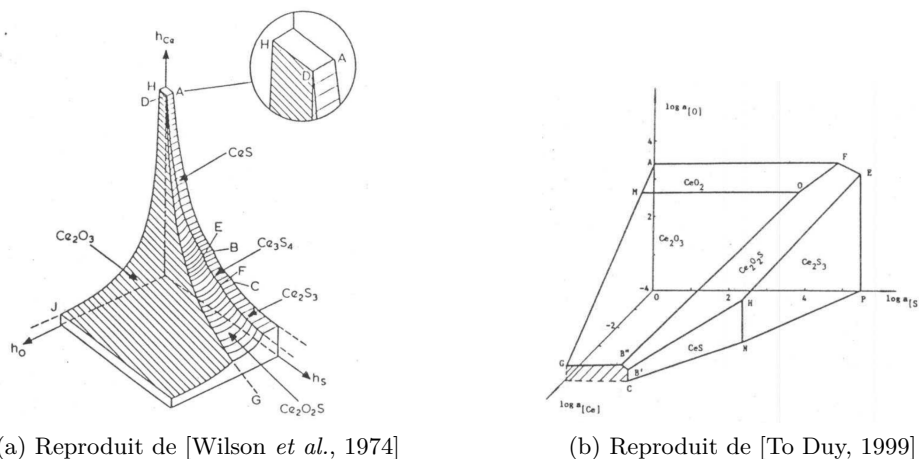


FIGURE B.1 – Diagrammes  $\ln(a_{Ce}) - \ln(a_O) - \ln(a_S)$  à 1600 °C issus de la littérature

Ces diagrammes d'activité peuvent permettre de valider les calculs effectués. Plutôt que d'utiliser une représentation en 3D comme [To Duy, 1999], la figure B.2 présente des coupes faites pour différentes concentrations en cérium. La zone appelée "Liquide" correspond en fait aux conditions pour lesquelles toutes les enthalpies libres de précipitation sont positives. Dans cette zone, la formation d'aucun précipité n'est prédite. À noter que la frontière entre la zone "Liquide" et les autres zones correspond directement aux surfaces tracées sur la figure B.1. Cette frontière peut être considérée comme l'équivalent de l'intersection de toutes les limites de solubilité dans l'espace des activités (et non des concentrations).

La solution calculée est proche de celle de [Wilson *et al.*, 1974]. Seule la frontière liquide/ $Ce_2S_3$  n'est pas reproduite. Il est possible que cette frontière n'apparaisse pas dans des conditions de concentrations réalistes. Autrement dit, la concentration en soufre est si importante que le modèle de solution diluée ne convient plus. Par ailleurs, [Wilson *et al.*, 1974] confirment bien que

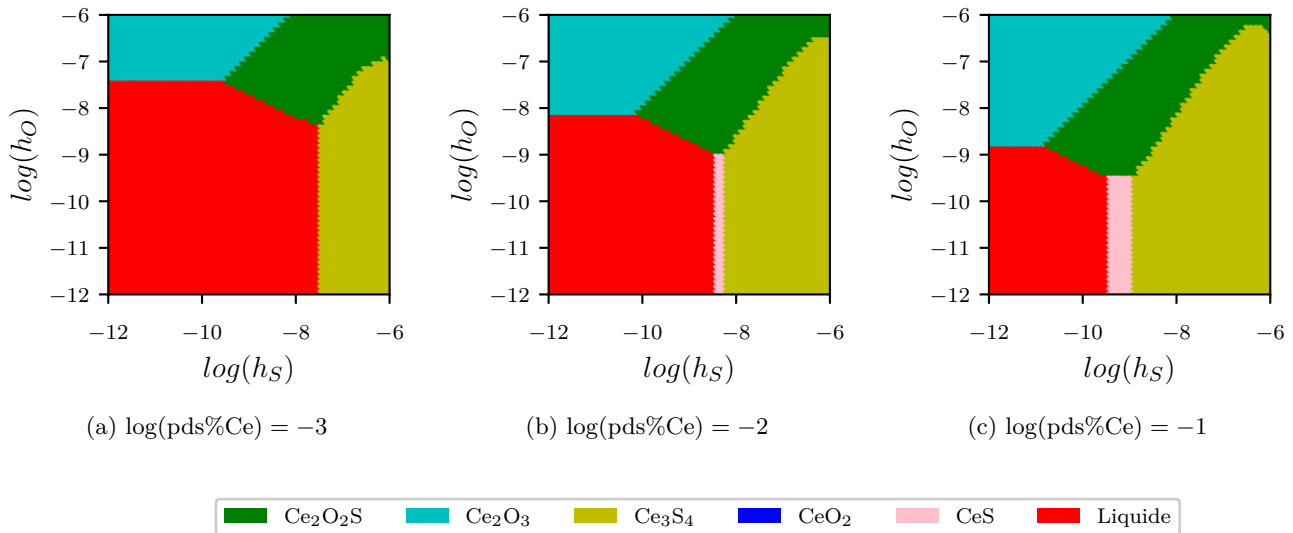


FIGURE B.2 – Diagrammes calculés  $\log(a_{\text{Ce}}) - \log(a_{\text{O}}) - \log(a_{\text{S}})$  à 1600 °C

$\text{Ce}_2\text{S}_3$  et  $\text{CeO}_2$  ne peuvent pas se former pour des teneurs en soufre et en oxygène usuellement rencontrées dans la fabrication de leur acier.

#### B.2.4.2 Prédiction de l'état final du système en fonction de la teneur en cérium ajoutée

Une des premières applications du modèle est de connaître la composition inclusionnaire (prédite par la thermodynamique) sur une plage de concentration en cérium. C'est ce qui a été fait sur la figure B.3.

En ce qui concerne l'état final du système, une augmentation de la quantité ajoutée de cérium pour favoriser la précipitation d'oxysulfures de cérium est une stratégie insuffisante. En effet, à partir d'un ajout de l'ordre de 0,04 pds%Ce, tout l'oxygène et le soufre dissous ont été consommés par les réactions de précipitation.

#### B.2.4.3 Influence du soufre et de l'oxygène initiaux

Ces prédictions restent uniquement valables dans le cas où le métal est dans des conditions bien précises en termes de concentrations en oxygène et en soufre. Pour aller plus loin, il faut étudier l'influence de ces paramètres. Les résultats sont donnés sur la figure B.4. Il s'agit d'un diagramme similaire à ceux de la figure B.2. L'espace utilisé est l'espace des concentrations, plus simple à appréhender que l'espace des activités. De plus, le résultat obtenu décrit le type de composition inclusionnaire finale qu'il est possible d'obtenir en fonction de la composition initiale (pds%O, pds%S). En plaçant le point (0,0008 pds%O, 0,008 pds%S), il est possible de retrouver les compositions inclusionnaires finales de la figure B.3.

Les implications directes de ces diagrammes sont que :

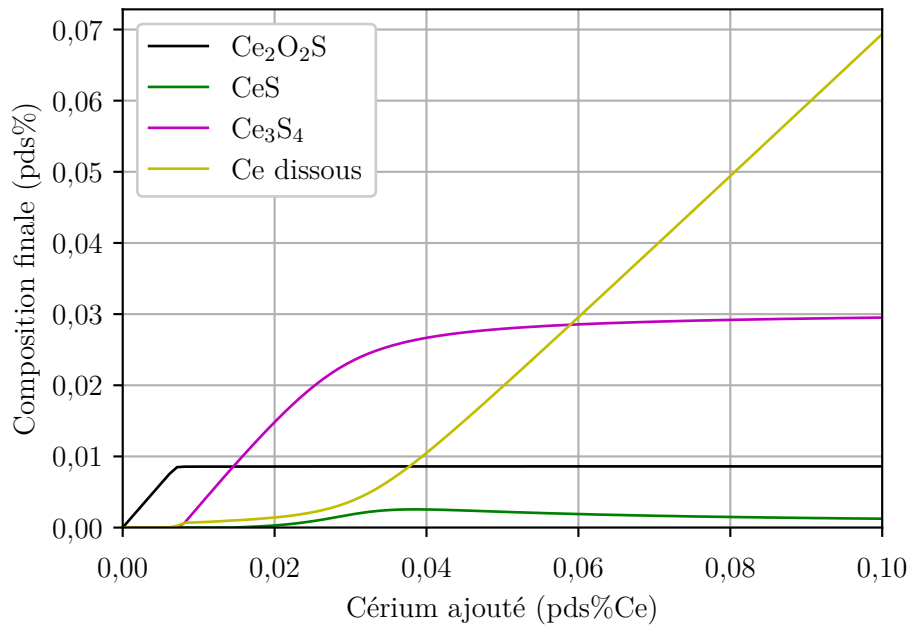


FIGURE B.3 – Évolution de l'état inclusionnaire final en fonction de la quantité ajoutée de cérium dans une nuance 42CrMo4 (0,0008 pds%O et 0,008 pds%S) à 1600 °C

- Pour précipiter, il faut s'assurer que les concentrations en oxygène et soufre soient suffisantes pour se placer en dehors de la zone jaune.
- Si la formation d'oxysulfures de cérium est souhaitée, une condition nécessaire est que la concentration en soufre du métal liquide soit supérieure à la concentration en oxygène. Une certaine teneur en soufre ne doit pas être dépassée pour éviter la précipitation de sulfures.
- La précipitation d'oxysulfures seulement devient malaisée pour des hautes teneurs en cérium. À 0,1 pds%Ce ajouté, la zone cyan est très restreinte et ne paraît atteignable qu'après des désoxydations et désulfurations soigneuses. De manière générale, les zones monophasiques sont plus aisées à atteindre à des faibles teneurs en cérium.

#### B.2.4.4 Comparaison du modèle avec Thermo-Calc

La base de données TCFE9 sortit récemment (23 Juillet 2017) inclut l'élément Ce avec 19 systèmes binaires Ce-X (X=Al, B, C, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, O, S, Si, V, Y, Zn, Zr).

Un exemple de calcul pour la nuance 42CrMo4 est présenté sur la figure B.5. Les conditions imposées sont les mêmes que pour la figure B.3 sauf pour la teneur en silicium. Cette dernière a été fixée nulle pour permettre la réussite du calcul. La raison de cette défaillance reste à expliquer.

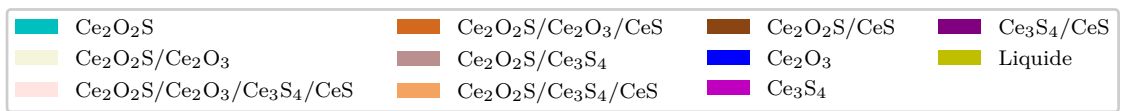
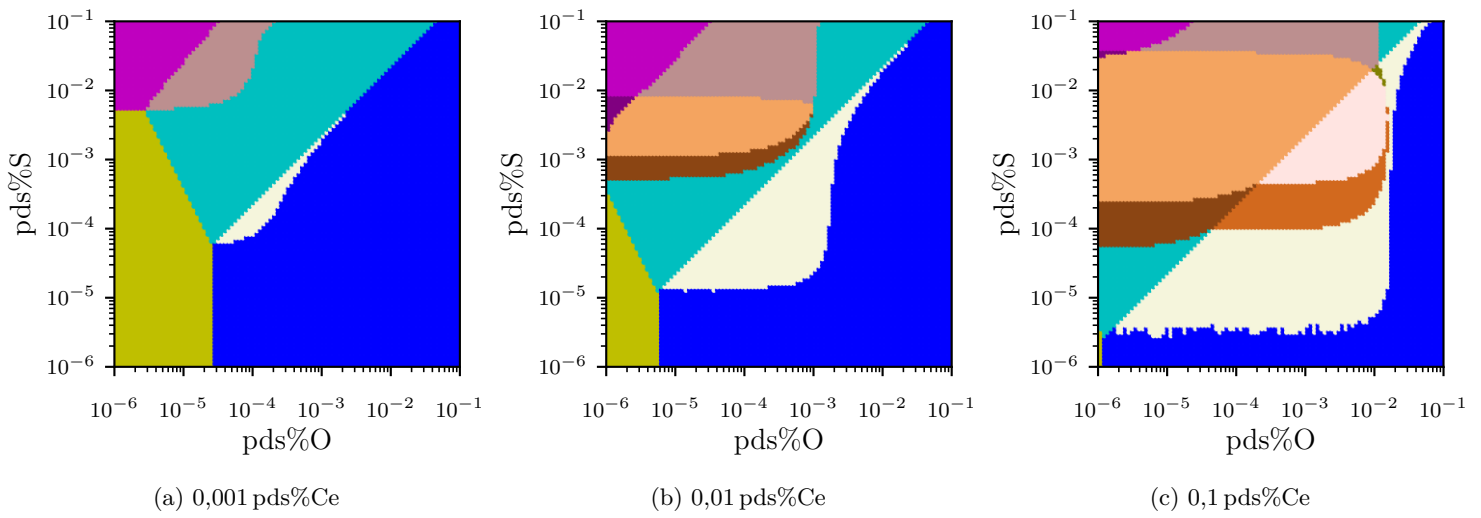


FIGURE B.4 – État final d'un acier 42CrMo4 en fonction de la composition en O et en S

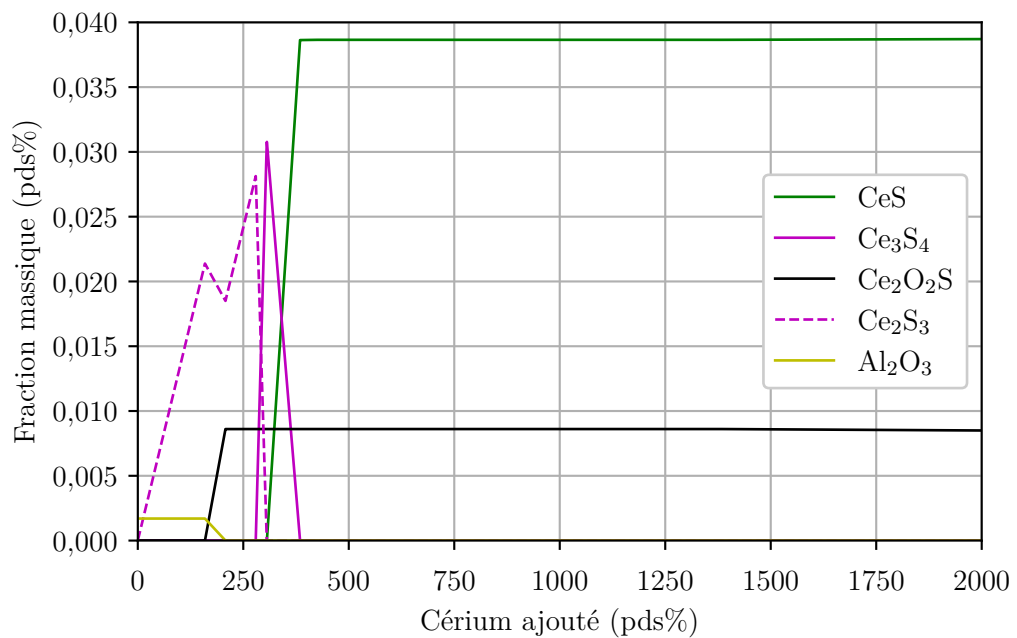


FIGURE B.5 – État inclusionnaire final d'un acier 42CrMo4 prédit par Thermo-Calc dans les conditions de la figure B.3

L'état inclusionnaire final du système est très différent de celui prédit par le modèle développé et présenté sur la figure B.3. La raison probable des différences réside dans le choix des données utilisées dans le modèle de précipitation :  $\Delta G_r^0$  et  $e_i^j$ .

Le recours à Thermo-Calc dans le présent manuscrit s'est fait sur la base de la meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux pour la nuance 42CrMo4 (voir le Chapitre 4).

### B.3 Bilan

Au cours de cette étude thermodynamique, des outils prédictifs sur les issues de l'inoculation ont été décrits. Les principaux résultats sont :

- La limite principale des calculs de cette partie est que le domaine de composition étudié doit permettre de rester dans le domaine respectif des solutions infiniment diluées ou diluées.
- Un modèle de précipitation de cérium a été développé. Il permet d'obtenir les teneurs en inclusions pour un acier de composition quelconque.
- Les calculs du modèle de prédiction donnent des résultats très différents d'un calcul Thermo-Calc. Au vu des résultats expérimentaux obtenus, le choix du modèle Thermo-Calc a été fait. Une étude plus poussée est nécessaire pour comprendre les raisons des différences observées.

# Annexe C : Code FIJI pour les mesures sur les structures équiaxes

## Sommaire

---

C.1	Mesure de la taille de grains équiaxes . . . . .	168
C.2	Mesure d'espacements interdendritiques . . . . .	170

---

## C.1 Mesure de la taille de grains équiaxes

La macro présentée ci-dessous nécessite l'utilisation de la macro *ROI Color Coder* développée par [Ferreira *et al.*, 2018]. Les deux macro doivent être placées dans le dossier `./macros/autorun` de FIJI. La macro peut être lancée en pressant le chiffre 1 du pavé numérique. Ce code nécessite qu'une image soit ouverte et que les contours des grains soient déjà ajoutés au gestionnaire de zones d'intérêt (*ROI Manager*) en tant que ROI (*Region of Interest*).

```
1 macro "Manual Grain Size [n1]" {
2   // Initialisation ROI
3   nROIs = roiManager("count");
4   array_ROI = newArray("0");
5   for (i=1;i<nROIs;i++){
6     array_ROI = Array.concat(array_ROI,i);
7   }
8   roiManager("select", array_ROI);
9   roiManager("Set Color", "yellow");
10  roiManager("Set Line Width", 10);
11  roiManager("Show None");
12  // Initialisation image
13  imTitle = getTitle();
14  imID = getImageID()
15  dir = getDirectory("image");
16  dotIndex = indexOf(imTitle, ".");
17  name = substring(imTitle, 0, dotIndex);
18  // Initialisation mesure
19  run("Set Measurements...", "area mean centroid center perimeter
20  bounding fit shape feret's area_fraction stack scientific
21  redirect=None decimal=3");
22  // Initialisation dossier
23  new_dir = dir + File.separator + name + "_Grain_Size";
24  File.makeDirectory(new_dir);
25  new_dir_Grains = new_dir + File.separator + "0_Individual_Grains"
26  File.makeDirectory(new_dir_Grains);
27  // Début
28  selectWindow(imTitle);
29  run("8-bit");
30  roiManager("Show None");
31  // Sélection ROI par ROI + Mesure
32  for (i=0; i<nROIs; i++) {
33    // Sélection
34    selectWindow(imTitle);
35    roiManager("Deselect");
36    roiManager("Select", i);
37    run("Interpolate", "interval=1");
38    roiManager("Set Line Width", 0);
39    // Mesure
40    run("Measure");
41    setResult("Number", i, i);
42    // Sauvegarde du grain
```



```

43     run("Duplicate...", "title=Test.jpg");
44     run("Flatten");
45     saveAs("JPG", new_dir_Grains+File.separator+i);
46     temp_string = "" + i + ".jpg";
47     // Fermetures
48     while (isOpen("Test.jpg")) {
49     selectWindow("Test.jpg");
50     run("Close");
51     }
52     while (isOpen(temp_string)) {
53     selectWindow(temp_string);
54     run("Close");
55     }
56 }
57 updateResults();
58 // Coloration de tous les grains
59 run("ROI Color Coder", "measurement=Number lut=Glasbey width=-1 opacity=30");
60 while (isOpen("Number Ramp")) {
61     selectWindow("Number Ramp");
62     run("Close");
63 }
64 // Sauvegarde du résultat
65 saveAs("Results", new_dir+File.separator+"Grain_Characteristics.csv");
66 roiManager("Deselect");
67 roiManager("save", new_dir+File.separator+"ROI.zip")
68 // Fermeture des mesures
69 while (isOpen("Results")) {
70     selectWindow("Results");
71     run("Close");
72 }
73 // Sauvegarde de l'image colorée
74 nROIs = roiManager("count");
75 array_ROI = newArray("0");
76 for (i=1;i<nROIs;i++){
77     array_ROI = Array.concat(array_ROI,i);
78 }
79 selectWindow(imTitle);
80 roiManager("select", array_ROI);
81 roiManager("Show All without labels");
82 run("Flatten");
83 saveAs("JPG", new_dir+File.separator+"Flatten");
84 close();
85 // Passage l'image suivante
86 roiManager("select", array_ROI);
87 roiManager("Deselect");
88 roiManager("Delete");
89 run("Open Next");
90 }

```

## C.2 Mesure d'espacements interdendritiques

La macro peut être lancée en pressant le chiffre 2 du pavé numérique. Cette macro nécessite que des lignes soient déjà ajoutées dans le *ROI Manager*. Les lignes doivent être positionnées parallèlement ou perpendiculairement aux bras secondaires selon le type de mesure désirée (PDAS ou SDAS).

```
1 macro "DAS [n2]"{
2   // Initialisation image
3   imTitle = getTitle();
4   imID = getImageID();
5   dir = getDirectory("image");
6   dotIndex = indexOf(imTitle, ".");
7   name = substring(imTitle, 0, dotIndex);
8   selectWindow(imTitle);
9   run("8-bit");
10  // Initialisation ROI
11  nROIs = roiManager("count");
12  array_ROI = newArray("0");
13   roiManager("Show None");
14  // Fonction pour les couleurs
15  function pad(n) {
16   n= toString(n); if (lengthOf(n)==1) n= "0"+n; return n;
17  }
18  function loadLutColors(lut) {
19   run(lut);
20   getLut(reds, greens, blues);
21   hexColors= newArray(256);
22   for (i=0; i<256; i++) {
23    r= toHex(reds[i]); g= toHex(greens[i]); b= toHex(blues[i]);
24    hexColors[i]= ""+ pad(r) +""+ pad(g) +""+ pad(b);
25   }
26   return hexColors;
27  }
28  roiColors = loadLutColors("Glasbey");
29  for (i=0; i<nROIs; i++) {
30   roiManager("select", i);
31   roiManager("Set Line Width", 07);
32   roiManager("Set Color", "yellow");
33  }
34  // Initialisation avant mesure
35  run("Grays");
36   DAS = newArray(nROIs);
37   run("Set Measurements...", "scientific redirect=None decimal=3");
38   // Sélection ROI par ROI + Mesure
39  for (i=0; i<nROIs; i++) {
40   // Sélection
41   roiManager("select", i);
42   roiManager("Measure");
43   Longueur = getResult("Length", 0);
44   run("Clear Results");
45   run("Flatten");
```

```

46 // Mesure par nuage de points
47 setTool("multipoint");
48 waitForUser( "Ligne "+(i+1)+"/"+nROIs,"Click on features");
49 run("Properties... ", "name=Points-"+i+" position=none stroke=yellow
    point=Dot size=[Extra Large]");
50 roiManager("Add");
51 // Calcul DAS
52 roiManager("select", nROIs+i);
53 roiManager("Measure");
54 N=getValue("results.count");
55 DAS[i]=Longueur/N;
56 // Fermeture
57 run("Clear Results");
58 imTitle_temp = getTitle();
59 selectWindow(imTitle_temp);
60 close();
61 }
62 // Coloration
63 for(i=0; i<nROIs; i++) {
64 roiManager("select", nROIs+i);
65 roiManager("Set Color", roiColors[i]);
66 roiManager("select", i);
67 roiManager("Set Color", roiColors[i]);
68 a = getInfo("roi.name");
69 }
70 // Sauvegarde image
71 roiManager("save", dir+name+"_ROI.zip");
72 roiManager("Select", Array.getSequence(nROIs));
73 roiManager("Show All without labels");
74 run("Flatten");
75 saveAs("Jpeg", dir+name+"_Modified.jpg");
76 selectWindow(name+"_Modified.jpg");
77 run("Close");
78 roiManager("reset");
79 run("Open Next");
80 run("Open Next");
81 // Sauvegarde texte
82 for (i=0; i<nROIs; i++){
83 setResult("DAS", i, DAS[i]);
84 }
85 saveAs("Results", dir+name+"_DAS.csv");
86 // Fermeture
87 setTool("line");
88 run("Clear Results");
89 roiManager("select", Array.getSequence(2*nROIs));
90 roiManager("Deselect");
91 roiManager("Delete");
92 }

```



# Annexe D : Inoculation de la nuance 100Cr6

## Sommaire

---

<b>D.1</b>	<b>Moyen d'élaboration</b>	<b>174</b>
<b>D.2</b>	<b>Inoculation par ferroalliage de cérium</b>	<b>174</b>
D.2.1	Inoculation de sole froide	174
D.2.2	Lingots prélevés en four VIM	176
D.2.3	Lingots coulés en four VIM	176
<b>D.3</b>	<b>Inoculation par ajouts de poudre</b>	<b>178</b>
<b>D.4</b>	<b>Bilan</b>	<b>180</b>

---

La nuance 100Cr6 est une nuance bien connue de l'Institut Jean Lamour, e.g. [Mazet, 1995, Wintz *et al.*, 1998]. Pour cette raison, une série préliminaire d'essais d'inoculation a été menée sur cette nuance avec des ajouts de ferroalliage. Plusieurs échelles de lingots ont été coulées pour étudier les effets d'échelle.

## D.1 Moyen d'élaboration

Les moyens d'élaboration utilisés sont :

- Creuset froid décrit dans le Chapitre 2
- Four VIM décrit dans le Chapitre 2

Pour les lingots en creuset froid, le procédé est similaire en tout point aux lingots décrits dans le Chapitre 2. Par contre, pour les lingots élaborés en four VIM, les types de lingots coulés sont :

- Des lingotins de 100 g prélevés directement dans le creuset de fusion VIM à partir d'un système de prélèvement en alumine. Ces lingotins sont sortis du four au moyen d'un sas et refroidis à l'air libre.
- Des lingots de 20 kg coulés dans la lingotière décrite en page 47 après avoir retiré la paroi isolante ajoutée à l'intérieur. De plus, la hauteur du socle en fer (partie en contact avec le pied du lingot) est plus petite de 2 cm. Des plaques en fer ont été ajoutées dans le fond de la lingotière pour un souci d'étanchéité.

L'ensemble des lingots présenté dans cette Annexe a été inoculé avec le ferroalliage de cérium décrit dans l'Annexe A.

## D.2 Inoculation par ferroalliage de cérium

### D.2.1 Inoculation de sole froide

Trois lingots inoculés ont été coulés avec les ajouts de cérium suivants : 0 pds%Ce ; 0,1 pds%Ce et 0,24 pds%Ce. Les macrographies sont données en figure D.1.

Trois observations principales peuvent être faites :

- Il y a un grossissement généralisé de la taille de grains, que ce soit la taille de grains équiaxes ou la taille de grains colonnaires.
- La zone équiaxe est rétrécie par l'ajout de cérium.
- La retassure est visiblement plus grande.

Les mesures de tailles de grains – faites sur les grains équiaxes et sur les grains colonnaires de manière indifférente – sont tracées dans la figure D.2.

Elles confirment les tendances observées de manière visuelle sur les macrographies. Les deux lingots inoculés présentent des distributions et des tailles de grains similaires.

Les indicateurs de forme et de morphologie des grains sont donnés dans la figure D.3. La diminution conjointe des deux indicateurs vont dans le sens de la diminution de la zone équiaxe. Il y a plus de grains colonnaires dans les échantillons inoculés. Ces grains colonnaires sont plus allongés et ont donc un facteur d'allongement plus faible. Ils ont aussi une fraction interne plus faible car ils sont très dendritiques et possèdent de nombreux bras secondaires.

Enfin, les propriétés des inclusions (quantifiées par MeTiS) pour les différents échantillons sont représentées dans le tableau D.1.

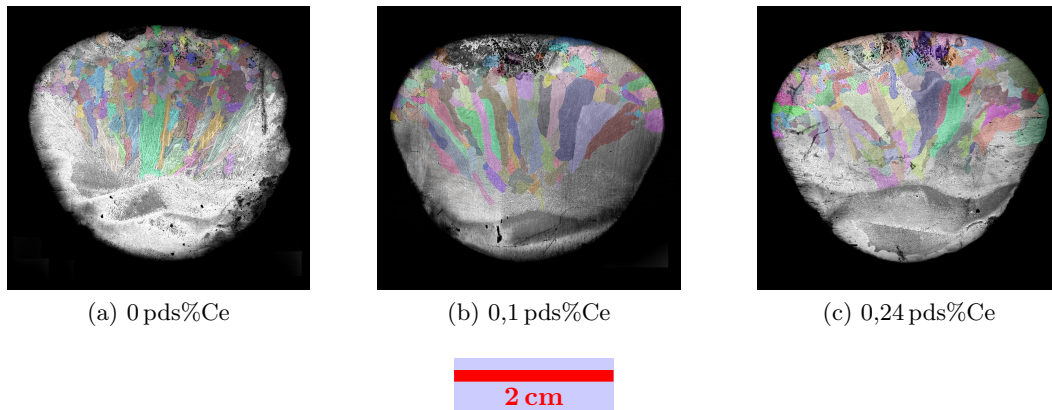


FIGURE D.1 – Macrographies des lingots 100Cr6 inoculés en sole froide au cérium

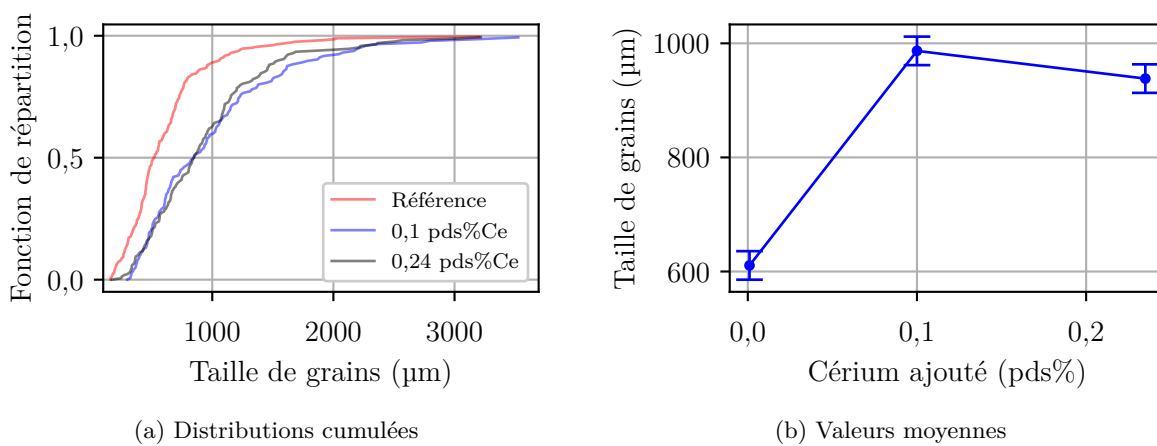


FIGURE D.2 – Évolution de la taille de grains de la nuance 100Cr6 avec la teneur en cérium

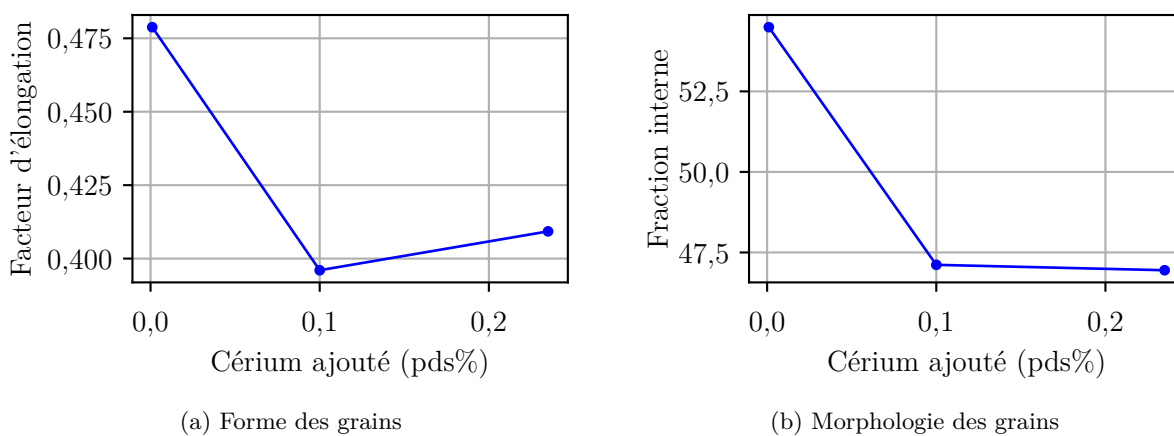


FIGURE D.3 – Évolution de la forme et de la morphologie des grains de la nuance 100Cr6 inoculée au cérium en sole froide

pds%Ce	Fractions massiques	$\langle d \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_v$ ( $\text{m}^{-3}$ )
0	0,15 pds%MnS	1,9	$7,6 \times 10^{13}$
0,08	0,009 pds%Ce <sub>2</sub> As 0,34 pds%CeAs	+ 2	$2,8 \times 10^{13}$
0,24	0,022 pds%CeAs	1,9	$1,5 \times 10^{13}$

Tableau D.1 – Caractéristiques inclusionnaires des 100Cr6 inoculés Ce en sole froide

La taille moyenne des inclusions est très peu influencée par l'ajout de cérium. Par contre, la composition change beaucoup et les sulfures de manganèse sont absents des échantillons inoculés. Ils sont remplacés par des arséniures de cérium simples ou doubles. À noter que le dernier échantillon est très propre et possède une fraction massique très faible.

### D.2.2 Lingots prélevés en four VIM

Les macrographies des prélèvements après mesure manuelle de taille de grains sont données en figure D.4. Ces lingots correspondent à cinq ajouts différents en cérium : 0 ; 0,04 ; 0,08 ; 0,12 et 0,16 pds%Ce.

Les observations faites précédemment pour les boutons de sole froide peuvent être reconduites dans leur ensemble. Les étendues de la zone colonnaire et de la retassure augmentent avec la teneur en cérium ajoutée. La taille de grains semble, elle-aussi, croître avec l'ajout de cérium.

La synthèse des mesures faites sur ces lingots est donnée en figure D.5. Les mesures confirment une augmentation graduelle de la taille de grains. Une légère diminution se produit pour l'ajout de 0,08 pds%Ce qui peut être attribuée à la réduction drastique de la zone équiaxe pour cet échantillon. Sur les échantillons suivants, la zone équiaxe est plus grande et les grains équiaxes de l'échantillon 0,16 pds%Ce sont plus gros que ceux de l'échantillon 0,16 pds%Ce.

Concernant les facteurs d'allongement, les diminutions après les deux premiers ajouts peuvent être attribuées à l'augmentation de la zone colonnaire. Par contre, le grossissement des grains colonnaires observé sur les derniers échantillons se produit majoritairement le long des axes secondaires. Ainsi, la largeur de ces grains est plus grande et le facteur d'allongement augmente.

### D.2.3 Lingots coulés en four VIM

Les macrographies de l'ensemble des lingots sont données en figure D.6. Le pied des lingots D.6a et D.6e (0 et 0,16 pds%Ce) a malheureusement été coupé. Pour les autres lingots, la bande gris foncée - noire correspond à une des plaques en fer disposée en fond de lingotière qui s'est soudé au pied de lingot. À cause de la découpe de deux lingot, il est difficile de commenter la forme de la transition colonnaire équiaxe. Il en va de même pour les différentes zones caractéristiques de ces lingots.

L'ensemble des macrographies possèdent un ou plusieurs disques blancs. Ces derniers sont dus aux supports de positionnement des plaques dans le bain d'attaque.

Le lingot 0,16 pds%Ce a été obtenu dans des conditions différentes des autres lingots. En effet, le niveau 0,16 pds%Ce a été obtenu par coulée du liquide inoculé pour réaliser les prélèvements de la partie D.2.2. Comme la séquence ajout de cérium/réalisation d'un prélèvements est longue, le temps de maintien entre le premier ajout de cérium et la coulée du lingot de 20 kg est long. De plus, le métal est



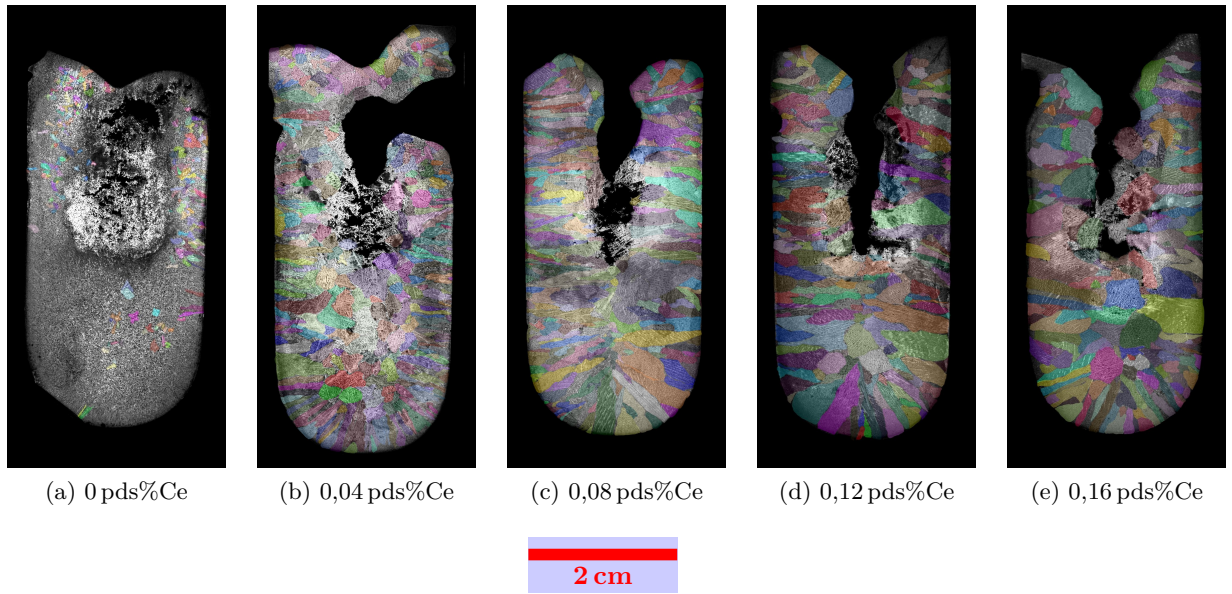


FIGURE D.4 – Macrographies des lingots 100Cr6 inoculés au cérium prélevés en creuset VIM

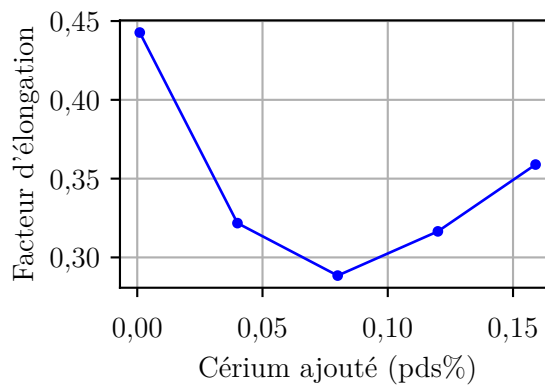
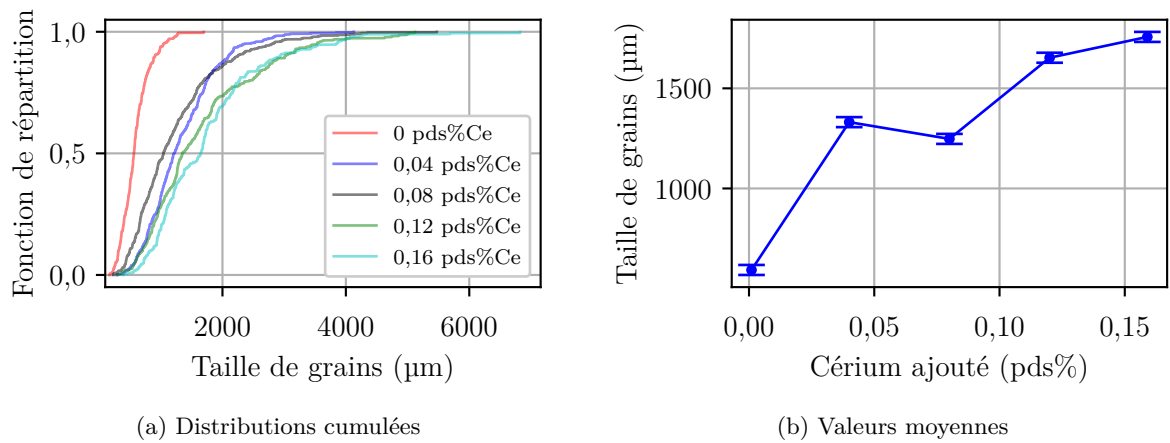


FIGURE D.5 – Synthèse des mesures effectuées sur les prélèvements 100Cr6 inoculés Ce

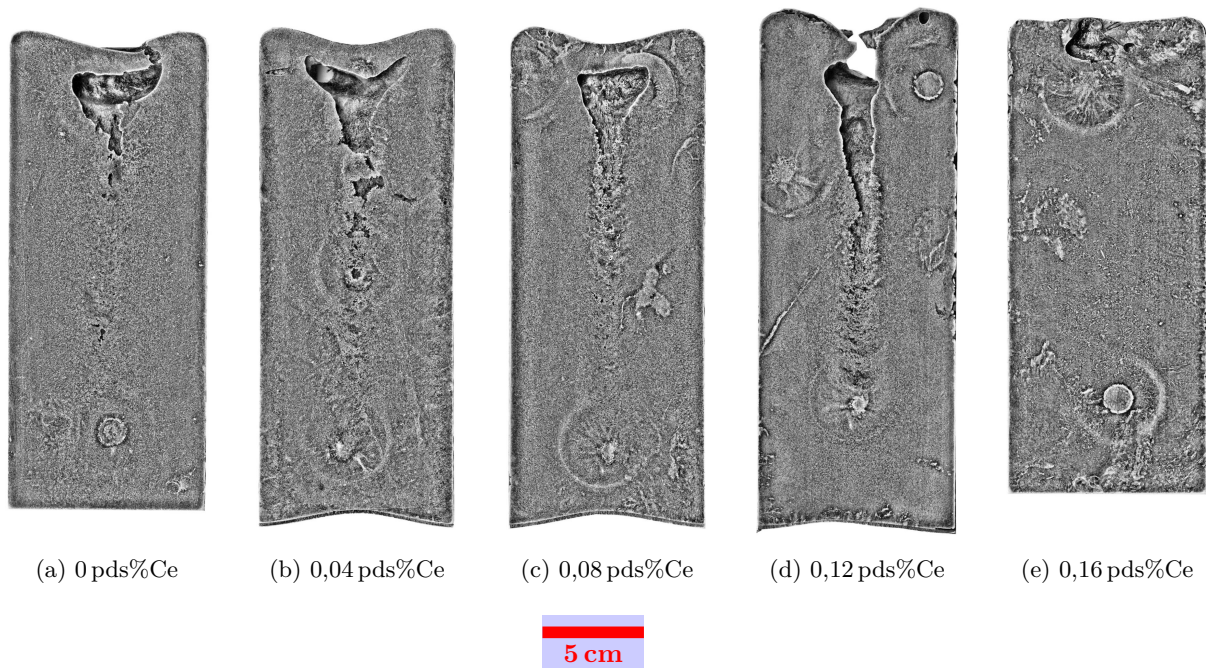


FIGURE D.6 – Macrographies des lingots 100Cr6 VIM de 20 kg inoculés cérium

contaminé par la plongée du creuset de prélèvement en alumine dans le métal liquide. Cela pourrait en partie expliquer la taille de grains très différente pour ce lingot.

Le dernier lingot mis à part, il peut être vu que l'ajout de cérium change la forme de la retassure. La retassure se creuse progressivement avec des teneurs en cérium croissantes. De plus, le lingot 0,2 pds%Ce possède même une retassure débouchante, i.e. le haut du lingot n'est plus fermé.

Les micrographies des pieds de lingots sont données en figure D.7. Pour la taille des structures équiaxes, une mesure a été faite sur chacune de ces images. Le résultat est présenté sur la figure D.8. L'échantillon 0,16 pds%Ce a été volontairement retiré des figures D.8c et D.8d pour permettre de voir les tendances sur les premières additions.

Pour les lingots produits dans la même gamme de conditions, la référence et le premier ajout (0,04 pds%Ce) sont semblables en termes de taille de grains. Par contre, les ajouts plus forts possèdent des tailles de grains nettement plus importantes. Une réserve reste néanmoins à faire quant à la mesure pour le lingot référence. La position de la mesure n'est pas strictement connue à cause de la découpe de plusieurs centimètres de lingot en pied.

### D.3 Inoculation par ajouts de poudre

Pour les essais d'ajouts de poudre, seules les caractérisations structurales (taille de grains, fraction interne et longueur interceptée) ont été menées. Les résultats sont donnés dans les figures D.9 et D.10. Les images utilisées pour les mesures sont données dans l'Annexe E.

Comme pour le cas des additions de poudre en sole froide dans la nuance 42CrMo4, plus le misfit poudre/austénite est petit, plus la taille de grains est affinée. Les meilleurs candidats sont  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . L'addition de  $\text{W}_2\text{C}$  a provoqué une croissance de la taille de grains qui demeure inexpliquée.

Au niveau morphologique, l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus dendritique, tandis que,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$

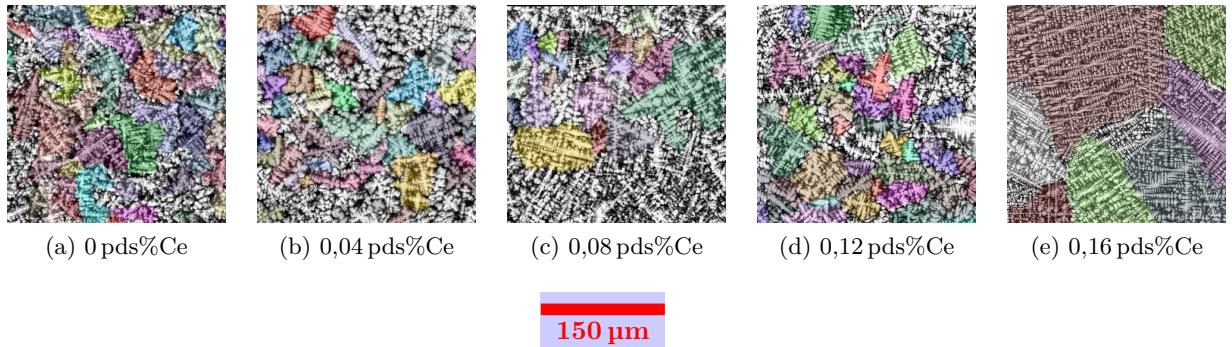
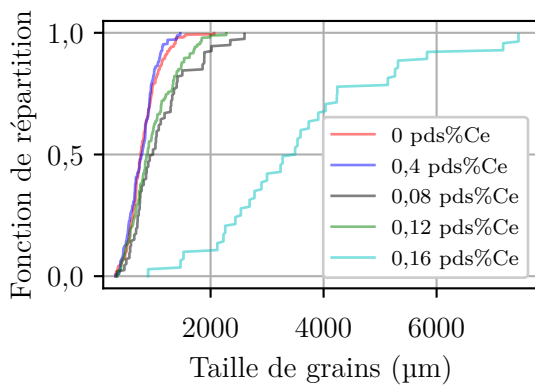
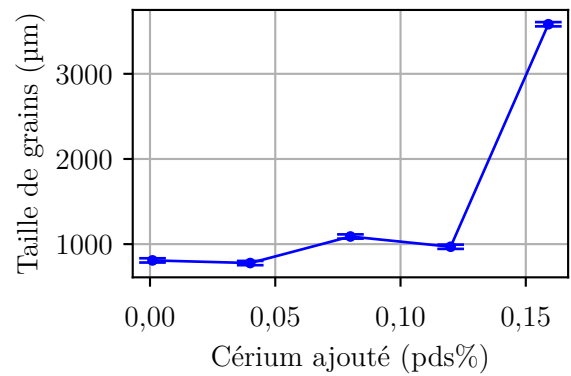


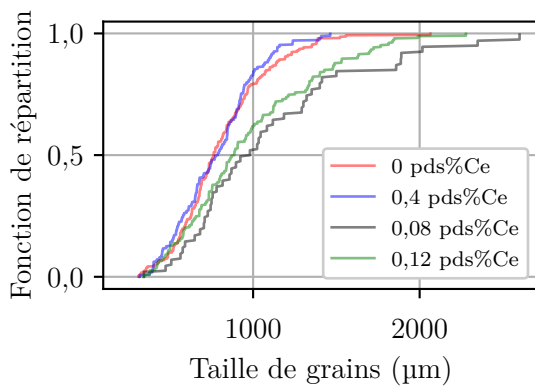
FIGURE D.7 – Micrographies des lingots 100Cr6 inoculés au cérium coulés en VIM



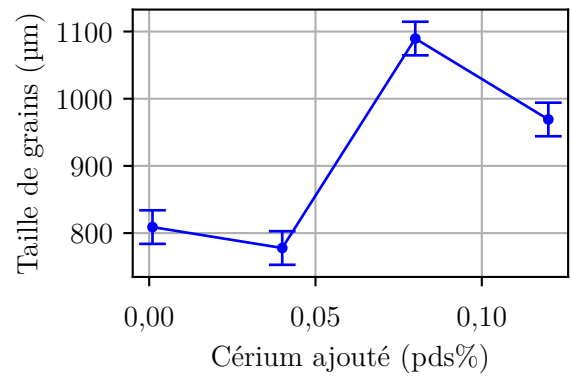
(a) Distributions cumulées



(b) Valeurs moyennes



(c) Figure D.8a sans l'échantillon 0,16 pds%Ce



(d) Figure D.8b sans l'échantillon 0,16 pds%Ce

FIGURE D.8 – Synthèse des mesures effectuées sur les lingots de 20 kg 100Cr6 inoculés Ce

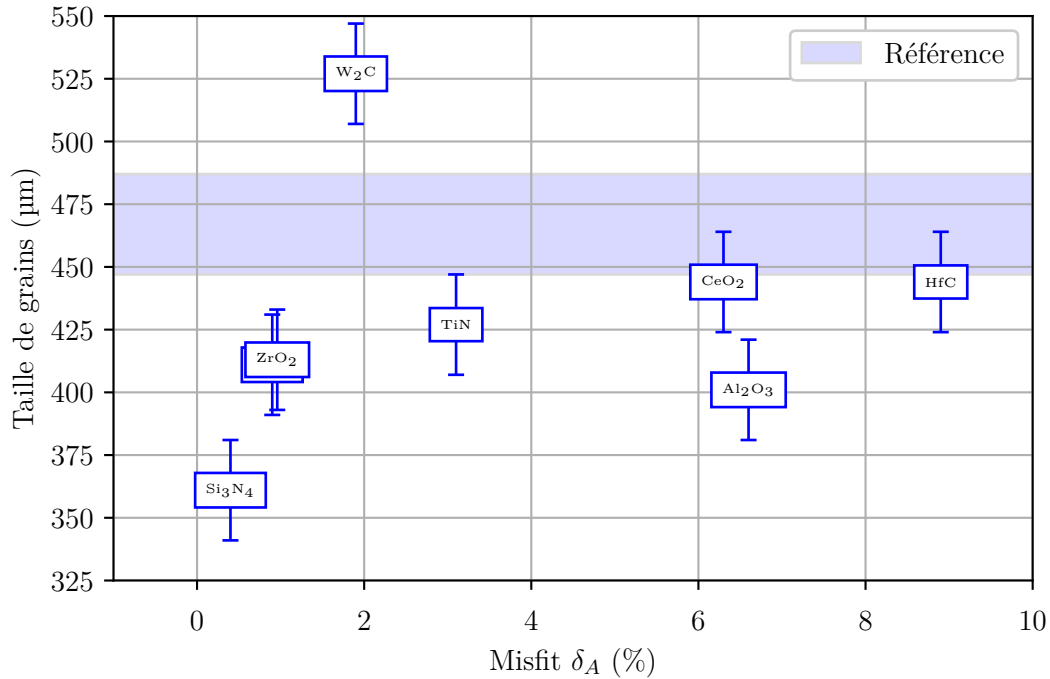


FIGURE D.9 – Influence du misfit de la poudre ajoutée sur la taille de grains

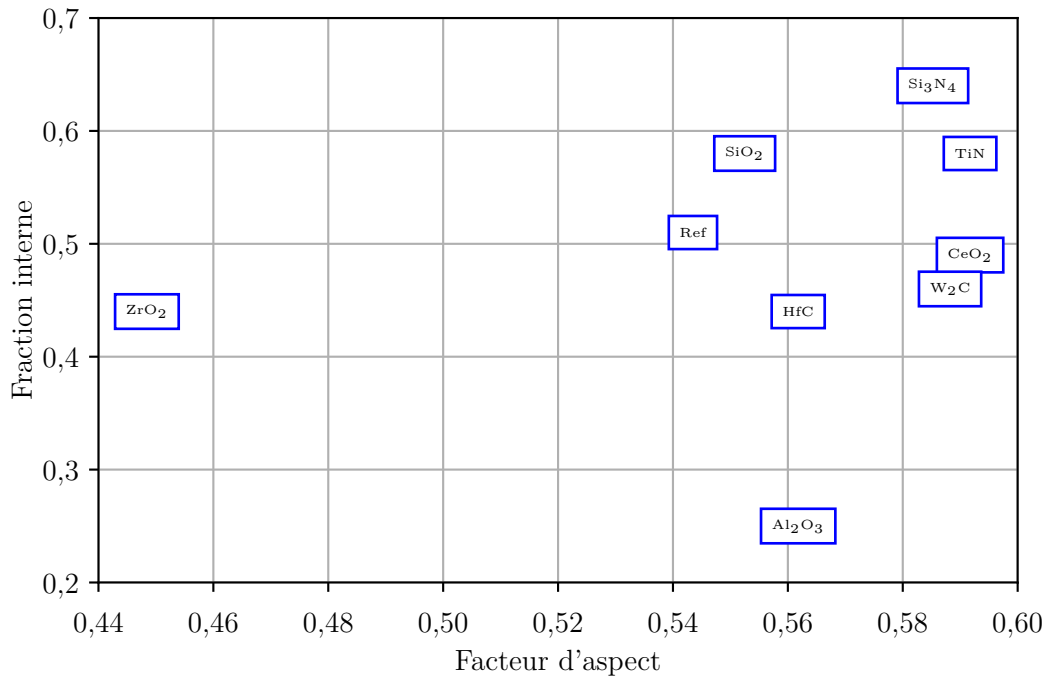
sont plus globulaires que la référence. Ces derniers possèdent aussi les longueurs interceptées les plus grandes. Dans le cas de structures globulaires, la longueur interceptée moyenne est plus grande car les bras secondaires n'interceptent plus les lignes de mesure.

Les seuls inoculants ayant eu un effet affinant sur la longueur moyenne interceptée sont ceux qui ont conservé des fractions internes proches de la référence :  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{HfC}$  et  $\text{CeO}_2$ .

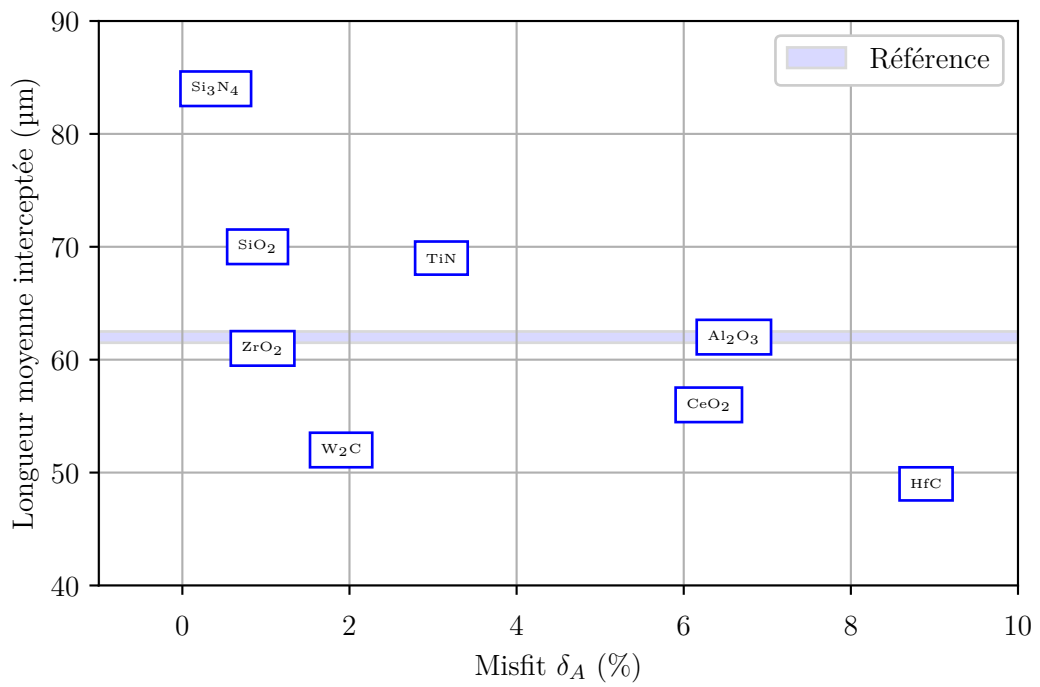
## D.4 Bilan

Les coulées en nuance 100Cr6 ont permis d'apporter des résultats complémentaires sur l'inoculation par ajout de cérium et par ajout de poudres :

- Les additions de cérium fournissent le même type de résultat que pour la nuance 42CrMo4, et cela, quel que soit le format de lingot. La taille de grains augmente après ajout de cérium, et dans le même temps, la fraction interne et l'élongation diminuent. Comme pour les lingots industriels coulés en 34Cr4, la population inclusionnaire est majoritairement composée d'arséniures de cérium.
- Les additions de poudre ont permis d'affiner la taille de grains pour les faibles misfits. Le cas de l'addition  $\text{W}_2\text{C}$  qui a provoqué une croissance de la taille de grains reste à étudier. Des changements morphologiques ont aussi eu lieu pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (plus dendritique) et  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{TiN}$  (plus globulaires). Enfin, les carbures et  $\text{CeO}_2$  ont affiné les espacements entre bras secondaires.



(a) Influence du misfit de la poudre ajouté sur la fraction interne



(b) Influence du misfit de la poudre ajouté sur la taille moyenne interceptée

FIGURE D.10 – Mesures effectuées sur les lingots 100Cr6 coulés en sole froide avec ajouts de poudre



# Annexe E : Micrographies et macrographies supplémentaires

## Sommaire

---

<b>E.1</b>	<b>Sole froide . . . . .</b>	<b>184</b>
E.1.1	Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés par poudres . . .	184
E.1.2	Macrographies des lingots sole froide 100Cr6 inoculés par poudres . . .	185
E.1.3	Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés au cérium . . .	186
E.1.4	Grains identifiés sur lingots sole froide 42CrMo4 inoculés par poudres .	187
E.1.5	Grains identifiés sur lingots sole froide 100Cr6 inoculés par poudres . .	188
<b>E.2</b>	<b>Macrographies des lingots 8 kg coulés en four à induction . . . . .</b>	<b>189</b>
<b>E.3</b>	<b>Grains identifiés sur les lingots 6,2 t industriels . . . . .</b>	<b>190</b>

---

## E.1 Sole froide

### E.1.1 Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés par poudres

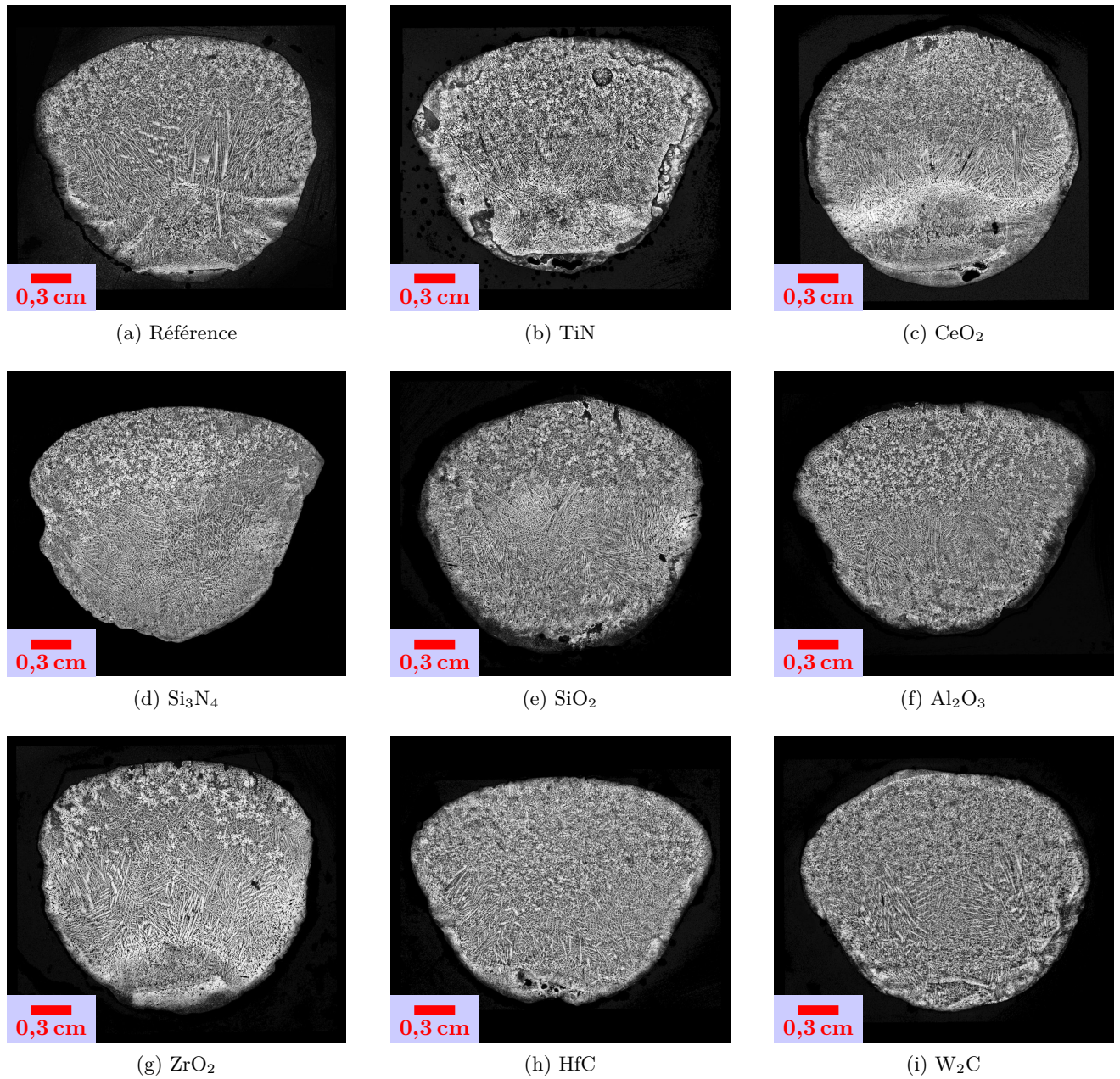


FIGURE E.1 – Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés poudres



### E.1.2 Macrographies des lingots sole froide 100Cr6 inoculés par poudres

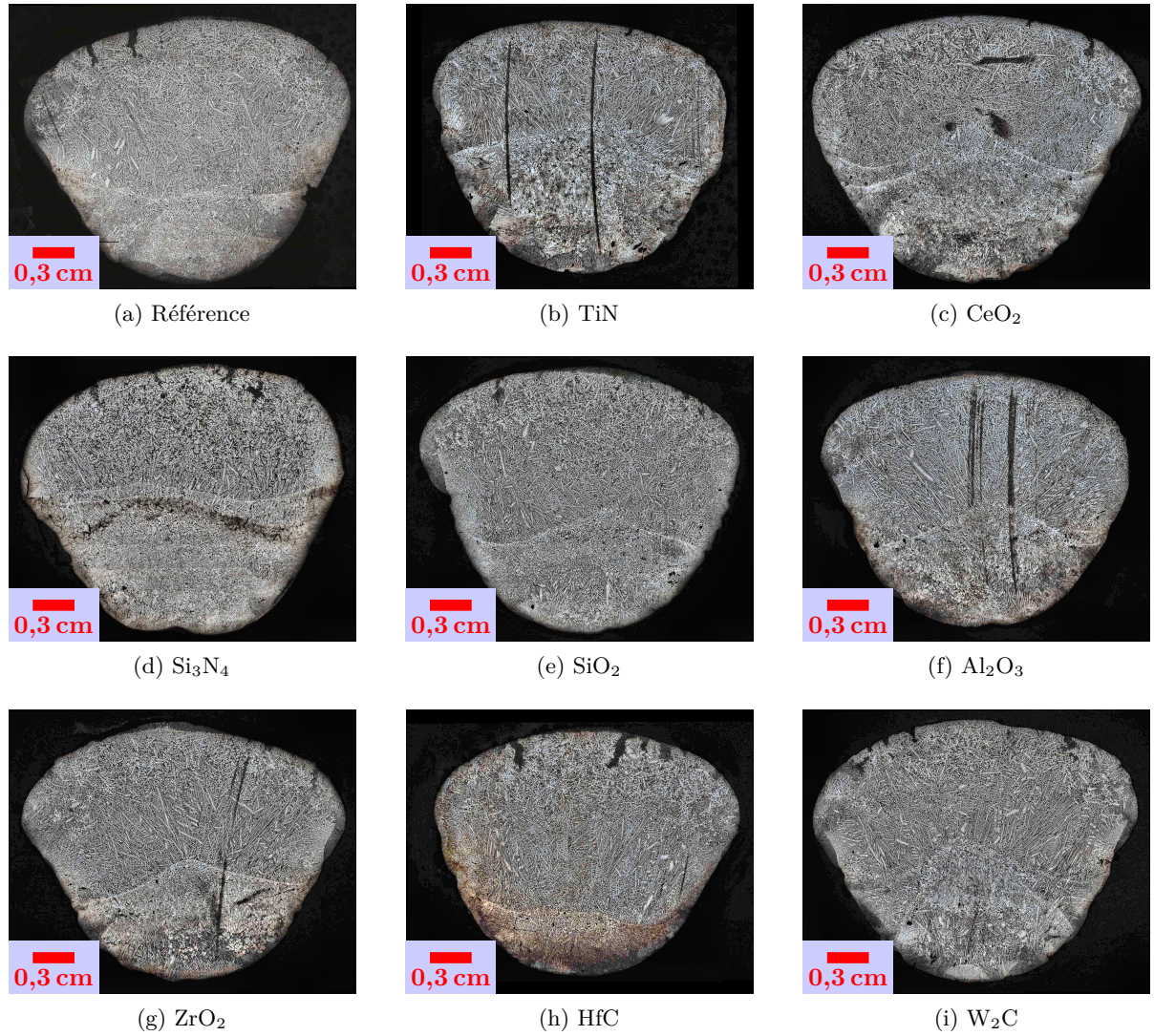


FIGURE E.2 – Macrographies des lingots sole froide 100Cr6 inoculés poudres

### E.1.3 Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés au cérium

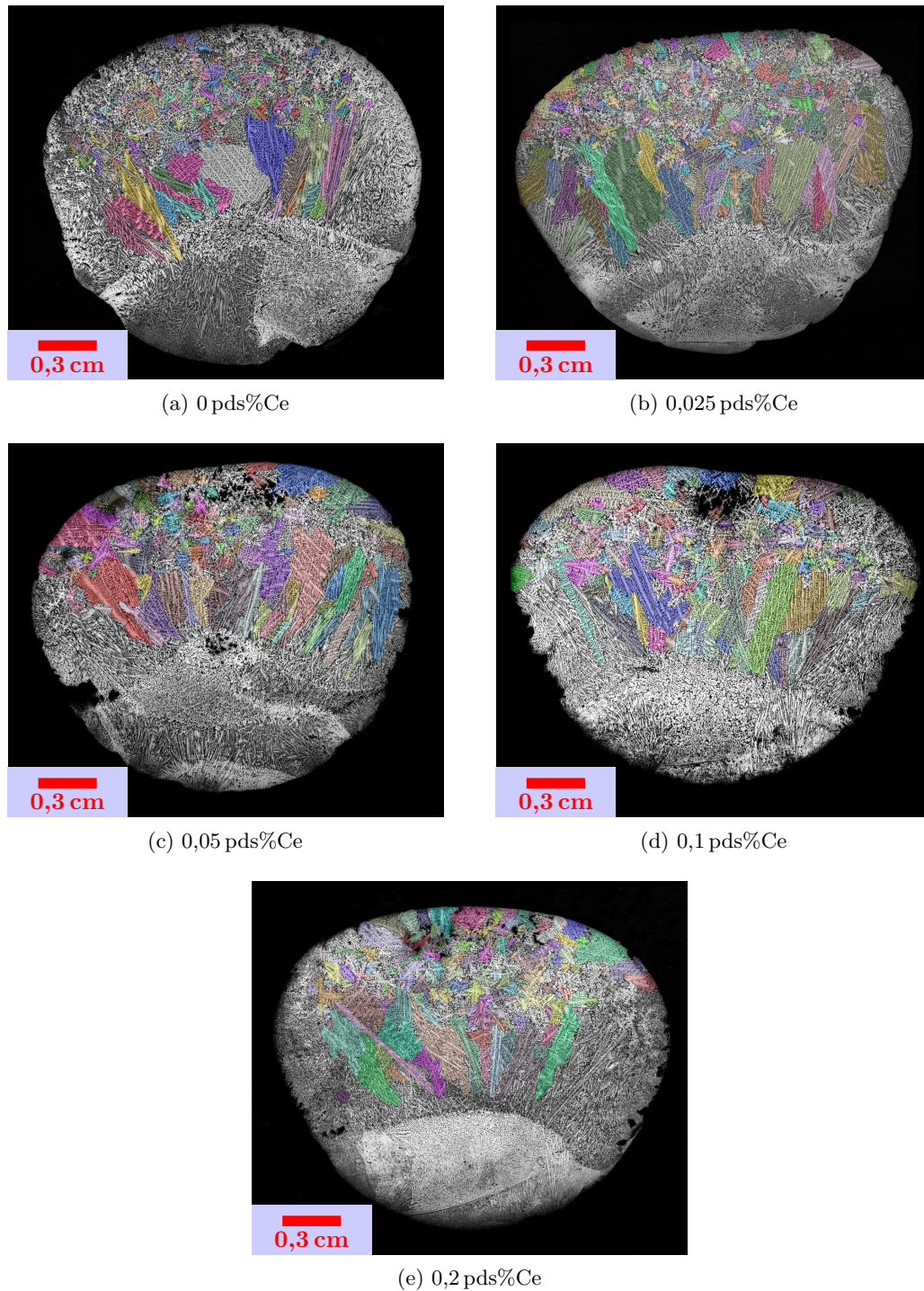


FIGURE E.3 – Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés cérium après mesure de taille de grains

#### E.1.4 Grains identifiés sur lingots sole froide 42CrMo4 inoculés par poudres

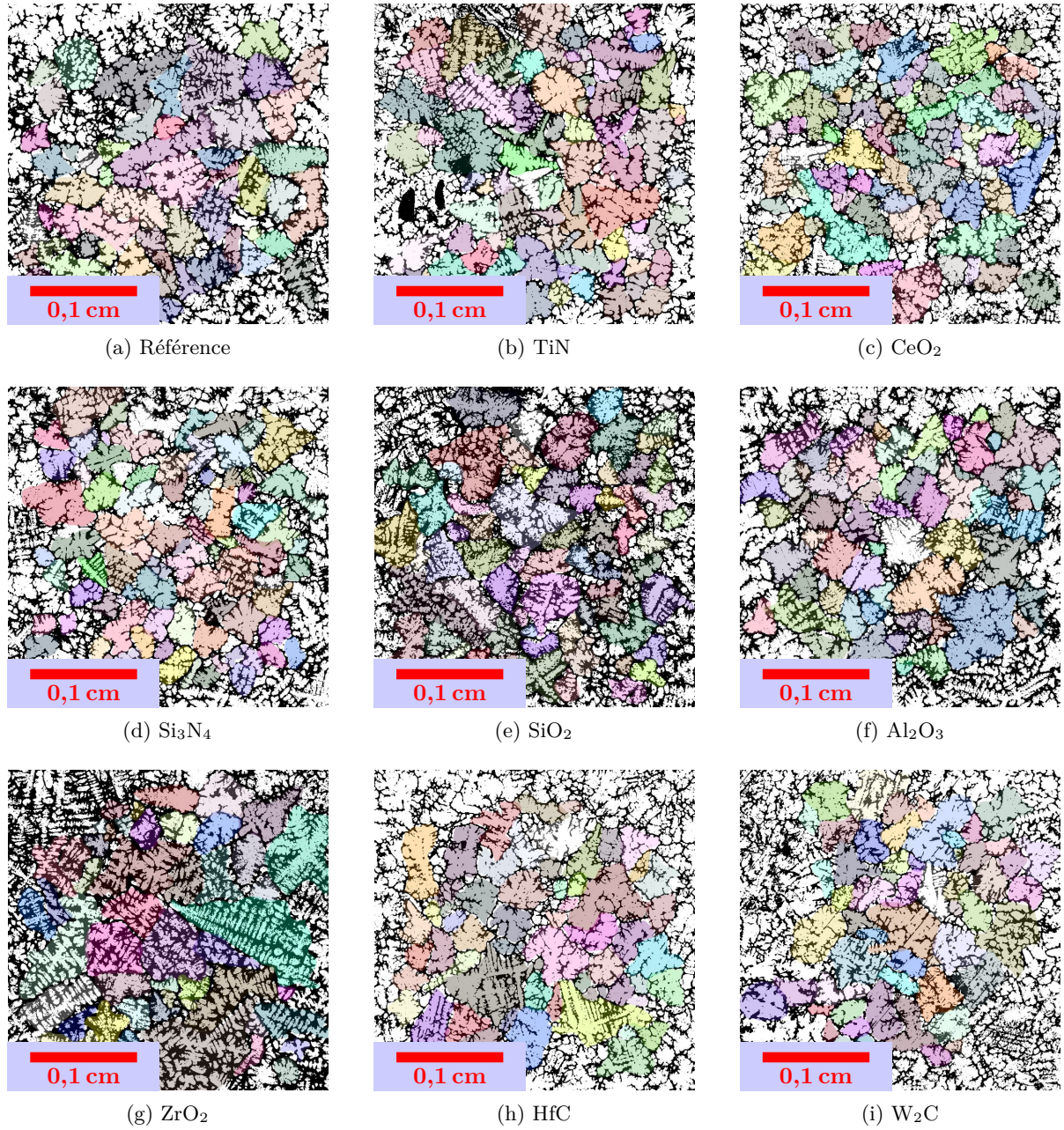


FIGURE E.4 – Micrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés poudres après mesure de taille de grains et de fraction interne

### E.1.5 Grains identifiés sur lingots sole froide 100Cr6 inoculés par poudres

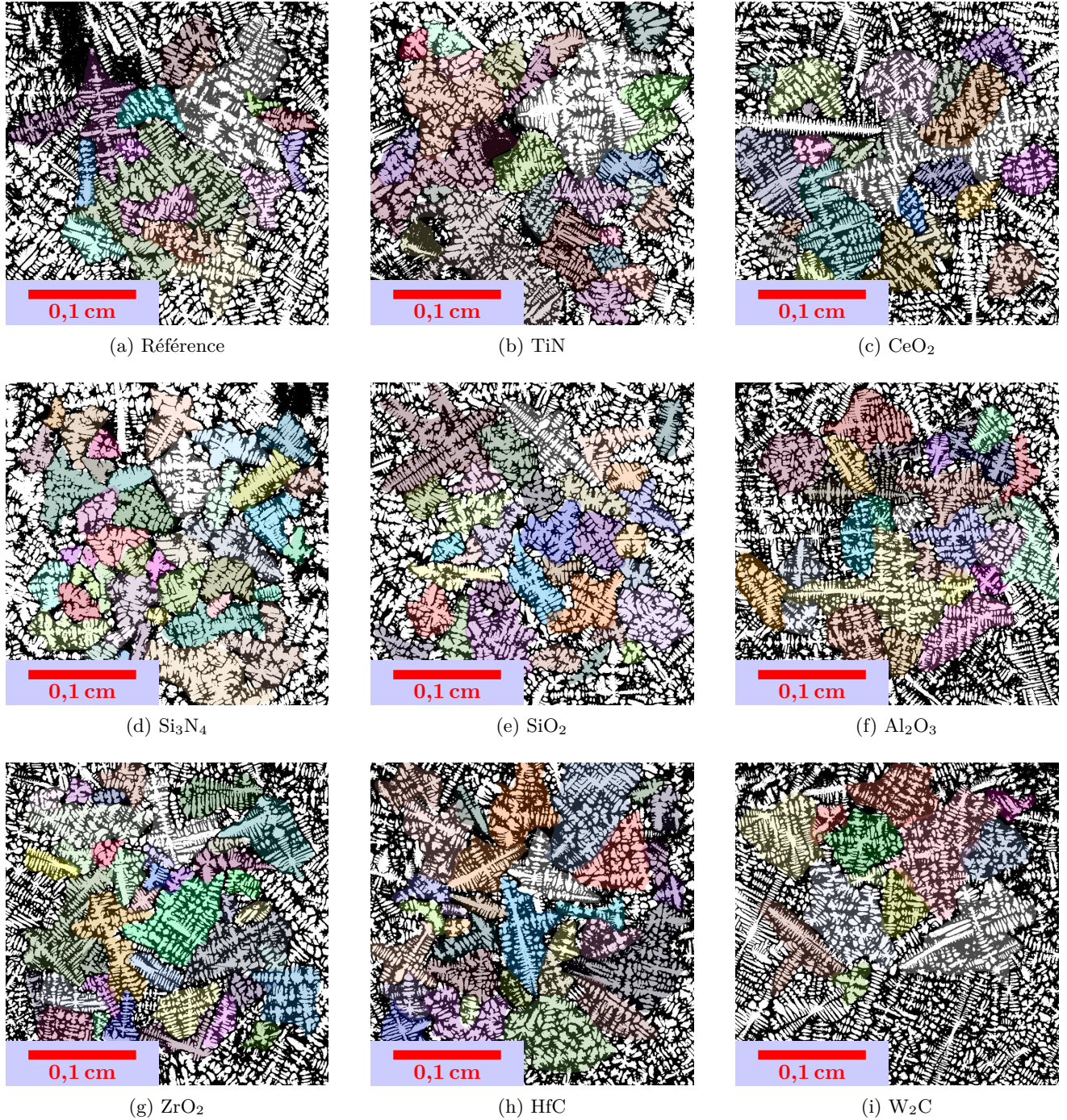


FIGURE E.5 – Micrographies des lingots sole froide 100Cr6 inoculés poudres après mesure de taille de grains et de fraction interne

## E.2 Macrographies des lingots 8 kg coulés en four à induction

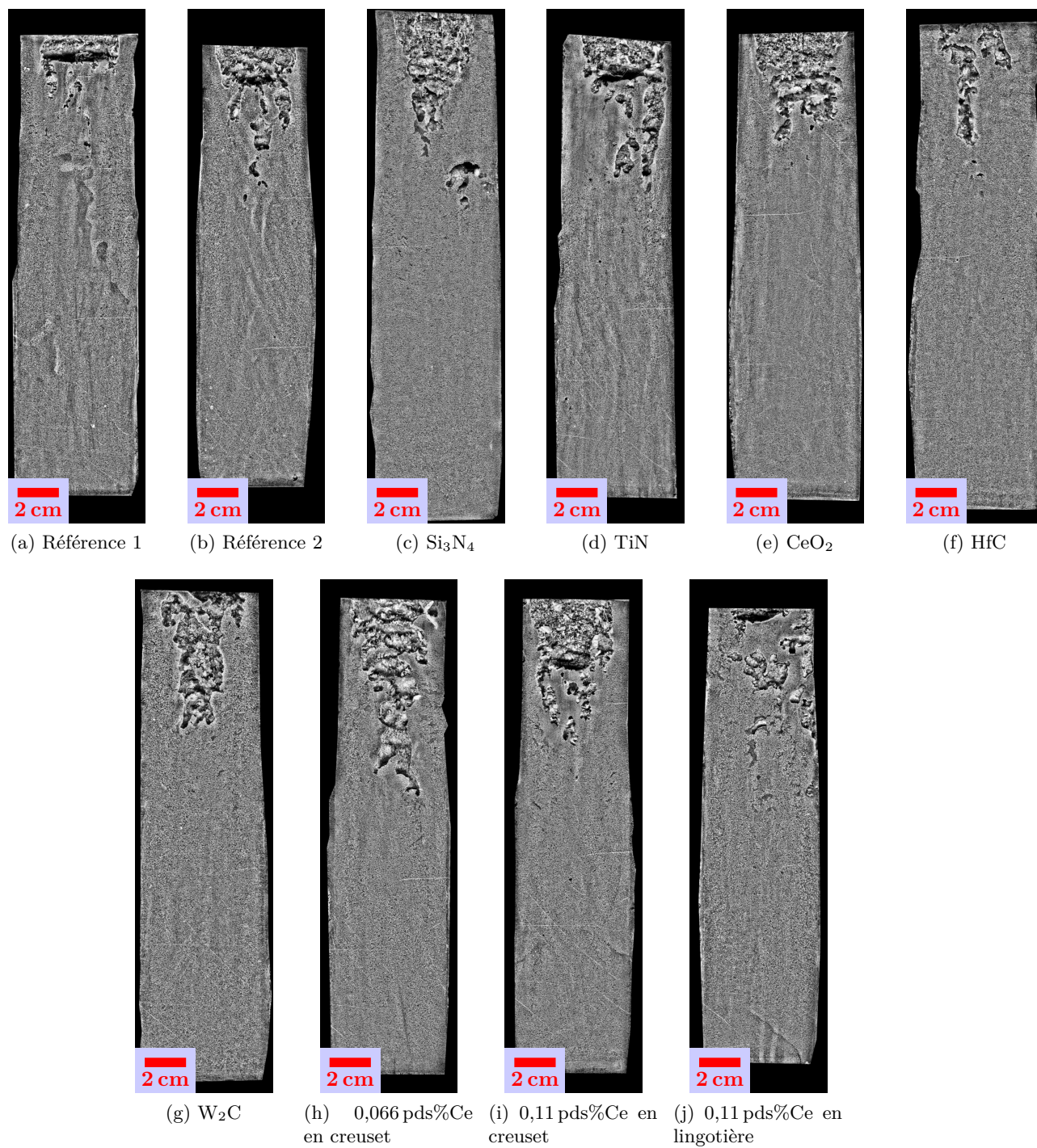


FIGURE E.6 – Macrographies des lingots 8 kg après découpe de la masselotte

### E.3 Grains identifiés sur les lingots 6,2 t industriels

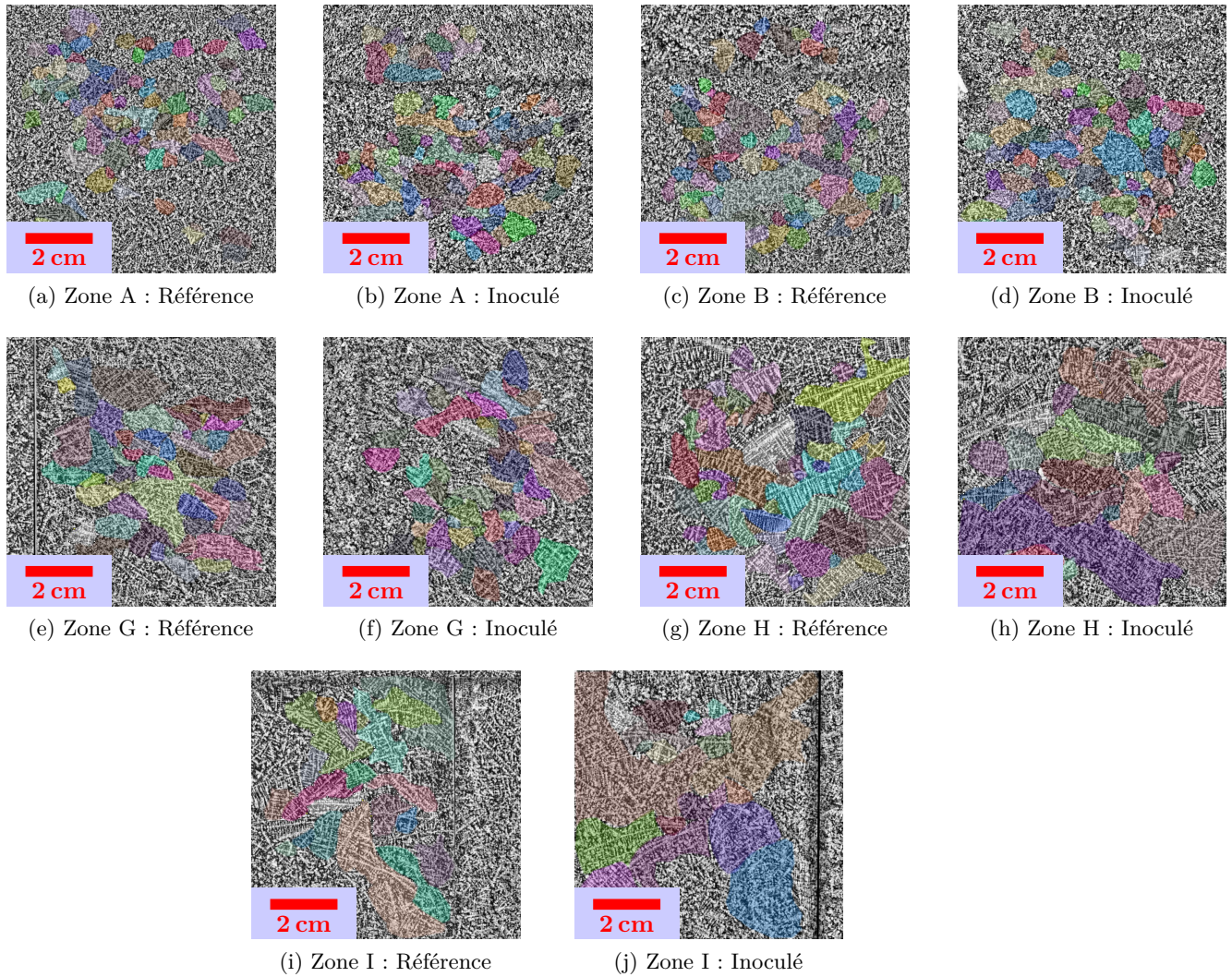


FIGURE E.7 – Micrographies des lingots 6,2 t après mesure de taille de grains

# Annexe F : Déroulement de la solidification en creuset froid

## Sommaire

---

<b>F.1</b>	<b>Calcul des énergies de germination corrigées . . . . .</b>	<b>192</b>
<b>F.2</b>	<b>Estimation de la vitesse du liquide . . . . .</b>	<b>195</b>
F.2.1	Bilan énergétique . . . . .	195
F.2.2	Vitesse des radeaux d'oxydes . . . . .	195
<b>F.3</b>	<b>Estimation des paramètres procédés . . . . .</b>	<b>197</b>
<b>F.4</b>	<b>Sélection de phase en fonction des paramètres procédés . . . . .</b>	<b>199</b>
F.4.1	Modèle de croissance de pointe . . . . .	199
F.4.2	Modèle de transition colonnaire/équiaxe . . . . .	201
F.4.3	Cartographies des phases stables . . . . .	202

---

Le but de cette annexe est de fournir des détails sur le procédé de sole froide. Avant ce travail, les principales interrogations concernaient la vitesse du liquide lors du brassage électromagnétique, les paramètres procédés et la germination/croissance potentielle de l'austénite. Des outils sont donnés ici pour améliorer la compréhension de ces paramètres.

## F.1 Calcul des énergies de germination corrigées

La présence de particules (considérées sphériques) dans le liquide pourrait favoriser la germination de l'austénite à la place de la ferrite prédite par les calculs thermodynamiques. À l'aide des granulométries calculées précédemment, il devient possible de corriger les énergies de germination,  $\Delta G$  (voir [Mott et Nabarro, 1940]) avec un terme élastique,  $E_{el}$  :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v + E_{el}) + 4\pi r^2\gamma_{sl} \quad (\text{F.1})$$

avec :

- $r$ , rayon du germe hémisphérique
- $\Delta G_v$ , terme volumique de la différence d'énergie libre
- $\gamma_{sl}$ , énergie de surface solide / liquide

Le terme d'énergie élastique,  $E_{el}$ , qui prend en compte la déformation élastique des réseaux cristallins pour s'accommoder du écart paramétrique. Ce terme s'écrit sous la forme :

$$E_{el} = \frac{E}{1 - \nu}\delta^2 \quad (\text{F.2})$$

avec :

- $E$ , module d'Young des particules
- $\nu$ , coefficients de Poisson
- $\delta$ , écart paramétrique particule/phase primaire

Deux grandeurs doivent être évaluées pour résoudre ce système :  $E_{el}$  et  $\Delta G_v$ . Pour la première, la connaissance des propriétés matériaux est suffisante. Celles-ci sont données dans le tableau F.1. Pour les valeurs d'écart paramétrique, il faut se reporter au Chapitre 2.

La seconde grandeur,  $\Delta G_v$ , peut être estimée à l'aide de Thermo-Calc. Un calcul Poly avec la base TCFE9 pour l'alliage Fe-0,42 pds%C est fait avec uniquement trois phases : phase liquide, austénite et ferrite. Les statuts des deux phases solides sont ensuite réglés sur "dormant". Une fois l'équilibre calculé pour une température entre la température de péritectique et la température de liquidus de l'austénite (ici,  $T = 1498$  °C), la force motrice normalisée est directement donnée par Thermo-Calc. Le terme volumique de la différence d'énergie libre pour la formation des phases peut être connu après multiplication par un terme  $RT/V_m$  pour passer d'un terme molaire à un terme volumique.



Les valeurs obtenues sont :

- Pour l'austénite,  $\Delta G_v = 5900 \text{ kJ m}^{-3}$
- Pour la ferrite,  $\Delta G_v = 3944 \text{ kJ m}^{-3}$

À l'aide des tensions interfaciales de la ferrite et de l'austénite (0,379 pour l'austénite/0,261 pour la ferrite, estimées à l'aide de [Miettinen, 2000]), il devient possible d'évaluer la variation de l'énergie libre pour la solidification de l'équation F.1 pour les deux phases en fonction du rayon de germe. Un exemple pour le cas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est donnée sur la figure F.1.

Les courbes obtenues pour l'ensemble des inoculants montrent, qu'à rayon de germe constant, la variation d'énergie libre est toujours plus faible pour la ferrite que pour l'austénite quel que soit l'inoculant ajouté. Pour conclure, l'addition de particules dans le liquide ne devrait donc pas permettre de faire germer de l'austénite.

À noter qu'une étude annexe a aussi été menée pour voir l'influence de la température sur l'écart paramétrique. Des coefficients de dilation thermique pour les inoculants ont été utilisés pour estimer les paramètres de maille à 1600 °C. De plus, les paramètres de maille de la ferrite et de l'austénite pour un système Fe - 0,42 pds%C à 1600 °C ont été calculés avec Thermo-Calc. Les résultats demeurent inchangés et montre que le classement des écarts paramétriques à température ambiante est globalement conservé.

Tableau F.1 – Propriétés matériaux à 1500 °C utilisées pour le calcul de l'énergie élastique

Phase	$E$ (GPa)	$\nu$	Référence
HfC	190	0,17	[Li <i>et al.</i> , 2011]
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	273	0,23	[Sánchez-González <i>et al.</i> , 2009]
TiN	400	0,25	[Steneteg <i>et al.</i> , 2013]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	368	0,26	[Saeki <i>et al.</i> , 2011]
ZrO <sub>2</sub>	175	0,32	[Fogaing <i>et al.</i> , 2006]
CeO <sub>2</sub>	266	0,297	[Cui <i>et al.</i> , 2012]
SiO <sub>2</sub>	55	0,25	[Pabst et Gregorová, 2013]

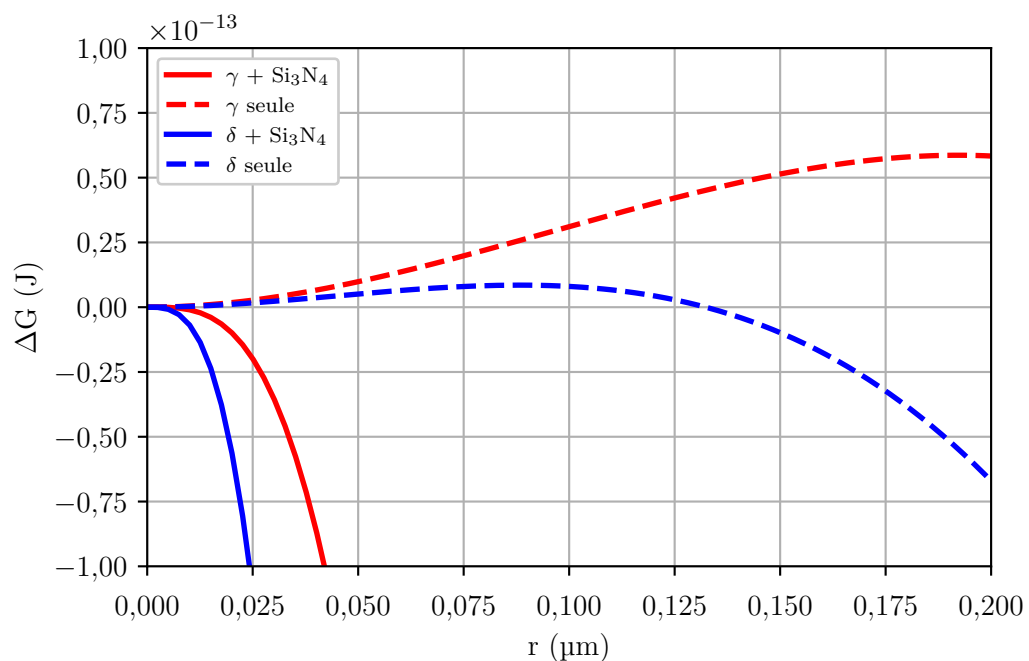


FIGURE F.1 – Effet d'un ajout de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la variation d'énergie libre associée la germination pour l'austénite et la ferrite

## F.2 Estimation de la vitesse du liquide

### F.2.1 Bilan énergétique

À l'aide de la démarche de [Galenko *et al.*, 2004, Herlach, 2015] basée sur un bilan cinétique, il est possible d'estimer la vitesse du liquide,  $V$ , comme une somme de trois termes :

$$V = \sqrt{V_0 + V_a + V_b} \quad (\text{F.3})$$

avec :

- $V_0$ , vitesse due à la gravité
- $V_a$ , vitesse due à la dissipation visqueuse
- $V_b$ , vitesse due au champ magnétique

Ces différents termes s'écrivent sous les formes suivantes :

$$V_0 = 2gR_0 \quad (\text{F.4})$$

$$V_a = (\mu/\delta)^2 \quad (\text{F.5})$$

$$V_b = (B_0^2/(2\rho_L\mu_0)) \cdot (1 - \exp(-2R_0/\delta_M)) \quad (\text{F.6})$$

avec  $B_0$ , amplitude du champ magnétique, estimée pour le cas d'un solénoïde fini dans le vide :

$$B_0 = \frac{\mu_0 NI}{l} \quad (\text{F.7})$$

et avec  $\delta_M$ , profondeur de pénétration du champ magnétique, définie comme :

$$\delta_M = \sqrt{\frac{1}{\pi\sigma f\mu_0}} \quad (\text{F.8})$$

Les significations des différents symboles et les valeurs utilisées pour une température de 1600 °C sont données dans le tableau F.2. Avec l'utilisation des équations précédentes, la valeur de vitesse de l'acier liquide est 0,5 m s<sup>-1</sup>.

### F.2.2 Vitesse des radeaux d'oxydes

Une seconde estimation pour valider les calculs précédents a été faite à l'aide d'une caméra à haute fréquence d'acquisition. Un film de 4 s (fréquence d'acquisition de 500 images/s) a été réalisé lors de la fusion d'un acier 42CrMo4. La position de quinze morceaux d'oxyde (aussi appelés radeaux d'oxydes, voir figure F.2) se déplaçant à la surface du métal liquide a ensuite été repérée toutes les 0,1 ms.

Bien que ne prenant pas en compte les défauts de parallaxe et la courbure du bouton, cette méthode a l'avantage de permettre d'arriver rapidement à un résultat. Elle suppose aussi que la vitesse des radeaux est égale à la vitesse du liquide en surface de la goutte.

Les vitesses moyennes atteintes par les quinze radeaux sont comprises entre 0,1 et 0,2 m s<sup>-1</sup>. L'ordre de grandeur de cette vitesse est le même que pour celle estimée par le bilan cinétique.

Tableau F.2 – Signification des différents symboles et valeurs utilisées dans le calcul de la vitesse du liquide

Symbole	Grandeur	Valeur utilisée	Référence
$g$	Accélération de la gravité	$10 \text{ m s}^{-2}$	X
$R_0$	Rayon de l'échantillon	1 cm	X
$\mu$	Viscosité cinématique du liquide	$4,07 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	[Korolczuk-Hejnak <i>et al.</i> , 2015]
$\rho_l$	Densité du liquide	$7000 \text{ kg m}^{-3}$	[Miettinen, 2000]
$\mu_0$	Perméabilité magnétique du vide	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$	X
$N$	Nombre de spires de l'inducteur	4	X
$l$	Longueur de l'inducteur	7,5 cm	X
$I$	Intensité parcourant l'inducteur	200 A	X
$f$	Fréquence du champ magnétique	219 kHz	X
$\sigma$	Conductivité électrique du liquide	$2,9 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$	[Yang <i>et al.</i> , 2013]

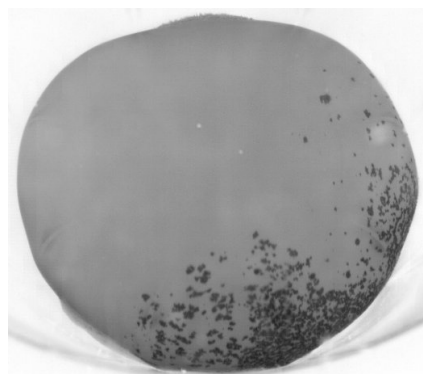


FIGURE F.2 – Exemples de morceaux d'oxydes (en noir) flottant à la surface d'une goutte d'acier 42CrMo4 liquide (en gris)

### F.3 Estimation des paramètres procédés

Une simulation axisymétrique de la thermique sous COMSOL (<https://www.comsol.fr/>) d'un bouton de sole froide – dont les conditions aux limites sont décrites dans [Reilly, 2016] – a été utilisée pour estimer les gradients et vitesses des isothermes, (G,V).

Les propriétés matériaux utilisées sont renseignées dans le tableau F.3.

Tableau F.3 – Propriétés matériaux utilisées pour la simulation COMSOL

Propriétés	Valeur	Propriétés	Valeur
Intervalle de solidification	100 °C	Température de liquidus	1445 °C
Conductivité thermique du solide	25 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Conductivité thermique du liquide	39,3 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur latente de solidification	2,71 × 10 <sup>5</sup> J kg <sup>-1</sup>	Capacité calorifique du solide	500 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Capacité calorifique du liquide	500 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Densité de l'acier	6900 kg m <sup>-3</sup>
Température ambiante	20 °C	Surchauffe	30 °C
Coefficient d'échange cuivre/liquide	1 × 10 <sup>6</sup> W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	Coefficient d'échange argon/liquide	5 × 10 <sup>3</sup> W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>

Le coefficient d'échange thermique par convection à l'interface argon/liquide a été choisi pour que la température simulée en haut de bouton corresponde aux thermogrammes expérimentaux. Le résultat obtenu est tracé dans la figure F.3.

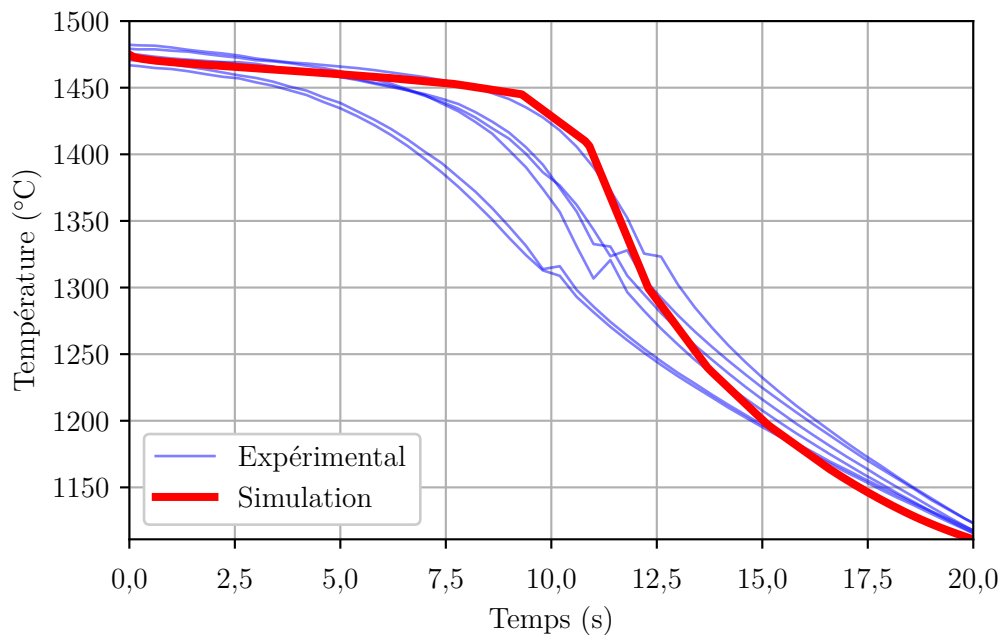
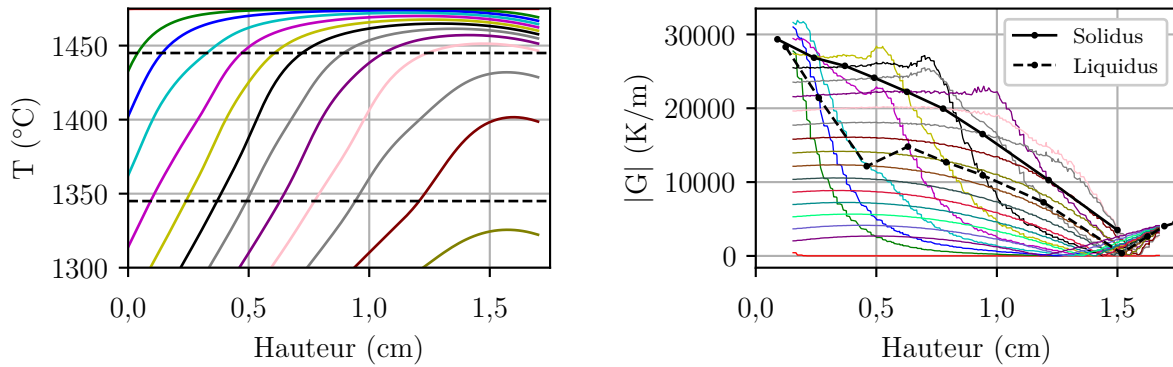


FIGURE F.3 – Comparaison des profils de température expérimentaux (5 essais de fusion de 42CrMo4) et simulés par COMSOL

L'accord entre les courbes expérimentales est jugé suffisant pour l'estimation des gradients et vitesses des isothermes. Pour cela, les températures ainsi que les gradients thermiques ont été tracés pour chaque pas de temps sur l'axe central du lingot. Les résultats sont fournis sur la figure F.4.



(a) Températures sur l'axe central du lingot. Les lignes horizontales noires représentent le solidus et le liquidus. (b) Gradients thermiques sur l'axe central du lingot. Les courbes "solidus" et "liquidus" indiquent le gradient atteint lors du passage de ces isothermes.

FIGURE F.4 – Détermination des conditions (G,V) sur l'axe d'un bouton de sole froide

La position du liquidus à chaque pas de temps est déterminée à l'aide de la partie haute de la figure F.4a. Chaque position est ensuite reportée sur la courbe correspondante de gradient thermique et la répétition de cette étape permet de construire la courbe en pointillé sur la figure F.4b. Les vitesses des isothermes sont ensuite calculées à l'aide des distances entre chacune des isothermes sur la figure F.4b. Les valeurs obtenues pour la température de liquidus sont données dans le tableau F.4.

Tableau F.4 – Résultats du modèle Comsol pour la prédiction des paramètres procédés au passage de la température de liquidus sur l'axe du lingot

Position (cm s <sup>-1</sup> )	Gradient (K m <sup>-1</sup> )	Vitesse (m s <sup>-1</sup> )
0,12	28000	0,13
0,26	21000	0,19
0,46	12000	0,17
0,63	15000	0,15
0,94	11000	0,25
1,19	7000	0,32
1,51	400	0,107
1,62	2600	0,069
1,69	4000	0,045
1,74	4400	0,035

## F.4 Sélection de phase en fonction des paramètres procédés

### F.4.1 Modèle de croissance de pointe

La surfusion des pointes des dendrites,  $\Delta T$ , a été calculée comme la somme de différentes contributions :

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_n + \Delta T_k + \Delta T_c \quad (\text{F.9})$$

avec les contributions suivantes :

- Surfusion thermique, [Herlach, 2015] :  $\Delta T_t = \Delta H_f \cdot Iv(Pe_t)/C_p^l$ . La fonction d'Ivantsov est exprimée comme  $Iv(P) = P \exp(P)E_1(P)$ .
- Surfusion de courbure, [Kurz, 2001] :  $\Delta T_r = 2\Gamma_{sl}/R_{tip}$
- Surfusion pour le changement de la nappe du liquidus, [Herlach, 2015] :  $\Delta T_n = (m_e - m_l) \cdot C_0$
- Surfusion de cinétique d'attachement, [Kurz, 2001] :  $\Delta T_k = R * T_m * V_{tip}/(V_0 * \Delta S_f)$
- Surfusion constitutionnelle, [Appolaire *et al.*, 2008] :  $\Delta T_c = m_v C_0 \cdot (k_v - 1)Iv(Pe_c)/(1 - (1 - k_v)Iv(Pe_c))$
- Surfusion pour la croissance globulaire à faible  $V_{tip}$ , [Kurz, 2001] :  $\Delta T_g = GD_l/V_{tip}$

Les différents nombres de Péclet sont exprimés comme :

- Péclet thermique :  $Pe_t = R_{tip}V_{tip}/(2a_l)$
- Péclet chimique :  $Pe_c = R_{tip}V_{tip}/(2D_l)$
- Péclet interfacial :  $Pe_i = a_0V_{tip}/D_l$

Comme les pentes de liquidus et de solidus dépendent de la cinétique de croissance, des valeurs modifiées,  $m_v$  et  $k_v$ , sont utilisées d'après [Kurz, 2001] :

$$m_v = m_l(1 - k_v)(1 - \ln(k_v/k_0))/(1 - k_0) \quad (\text{F.10})$$

et

$$k_v = (k_0 + Pe_i)/(1 + Pe_i) \quad (\text{F.11})$$

Pour prendre en compte, l'influence du brassage électromagnétique, un nombre de Péclet thermique dû à la convection ( $Pe_t^f = R_{tip}U_0/(2a_l)$  avec  $U_0$ , intensité de la convection) doit être ajouté. La surfusion thermique est donc modifiée et s'exprime comme : [Herlach, 2015]

$$\Delta T_t = (\Delta H_f/C_p^l)Pe_t \exp(Pe_t + Pe_t^f) \int_1^\infty q^{-1} \exp(-qPe_t + (\ln q - q)Pe_t^f) dq \quad (\text{F.12})$$

L'équation F.9 possède deux inconnues, le rayon de pointe,  $R_{tip}$ , et la vitesse de pointe,  $V_{tip}$ . Pour pouvoir les identifier, il convient d'ajouter une équation. [Lipton *et al.*, 1987] ont estimé le rayon de pointe en utilisant le critère de stabilité marginale comme :

$$R_{tip} = 8\pi^2\Gamma_{sl}((2Pe_tL_f/c_p) - (2Pe_cm_lC_0(1 - k_0)/(1 - (1 - k_0)Iv(Pe_c))^{-1} \quad (\text{F.13})$$

Le but de ce modèle est d'évaluer si la phase sélectionnée en croissance est l'austénite ou la ferrite. Pour cela, il faut calculer la surfusion à l'aide de l'équation F.9 pour chacune des phases. La phase sélectionnée sera la phase possédant la température de pointe la plus chaude, [Kurz, 2001].

Un calcul de température du front plan,  $T_{plan}$ , (en supposant une cinétique d'attachement linéaire et une solution diluée) a aussi été effectué : [Trivedi et Kurz, 1994, Aziz et Boettinger, 1994]

$$T_{plan} = T_m + (C_l m_v / k_v) - (RT_m / \Delta S_f) V / V_0 \quad (\text{F.14})$$

Les significations et les valeurs des propriétés matériaux utilisées sont données dans le tableau F.5 pour un système ternaire Fe - 0,42 pds%C - 1 pds%Cr.

Tableau F.5 – Significations et valeurs des propriétés matériaux utilisées pour le calcul de température de pointe

Symbole	Grandeur	Valeur utilisée	Référence
$k_0(Cr)$	Coefficient de partage du chrome	0,87 ( $\gamma$ ) / 0,93 ( $\delta$ )	Estimé avec Thermo-Calc
$k_0(C)$	Coefficient de partage du carbone	0,33 ( $\gamma$ ) / 0,18 ( $\delta$ )	Estimé avec Thermo-Calc
R	Constante des gaz parfaits	8,31	X
$T_m$	Température de fusion du corps pur	1527 °C ( $\gamma$ ) / 1537 °C ( $\delta$ )	Estimée avec Thermo-Calc
$V_0$	Vitesse du son dans l'acier	6100 m s <sup>-1</sup>	<a href="http://www.engineeringtoolbox.com">www.engineeringtoolbox.com</a>
$a_0$	Distance de saut atomique	1 Å	Choisie
$\Delta S_f$	Entropie molaire de changement d'état	8 ( $\gamma$ ) / 7 ( $\delta$ ) (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	[Miettinen, 2000]
$\Gamma_{sl}$	Coefficient de Gibbs-Thomson	3,4 ( $\gamma$ ) / 2,9 ( $\delta$ ) (10 <sup>7</sup> K m <sup>-1</sup> )	[Miettinen, 2000]
$D_l(Cr)$	Coefficient de diffusion dans le liquide	5,64 × 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	[Miettinen, 2000]
$D_l(C)$	Coefficient de diffusion dans le liquide	2,64 × 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	[Miettinen, 2000]
$\rho_l$	Densité du liquide	6805 kg m <sup>3</sup>	[Miettinen et Louhenkilpi, 1994]
$\rho_s$	Densité du solide	6983 ( $\gamma$ ) / 7014 ( $\delta$ ) (kg m <sup>-3</sup> )	[Miettinen et Louhenkilpi, 1994]
$C_p^l$	Capacité calorifique du liquide	45,6 J mol <sup>-1</sup>	[Miettinen et Louhenkilpi, 1994]
$a_l$	Diffusivité thermique du liquide	5,8 × 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	[Ceotto, 2013]
$\nu$	Viscosité cinématique	6,4 × 10 <sup>-7</sup> mPa s	[Miettinen <i>et al.</i> , 2010]



### F.4.2 Modèle de transition colonnaire/équiaxe

Le critère de [Hunt, 1984] qui décrit le blocage mécanique du front colonnaire a été utilisé. L'équation finale dérivée de ce modèle prédit une structure équiaxe si le critère suivant est respecté :

$$\Delta T_{ge}^{n+1} - \Delta T^n + (n + 1)G(3f_g/(4\pi N_v))^{1/3} \Delta T^n > 0 \quad (\text{F.15})$$

Dans ce modèle, la surfusion de la pointe de dendrite,  $\Delta T$  est utilisée comme calculée précédemment. Les autres propriétés sont explicitées et données dans le tableau F.6.

Le coefficient  $n$  provient d'une modélisation de la vitesse comme une loi puissance :  $V_{tip} \propto \Delta T^n$ . À l'aide du modèle précédent, il a été déterminé pour le cas de la ferrite et de l'austénite pour différentes intensités de convection,  $U_0$ . Les résultats sont présentés dans le tableau F.7.

La densité volumique de grains équiaxes a été choisie à l'aide des expériences de sole froide en utilisant une relation du type  $N_v = 1/d >^3$ .

Tableau F.6 – Paramètres du modèle de TCE

Symbole	Grandeur	Valeur utilisée
$\Delta T_{ge}$	Surfusion de germination équiaxe	3 °C ( $\gamma$ ) / 5 °C ( $\delta$ )
$f_g$	Fraction de blocage	0,66
$N_v$	Densité volumique de grains	$1 \times 10^{10}$ grains/m <sup>3</sup>

Tableau F.7 – Valeurs du coefficient n pour la ferrite et l'austénite en fonction de l'intensité de la convection

$U_0$ (ms <sup>-1</sup> )	n ( $\delta$ )	n ( $\gamma$ )
0	3,14	3,38
0,1	1,78	1,84
0,5	1,47	1,45

### F.4.3 Cartographies des phases stables

Une fois les calculs validés à l'aide d'un modèle interne (sur la base de [Appolaire *et al.*, 2008]), les cartographies de la figure F.5 ont pu être obtenues pour différentes intensités.

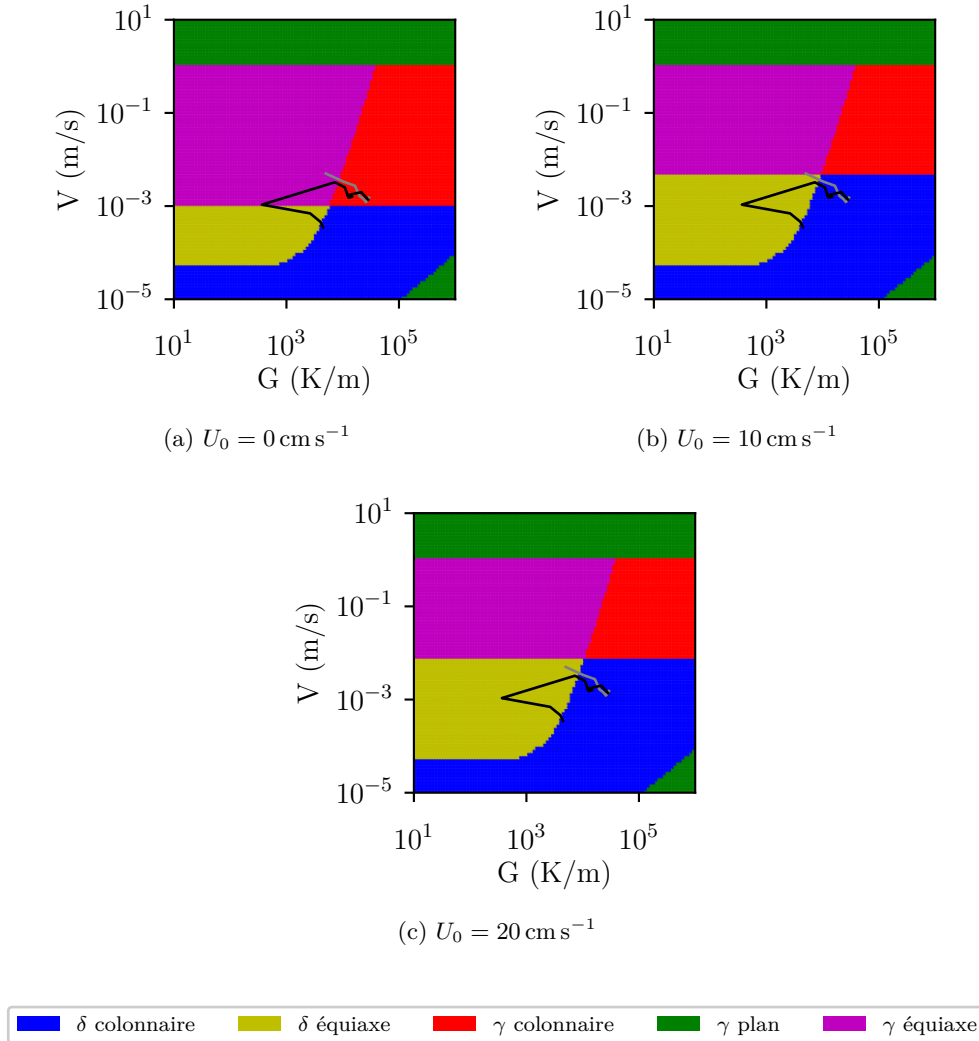


FIGURE F.5 – Carte de sélection de phase à différentes intensités de convection. En noir, les valeurs du tableau F.4 simulées avec Comsol pour le passage du liquidus sur l'axe du lingot, en gris pour le passage du solidus.

La transition colonnaire/équiaxe est correctement positionnée par rapport à la courbe des valeurs (G,V) sur l'axe du lingot sole froide. Le bas de l'échantillon démarre en colonnaire puis, au fur et à mesure que la hauteur augmente, passe en équiaxe. Ensuite, le haut de l'échantillon revient vers la transition colonnaire-équiaxe sans la franchir réellement (coude sur la courbe noire). La correspondance avec les observations expérimentales est bonne car aucune structure colonnaire n'est observable sur le haut des lingotins.

Sans convection, le colonnaire du bas de l'échantillon est austénitique, de même que les grains équiaxes

du milieu haut de l'échantillon. Par contre, les structures équiaxes du haut de l'échantillon passent du côté ferritique.

Comme la zone de stabilité de l'austénite diminue en présence de convection, seule de la ferrite est prédite, à la fois pour les structures colonnaires et à la fois pour les structures équiaxes. Une vérification de ces résultats pourrait être menée sur des échantillons solidifiés de manière unidirectionnelle. La proximité de la frontière ferrite-austénite fait suspecter la possibilité expérimentale de faire croître le début des dendrites colonnaires en austénite. La présence d'une zone collée dans les échantillons de sole froide assimilable à un front plan suggère aussi que le bas de l'échantillon croît en austénite.



## Liste des tableaux

1.1	Calcul du décalage atomique entre WC et la ferrite $\delta$ . . . . .	16
2.1	Composition des nuances étudiées . . . . .	38
2.2	Propriétés des inclusions potentielles après un ajout de ferroalliage de cérium . . . . .	41
2.3	Propriétés des inclusions utilisées pour les essais d'inoculation exogène . . . . .	41
4.1	Résumé des observations MEB pour les échantillons inoculés . . . . .	93
4.2	Efficacité des différents ajouts d'inoculants . . . . .	93
4.3	Propriétés des sulfures de manganèse avant et après inoculation . . . . .	95
4.4	Intensités de microségrégation estimées avec Thermo-Calc . . . . .	96
4.5	Mesures ICP et rendements associés . . . . .	98
4.6	Caractéristiques géométriques des inclusions après ajouts de cérium . . . . .	103
4.7	Paramètres utiles pour les calculs sur les effets solutaux de l'inoculation cérium . . . . .	105
4.8	Température du socle en fer avant la coulée et maximum atteint en cours de coulée . . . . .	116
4.9	Teneurs en cérium réelles en pied, milieu et tête des lingots inoculés . . . . .	124
4.10	Propriétés morphologiques des inclusions dans les lingots 8 kg . . . . .	129
B.1	Paramètres d'interaction du premier ordre pour O, Ce et S . . . . .	160
B.2	Enthalpies libres standards de formation à 1600 °C . . . . .	160
D.1	Caractéristiques inclusionnaires des 100Cr6 inoculés Ce en sole froide . . . . .	176
F.1	Propriétés matériaux utilisées pour le calcul de l'énergie élastique . . . . .	193
F.2	Différents symboles et valeurs utilisées dans le calcul de la vitesse du liquide . . . . .	196
F.3	Propriétés matériaux utilisées pour la simulation COMSOL . . . . .	197
F.4	Prédiction des paramètres procédés au passage du liquidus sur l'axe du lingot . . . . .	198
F.5	Propriétés matériaux utilisées pour le calcul de température de pointe . . . . .	200
F.6	Paramètres du modèle de TCE . . . . .	201
F.7	Coefficients n pour la ferrite et l'austénite en fonction de l'intensité de la convection . . . . .	201



## Table des figures

1	Évolution de la production d'acier en France et dans le monde . . . . .	3
2	Représentation du groupe Schmolz+Bickenbach . . . . .	4
3	Exemples de pièces produites à partir d'aciers Ascométal . . . . .	4
4	Structure interne d'un lingot d'acier . . . . .	5
5	Exemple d'indice de macroségrégation normalisé sur l'axe d'un lingot 6,2 t 100Cr6 . . . . .	6
6	Nombre d'occurrence du terme "Macroségrégation" dans les articles scientifiques . . . . .	7
1.1	Énergie libre d'un germe sphérique d'austénite dans un liquide surfondu . . . . .	11
1.2	Germination d'un solide hémisphérique à une interface particule étrangère/liquide . . . . .	12
1.3	Influence du temps de maintien sur la taille de grains équiaxes . . . . .	23
1.4	Inoculation d'un acier inoxydable ferritique au titane et au magnésium . . . . .	25
1.5	Coupe numérique de dendrites colonnaires 3D . . . . .	31
1.6	Dendrites 3D obtenues par tomographie RX . . . . .	32
1.7	Coupes sériées d'une dendrite d'acier équiaxe . . . . .	34
2.1	Chemins de solidification des nuances 100Cr6, 42CrMo4, 34Cr4 . . . . .	39
2.2	Dispositif expérimental du four sole froide . . . . .	43
2.3	Consigne en puissance et réponse en température lors d'un essai en sole froide . . . . .	44
2.4	Dispositif expérimental du four de coulée à induction sous vide . . . . .	47
2.5	Lingotière modifiée pour les essais VIM . . . . .	47
2.6	Température mesurées lors d'une expérience VIM . . . . .	48
2.7	Exemple d'une acquisition thermique pour la coulée inoculée 6,2 t . . . . .	49
2.8	Validation du protocole d'ajout en lingotière . . . . .	50
2.9	Macroattaque HCl d'une plaque de 100Cr6 d'un lingot de 6,2 t . . . . .	52
3.1	Mesure de taille de grains de la zone équiaxe par détournage manuel . . . . .	56
3.2	Exemples de diamètres de Feret pour des grains expérimentaux . . . . .	57
3.3	Exemples de fractions intragranulaires pour des grains expérimentaux . . . . .	58
3.4	Présentation de la technique des intercepts . . . . .	59
3.5	Influence du nombre de lignes sur la longueur moyenne interceptée . . . . .	60
3.6	Géométries et microstructures numériques pour l'étude de sensibilité des intercepts . . . . .	61
3.7	Influence de la géométrie sur les fonctions de répartition des longueurs interceptées . . . . .	62
3.8	Influence des défauts recouvrement/polydispersité sur les intercepts . . . . .	63
3.9	Exemple de défaut de recouvrement pour deux croix . . . . .	63
3.10	Géométries des enveloppes numériques pour la simulation de coupes . . . . .	64
3.11	Propriétés des coupes Monte-Carlo en fonction de l'angle au sommet . . . . .	65
3.12	Évolution des faciès de coupe pour différentes géométries d'enveloppes . . . . .	66

3.13	Dendrite isotrope issue d'un calcul mésoscopique . . . . .	67
3.14	Grains expérimentaux similaires aux coupes de structures numériques . . . . .	68
3.15	Motif hexagonal utilisé pour la création d'une structure colonnaire numérique . . . . .	68
3.16	Définition des angles utilisés pour repérer l'orientation de la structure colonnaire . . . . .	69
3.17	Faciès de coupe pour un motif colonnaire . . . . .	69
3.18	Position de l'échantillon prélevé pour les coupes sériées . . . . .	72
3.19	Mesure 3D de grains de solidification après découpe sériée . . . . .	73
3.20	Principe de la reconstruction 3D . . . . .	74
3.21	Principe du calcul des diamètres de Feret en 2D et 3D . . . . .	75
3.22	Évolution du Feret 2D moyen en fonction de la plaquette de mesure . . . . .	76
3.23	Histogrammes des Feret mesurés en 2D (à droite) et 3D (à gauche) . . . . .	76
3.24	Enveloppes des grains 3D reconstruits sur l'ensemble du volume analysé . . . . .	77
3.25	Cartographie des facteurs d'allongement 3D . . . . .	78
3.26	Cartographie des densités de l'orientation des Ferets 3D . . . . .	79
4.1	Structures de solidification d'un échantillon de 100Cr6 solidifié en creuset froid . . . . .	84
4.2	Propriétés des poudres permettant de prédire l'issue d'un essai d'inoculant . . . . .	85
4.3	Structures de solidification des lingots sole froide inoculés poudres . . . . .	87
4.4	Influence de l'inoculation sur la taille des grains de solidification . . . . .	88
4.5	Classement des fractions intragranulaires après ajouts de poudres inoculantes . . . . .	90
4.6	Influence de l'ajout de poudres inoculantes sur la taille moyenne interceptée . . . . .	90
4.7	Analyse de la microségrégation après inoculation par poudres . . . . .	94
4.8	Inclusions avec un cœur riche en hafnium et une périphérie de type MnS . . . . .	95
4.9	Microstructures de la zone équiaxe de aciers référence et inoculés au cérium . . . . .	99
4.10	Influence du cérium sur la taille de grains équiaxes . . . . .	100
4.11	Influence du cérium sur la forme des grains équiaxes . . . . .	100
4.12	Influence de l'addition de cérium sur les longueurs interceptées . . . . .	101
4.13	Effet du cérium sur les populations inclusionnaires . . . . .	102
4.14	Proportions de cérium dissous et de cérium inclusionnaire . . . . .	104
4.15	Effet de l'addition de ferroalliage sur la composition initiale du liquide . . . . .	105
4.16	Effets du ferrocérium : restriction de croissance et intervalle de solidification . . . . .	106
4.17	Espacement entre bras secondaires expérimental et calculé en fonction du cérium . . . . .	108
4.18	Effet du cérium sur l'intensité de la microségrégation . . . . .	109
4.19	Effet de la teneur en cérium sur la densité de la phase liquide . . . . .	110
4.20	Composition des inclusions calculée à 1327 °C avec Thermo-Calc . . . . .	111
4.21	Effet du cérium sur la forme de l'interface lingot/moule en cuivre . . . . .	113
4.22	Thermogrammes obtenus lors des essais d'inoculation poudres en four VIM . . . . .	115
4.23	Schéma de la position des macrographies présentées sur les lingots VIM 8 kg . . . . .	117
4.24	Macroattaques HCl des lingots VIM inoculés poudres . . . . .	118
4.25	Microattaques Béchet-Beaujard des lingots VIM inoculés poudres . . . . .	119
4.26	Fraction surfacique de zone colonnaire sur les pieds de lingots inoculés poudres . . . . .	120
4.27	Structures équiaxes des lingots VIM inoculés poudres . . . . .	121
4.28	Exemples d'inclusions dans un des lingots 8 kg référence . . . . .	122
4.29	Thermogrammes obtenus lors des essais d'inoculation cérium en four VIM . . . . .	123
4.30	Macroattaques HCl des lingots VIM inoculés cérium . . . . .	125
4.31	Microattaques Béchet-Beaujard des lingots VIM inoculés cérium . . . . .	126
4.32	Structures équiaxes des lingots VIM inoculés cérium . . . . .	127



4.33	Compositions et masses des inclusions des lingots 8 kg inoculés cérium . . . . .	128
4.34	Exemples d'inclusions dans le lingot 8 kg inoculé cérium en lingotière . . . . .	128
4.35	Rendement de l'addition en termes de cérium dissous et inclusionnaire . . . . .	129
4.36	Effet de l'inoculation sur la peau de la tête du lingot 6,2 t . . . . .	132
4.37	Effet de l'inoculation sur les défauts macroscopiques rencontrés . . . . .	133
4.38	Teneur en cérium total le long de l'axe vertical à mi-rayon du lingot 6,2 t . . . . .	134
4.39	Microstructures des zones caractéristiques du lingot 6,2 t référence . . . . .	135
4.40	Macrostructures des lingots 6,2 t . . . . .	136
4.41	Microstructures des lingots 6,2 t . . . . .	138
4.41	Microstructures des lingots 6,2 t . . . . .	139
4.42	Influence de l'ajout de cérium sur la taille de grains équiaux pour les lingots 6,2 t . . . . .	140
4.43	Mesures d'espacements dendritiques sur les lingots 6,2 t . . . . .	141
4.44	Profil inclusionnaire du lingot inoculé 6,2 t . . . . .	142
4.45	Teneur en Ce dissous et S inclusionnaire sur l'axe central du lingot 6,2 t inoculé . . . . .	142
4.46	Exemples d'inclusion en grappes . . . . .	143
4.47	Exemple d'inclusions du lingot 6,2 t inoculé retrouvées dans des cavités . . . . .	143
4.48	Influence de l'ajout de cérium sur la macroségrégation sur l'axe des lingots 6,2 t . . . . .	144
A.1	Fonction de répartition des tailles du ferroalliage de cérium . . . . .	152
A.2	Microstructure MEB d'un grain de poudre de ferroalliage de cérium . . . . .	153
A.3	Fonctions de répartition des tailles inoculants exogènes . . . . .	154
A.4	Densités volumiques de classe calculées des inoculants exogènes . . . . .	155
B.1	Diagrammes $\ln(a_{Ce}) - \ln(a_O) - \ln(a_S)$ à 1600 °C issus de la littérature . . . . .	162
B.2	Diagrammes calculés $\log(a_{Ce}) - \log(a_O) - \log(a_S)$ à 1600 °C . . . . .	163
B.3	État inclusionnaire final en fonction du cérium ajouté dans une nuance 42CrMo4 . . . . .	164
B.4	État final d'un acier 42CrMo4 en fonction de la composition en O et en S . . . . .	165
B.5	État inclusionnaire final d'un acier 42CrMo4 prédit par Thermo-Calc . . . . .	165
D.1	Macrographies des lingots 100Cr6 inoculés en sole froide au cérium . . . . .	175
D.2	Évolution de la taille de grains de la nuance 100Cr6 avec la teneur en cérium . . . . .	175
D.3	Formes et morphologies des grains de 100Cr6 inoculé Ce en sole froide . . . . .	175
D.4	Macrographies des lingots 100Cr6 inoculés au cérium prélevés en creuset VIM . . . . .	177
D.5	Synthèse des mesures effectuées sur les prélèvements 100Cr6 inoculés Ce . . . . .	177
D.6	Macrographies des lingots 100Cr6 VIM de 20 kg inoculés cérium . . . . .	178
D.7	Micrographies des lingots 100Cr6 inoculés au cérium coulés en VIM . . . . .	179
D.8	Synthèse des mesures effectuées sur les lingots de 20 kg 100Cr6 inoculés Ce . . . . .	179
D.9	Influence du misfit de la poudre ajoutée sur la taille de grains . . . . .	180
D.10	Mesures effectuées sur les lingots 100Cr6 coulés en sole froide avec ajouts de poudre . . . . .	181
E.1	Macrographies des lingots sole froide 42CrMo4 inoculés poudres . . . . .	184
E.2	Macrographies des lingots sole froide 100Cr6 inoculés poudres . . . . .	185
E.3	Macrographies sole froide 42CrMo4 inoculés cérium après mesure de taille de grains . . . . .	186
E.4	Micrographies sole froide 42CrMo4 inoculés poudres après mesures . . . . .	187
E.5	Micrographies sole froide 100Cr6 inoculés poudres après mesures . . . . .	188
E.6	Macrographies des lingots 8 kg après découpe de la masselotte . . . . .	189
E.7	Micrographies des lingots 6,2 t après mesure de taille de grains . . . . .	190

F.1	Effet d'un ajout de $\text{Si}_3\text{N}_4$ sur la variation d'énergie libre associée la germination . . . . .	193
F.2	Exemples de morceaux d'oxydes flottant à la surface de la goutte liquide . . . . .	196
F.3	Comparaison des profils de température expérimentaux et simulés par COMSOL . . . . .	197
F.4	Détermination des conditions (G,V) sur l'axe d'un bouton de sole froide . . . . .	198
F.5	Carte de sélection de phase à différentes intensités de convection . . . . .	202

## Bibliographie

- [Andersson *et al.*, 2011] ANDERSSON, M., JANIS, J., HOLAPPA, L., KIVIO, M., NAVEAU, P., BRADNT, M., ESPINOSA, D., BELLAVIA, L., VANDEN EYNDE, X., de COURCY, E., CHAPUIS, L., IUNG, T., EKEROT, S. et VAN DER EIJK, C. (2011). Grain size control in steel by means of dispersed non-metallic inclusions - GRAINCONT. Rapport technique, European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Research Fund for Coal and Steel Unit.
- [Appolaire *et al.*, 2008] APPOLAIRE, B., COMBEAU, H. et LESOULT, G. (2008). Modeling of equiaxed growth in multicomponent alloys accounting for convection and for the globular/dendritic morphological transition. *Materials Science and Engineering : A*, 487(1-2):33–45.
- [ASTM, 2013] ASTM (2013). E112-13. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [Atkins *et al.*, 2006] ATKINS, P., DE PAULA, J. et WALTERS, V. (2006). *Physical Chemistry*. Macmillan Higher Education.
- [Ayata *et al.*, 1984] AYATA, K., MORI, T., FUJIMOTO, T., OHNISHI, T. et WAKASUGI, I. (1984). Improvement of macrosegregation in continuously cast bloom and billet by electromagnetic stirring. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 24(11):931–939.
- [Aziz et Boettinger, 1994] AZIZ, M. et BOETTINGER, W. (1994). On the transition from short-range diffusion-limited to collision-limited growth in alloy solidification. *Acta metallurgica et materialia*, 42(2):527–537.
- [Bellot *et al.*, 2013] BELLOT, J.-P., DESCOTES, V. et JARDY, A. (2013). Numerical modeling of inclusion behavior in liquid metal processing. *JOM*, 65(9):1164–1172.
- [Bi *et al.*, 2014] BI, Y., KARASEV, A. V. et JÖNSSON, P. G. (2014). Three dimensional evaluations of REM clusters in stainless steel. *ISIJ international*, 54(6):1266–1273.
- [Bragg *et al.*, 1965] BRAGG, L., BRAGG, W. H., BRAGG, W. L. et CLARINGBULL, G. (1965). *The Crystalline State : Crystal Structures of Minerals*. Bell.
- [Bramfitt, 1970] BRAMFITT, B. L. (1970). The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. *Metallurgical Transactions*, 1(7):1987–1995.
- [Braun et Skok, 1965] BRAUN, M. et SKOK, Y. (1965). Influence of cerium on the properties and structure of cast pure iron. *Russ. Cast. Prod.*, 8:360–361.
- [Bunn *et al.*, 1999] BUNN, A., SCHUMACHER, P., KEARNS, M., BOOTHROYD, C. et GREER, A. (1999). Grain refinement by Al–Ti–B alloys in aluminium melts : a study of the mechanisms of poisoning by zirconium. *Materials Science and Technology*, 15(10):1115–1123.

- [Cawley et Lee, 1994] CAWLEY, J. D. et LEE, W. E. (1994). Oxide ceramics. *Materials Science and Technology*.
- [Ceotto, 2013] CEOTTO, D. (2013). Thermal diffusivity, viscosity and prandtl number for molten iron and low carbon steel. *High Temperature*, 51(1):131–134.
- [Chang, 2008] CHANG, J.-K. (2008). *The effect of microstructure on cavitation during hot deformation in fine-grained AA5083 aluminum alloy sheet material*. Thèse de doctorat, The University of Texas at Austin.
- [Chaus, 2014] CHAUS, A. (2014). Microstructural and properties evaluation of M2 high speed steel after inoculating addition of powder W and WC. *Materials Science and Technology*, 30(9):1105–1115.
- [Chaus et Porubski, 2012] CHAUS, A. et PORUBSKI, Y. (2012). Effect of modifying tungsten additions on formation of primary structure of R6M5-type high-speed steel. *The Physics of Metals and Metallography*, 113(11):1068–1078.
- [Chaus, 2005] CHAUS, A. S. (2005). Application of bismuth for solidification structure refinement and properties enhancement in as-cast high-speed steels. *ISIJ international*, 45(9):1297–1306.
- [Chermant et Coster, 1989] CHERMANT, J. et COSTER, M. (1989). *Précis d'analyse d'images*. Presses du CNRS.
- [Chung et al., 2008] CHUNG, T.-I., LEE, J.-B., KANG, J.-G., JO, J.-O., KIM, B.-H. et PAK, J.-J. (2008). Thermodynamic interactions of Nb and Mo on Ti in liquid iron. *Materials transactions*, 49(4):854–859.
- [Coh et Vanderbilt, 2008] COH, S. et VANDERBILT, D. (2008). Structural stability and lattice dynamics of SiO<sub>2</sub> cristobalite. *Physical Review B*, 78(5):054117.
- [Combeau et al., 2016] COMBEAU, H., ZALOŽNIK, M. et BEDEL, M. (2016). Predictive capabilities of multiphysics and multiscale models in modeling solidification of steel ingots and dc casting of aluminum. *Jom*, 68(8):2198–2206.
- [Combeau et al., 2009] COMBEAU, H., ZALOŽNIK, M., HANS, S. et RICHY, P. E. (2009). Prediction of macrosegregation in steel ingots : influence of the motion and the morphology of equiaxed grains. *Metallurgical and materials transactions B*, 40(3):289–304.
- [Cramb, 2003] CRAMB, A. W. (2003). *The Making, Shaping and Treating of Steel : Casting Volume*. AISE Steel Foundation.
- [Crussard et al., 1959] CRUSSARD, C., KOHN, A., de BEAULIEU, C. et PHILIBERT, J. (1959). Étude de la ségrégation de l'arsenic et du cuivre par la technique autoradiographique et examen quantitatif à la microsonde castaing. *Revue de Métallurgie*, 56(4):395–406.
- [Cui et al., 2012] CUI, Z., SUN, Y. et QU, J. (2012). Molecular dynamics simulation of reduced CeO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 226:24–29.
- [Dantzig et Rappaz, 2009] DANTZIG, J. et RAPPAZ, M. (2009). *Solidification*. Engineering sciences. EFPL Press.
- [Dehoff et al., 1972] DEHOFF, R. T., RHINES, F. N. et MONTUELLE, J. (1972). *Microscopie quantitative*. Masson.
- [Delorme et al., 1977] DELORME, J., LAUBIN, M. et MAAS, H. (1977). Solidification of large forging ingots. *Casting and Solidification of Steel*. IPC Science and Technology Press Ltd., Guildford, England. 1977, 213-276.

- [Demurger, 2018] DEMURGER, J. (2018). Simulations THERCAST des coulées VIM CREAS. Résultats présentés lors d’une réunion de travail du FUI SOFT-DEFIS (21ème appel à projet du Fond Unique Interministeriel, projet SOFTware for the DEvelopment of Fine Ingot Structure).
- [Descotes *et al.*, 2015] DESCOTES, V., MIGOT, S., ROBAUT, F., BELLOT, J.-P., PERRIN-GUÉRIN, V., WITZKE, S. et JARDY, A. (2015). TEM characterization of a titanium nitride (TiN) inclusion in a Fe-Ni-Co maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(7):2793–2795.
- [Develey, 2000] DEVELEY, G. (2000). Chauffage par induction électromagnétique : principes. *Techniques de l’Ingénieur*, 5:935.
- [Domitner *et al.*, 2010] DOMITNER, J., KHARICHA, A., GRASSER, M. et LUDWIG, A. (2010). Reconstruction of three-dimensional dendritic structures based on the investigation of microsegregation patterns. *steel research international*, 81(8):644–651.
- [Easton *et al.*, 2010] EASTON, M., DAVIDSON, C. et ST JOHN, D. (2010). Effect of alloy composition on the dendrite arm spacing of multicomponent aluminum alloys. *Metallurgical and materials transactions A*, 41(6):1528–1538.
- [Ferreira *et al.*, 2018] FERREIRA, T., PINCHON, M., SCHINDELIN, J., RASBAND, W., HINER, M., MUTTERER, J., MIURA, K., VANDERESSE, N., LEE, P. J. et EGLINGER, J. (2018). IJ BAR. <https://github.com/TFERR/Scripts>, doi=10.5281/zenodo.495245.
- [Fischer et Ackermann, 1967] FISCHER, W. et ACKERMANN, W. (1967). The oxygen solubility in undercooled iron melts. *Arch Eisenhüttenw*, 38(1):15–20.
- [Fogaing *et al.*, 2006] FOGAING, E. Y., LORGUILLOUX, Y., HUGER, M. et GAULT, C. (2006). Young’s modulus of zirconia at high temperature. *Journal of materials science*, 41(22):7663–7666.
- [Fu *et al.*, 2007] FU, H., XIAO, Q., KUANG, J., JIANG, Z. et XING, J.-d. (2007). Effect of rare earth and titanium additions on the microstructures and properties of low carbon Fe–B cast steel. *Materials Science and Engineering : A*, 466(1):160–165.
- [Fuloria *et al.*, 2008] FULORIA, D., LEE, P. D. et BERNARD, D. (2008). Microtomographic characterization of columnar Al–Cu dendrites for fluid flow and flow stress determination. *Materials Science and Engineering : A*, 494(1):3–9.
- [Gagnoud *et al.*, 1988] GAGNOUD, A., ETAY, J. et GARNIER, M. (1988). The levitation melting process using cold crucible technique. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 28(1):36–40.
- [Galenko *et al.*, 2004] GALENKO, P., FUNKE, O., WANG, J. et HERLACH, D. (2004). Kinetics of dendritic growth under the influence of convective flow in solidification of undercooled droplets. *Materials Science and Engineering : A*, 375:488–492.
- [Geise et Herzig, 1985] GEISE, J. et HERZIG, C. (1985). Lattice and grain-boundary diffusion of niobium in iron. *Chemischer Informationsdienst*, 16(51):no–no.
- [Genneson *et al.*, 2017] GENNESSON, M., DALOZ, D., ZOLLINGER, J., ROUAT, B., DEMURGER, J., POIRIER, D. et COMBEAU, H. (2017). Inoculation in lab scale low alloyed steel castings. *In TMS Annual Meeting & Exhibition*, pages 486–489. BCASST.
- [Genneson *et al.*, 2018a] GENNESSON, M., DALOZ, D., ZOLLINGER, J., ROUAT, B., DEMURGER, J., POIRIER, D. et COMBEAU, H. (2018a). Inoculation experiments in lab scale castings of low alloyed steel. *In 6th Decennial International Conference on Solidification Processing*, pages 577–585. Springer.

- [Gennesson *et al.*, prepa] GENNESSON, M., DALOZ, D., ZOLLINGER, J., ROUAT, B., DEMURGER, J., POIRIER, D. et COMBEAU, H. (in prep.a). Cerium effect on solidification structures in low alloy 42CrMo4 steel.
- [Gennesson *et al.*, prepb] GENNESSON, M., DALOZ, D., ZOLLINGER, J., ROUAT, B., DEMURGER, J., POIRIER, D. et COMBEAU, H. (in prep.b). Inoculation effect on the solidification structure and microsegregation intensity by direct powder addition into 42CrMo4 low alloyed steel.
- [Gennesson *et al.*, 2018b] GENNESSON, M., ZOLLINGER, J., DALOZ, D., ROUAT, B., DEMURGER, J. et COMBEAU, H. (2018b). Three dimensional methodology to characterize large dendritic equiaxed grains in industrial steel ingots. *Materials (Basel, Switzerland)*, 11(6).
- [Gennesson *et al.*, 2018c] GENNESSON, M., ZOLLINGER, J., DALOZ, D., ROUAT, B., DEMURGER, J. et COMBEAU, H. (2018c). True solidification grain size in industrial 100Cr6 ingot. In *3rd Ingot Casting, Rolling and Forging Conference, ICRF 2018*. Jernkontoret.
- [Ghosh, 2000] GHOSH, A. (2000). *Secondary steelmaking : principles and applications*. CRC Press.
- [Ghosh et Dimiduk, 2011] GHOSH, S. et DIMIDUK, D. M. (2011). *Computational methods for microstructure-property relationships*. Springer.
- [Gokhale *et al.*, 2005] GOKHALE, A., TEWARI, A. et GARMESTANI, H. (2005). Constraints on microstructural two-point correlation functions. *Scripta Materialia*, 53(8):989–993.
- [Gong *et al.*, 2010] GONG, J., TANG, T. et XIAO, Y. (2010). Effect of WC/W2C on the microstructure and abrasion resistance of high-boron hardfacing alloys. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*, 23(6):439–445.
- [Gonzalez et Woods, 2002] GONZALEZ, R. C. et WOODS, R. E. (2002). Digital image processing second edition. *Beijing : Publishing House of Electronics Industry*, 455.
- [Gorin, 1994] GORIN, O. (1994). Étude des transferts de masse et de chaleur lors de l’engraissement et de la refusion de plaques métalliques plongées dans du métal liquide. Rapport technique, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [Granasy *et al.*, 2003] GRANASY, L., PUSZTAI, T., WARREN, J. A., DOUGLAS, J. F., BÖRZSÖNYI, T. et FERREIRO, V. (2003). Growth of ‘dizzy dendrites’ in a random field of foreign particles. *Nature Materials*, 2(2):92.
- [Greer *et al.*, 2003] GREER, A. L., COOPER, P. S., MEREDITH, M. W., SCHNEIDER, W., SCHUMACHER, P., SPITTLE, J. A. et TRONCHE, A. (2003). Grain refinement of aluminium alloys by inoculation. *Advanced Engineering Materials*, 5(1-2):81–91.
- [Grong *et al.*, 2006] GRONG, Ø., KOLBEINSEN, L., van DER EIJK, C. et TRANELL, G. (2006). Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys. *ISIJ international*, 46(6):824–831.
- [Guo et Suito, 1999] GUO, M. et SUITO, H. (1999). Influence of dissolved cerium and primary inclusion particles of Ce2O3 and CeS on solidification behavior of Fe-0.20 mass% C-0.02 mass% P alloy. *ISIJ international*, 39(7):722–729.
- [Haakonsen *et al.*, 2011] HAAKONSEN, F., SOLBERG, J., KLEVAN, O. et van der EIJK, C. (2011). Grain refinement of austenitic manganese steels. *AISTech 2011 Proceedings*, 2:763–771.
- [Hampshire, 1994] HAMPSHIRE, S. (1994). Nitride ceramics. *Materials Science and Technology*.

- [Han *et al.*, 1985] HAN, Q., DONG, Y., FENG, X., XIANG, C. et YANG, S. (1985). Equilibria between rare earth elements and sulfur in molten iron. *Metallurgical Transactions B*, 16(4):785–792.
- [Harba *et al.*, 1991] HARBA, R., JACQUET, G. et RAUTUREAU, M. (1991). Traitement de trois images MEB issues de la même scène : une aide à l’expertise de monuments historiques. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 2(5):547–560.
- [Heintze et McPherson, 1986] HEINTZE, G. et MCPHERSON, R. (1986). Solidification control of submerged arc welds in steels by inoculation with Ti. *Welding Journal*, 65(3):71s–82s.
- [Hénault, 2006] HÉNAULT, E. (2006). Method of automatic characterization of inclusion population by a SEM-FEG/EDS/Image analysis system. *JEOL News*, 41.
- [Herlach, 2015] HERLACH, D. M. (2015). Dendrite growth kinetics in undercooled melts of intermetallic compounds. *Crystals*, 5(3):355–375.
- [Heyvaert *et al.*, 2017] HEYVAERT, L., BEDEL, M., ZALOŽNIK, M. et COMBEAU, H. (2017). Modeling of the coupling of microstructure and macrosegregation in a direct chill cast Al-Cu billet. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48(10):4713–4734.
- [Hu *et al.*, 2016] HU, C., WU, K., TROTSAN, A., LI, Y., ISAYEV, O., HRESS, O. et RODIONOVA, I. (2016). Effect of microadditives on center segregation and mechanical properties of high-strength low-alloy steels. *Metallurgist*, 60(7-8):888–895.
- [Humnabadkar, 2008] HUMNABADKAR, P. (2008). Pattern recognition and synthesis of material microstructures. Mémoire de master, Indian Institute of Technology Madras.
- [Hunt, 1984] HUNT, J. (1984). Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials science and engineering*, 65(1):75–83.
- [Isobe, 2010] ISOBE, K. (2010). Effect of Mg addition on solidification structure of low carbon steel. *ISIJ international*, 50(12):1972–1980.
- [Ivanoff, 2017] IVANOFF, T. A. (2017). *Reconstruction of solidification history from cast microstructure in remelted nickel alloy 718*. Thèse de doctorat, University of Texas.
- [Ivanoff *et al.*, 2016] IVANOFF, T. A., WATT, T. J. et TALEFF, E. M. (2016). Microstructure characterization of nickel alloy 718 with automated optical image processing. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016*, pages 19–25.
- [Jackson *et al.*, 1966] JACKSON, K., HUNT, J., UHLMANN, D. et SEWARD, T. (1966). On origin of equiaxed zone in castings. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236(2):149.
- [Jagnow *et al.*, 2004] JAGNOW, R., DORSEY, J. et RUSHMEIER, H. (2004). Stereological techniques for solid textures. In *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, volume 23, pages 329–335. ACM.
- [Janke et Fischer, 1978] JANKE, D. et FISCHER, W. A. (1978). Deoxidation equilibria of cerium, lanthanum, and hafnium in liquid iron. *steel research international*, 49(9):425–430.
- [Kavulicova *et al.*, 2006] KAVULICOVA, J., IVÁNOVÁ, D., DURISIN, J., SUCIK, G. et SKROBIAN, M. (2006). Calculation of liquidus temperature for steel by Le Chatelier-Shreder and van Laar-Bowen equations. *Kovove Materialy*, 44(3):181–184.
- [Keene, 1993] KEENE, B. (1993). Review of data for the surface tension of pure metals. *International Materials Reviews*, 38(4):157–192.

- [Keene *et al.*, 1982] KEENE, B. J., MILLS, K., BRYANT, J. et HONDROS, E. (1982). Effects of interaction between surface active elements on the surface tension of iron. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 21(4):393–403.
- [Kermanpur *et al.*, 2010] KERMANPUR, A., ESKANDARI, M., PURMOHAMAD, H., SOLTANI, M. et SHATERI, R. (2010). Influence of mould design on the solidification of heavy forging ingots of low alloy steels by numerical simulation. *Materials & Design*, 31(3):1096–1104.
- [Kimura *et al.*, 2013] KIMURA, K., FUKUMOTO, S., SHIGESATO, G.-i. et TAKAHASHI, A. (2013). Effect of Mg addition on equiaxed grain formation in ferritic stainless steel. *ISIJ international*, 53(12):2167–2175.
- [Kluken *et al.*, 1990] KLUKEN, A., GRONG, Ø. et RØRVIK, G. (1990). Solidification microstructures and phase transformations in Al-Ti-Si-Mn deoxidized steel weld metals. *Metallurgical Transactions A*, 21(7):2047–2058.
- [Korcakova *et al.*, 2001] KORCAKOVA, L., HALD, J. et SOMERS, M. A. (2001). Quantification of laves phase particle size in 9CrW steel. *Materials Characterization*, 47(2):111–117.
- [Korolczuk-Hejnak *et al.*, 2015] KOROLCZUK-HEJNAK, M., MIGAS, P. et ŚLĘZAK, W. (2015). Determination of the liquid steel viscosity curves using a high temperature rheometer. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 602, page 012037. IOP Publishing.
- [Koseki *et al.*, 2003] KOSEKI, T., INOUE, H., FUKUDA, Y. et NOGAMI, A. (2003). Numerical simulation of equiaxed grain formation in weld solidification. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(2):183–195.
- [Kubaschewski, 2013] KUBASCHEWSKI, O. (2013). *Iron—Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media.
- [Kudoh *et al.*, 2008] KUDOH, M., IGARASHI, K., MATSUURA, K. et OHSASA, K. (2008). Peritectic transformation in low carbon steels containing high phosphorus concentration. *ISIJ international*, 48(3):334–339.
- [Kukhtin et Cheremnykh, 1980] KUKHTIN, M. V. et CHEREMNYKH, V. (1980). Interactions between REM and harmful impurities in Cr-Ni steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 22(10):715–720.
- [Kumar *et al.*, 2012] KUMAR, A., ZALOŽNIK, M., COMBEAU, H., DEMURGER, J. et WENDENBAUM, J. (2012). Experimental and numerical studies of the influence of hot top conditions on macrosegregation in an industrial steel ingot. In *Proceeding of the first international conference on ingot casting, rolling and forging, IRCF, Aachen, Germany*. Ingot Rolling Casting Forging Conference.
- [Kumara *et al.*, 2012] KUMARA, J., JANAKA, G., HAYANO, K. et OGIWARA, K. (2012). Image analysis techniques on evaluation of particle size distribution of gravel. *Intern. J. of Geomate*, 3(1–5):290–297.
- [Kurz, 2001] KURZ, W. (2001). Solidification microstructure-processing maps : Theory and application. *Advanced Engineering Materials*, 3(7):443–452.
- [Kwon *et al.*, 2015] KWON, S. K., PARK, J. S. et PARK, J. H. (2015). Influence of refractory-steel interfacial reaction on the formation behavior of inclusions in Ce-containing stainless steel. *ISIJ International*, 55(12):2589–2596.
- [Lamb, 1932] LAMB, H. (1932). *Hydrodynamics*. Cambridge university press.
- [Laren et Fredriksson, 1972] LAREN, I. et FREDRIKSSON, J. (1972). Relations between ingot size and microsegregations. *Scand. J. Metallurgy*, pages 59–68.



- [Leriche, 2015] LERICHE, N. (2015). *Étude de la Transition Colonnaire-Equiaxe dans les lingots et en coulée continue d'acier et influence du mouvement des grains*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [Leriche et al., 2015] LERICHE, N., COMBEAU, H., GANDIN, C.-A. et ZALOŽNIK, M. (2015). Modelling of columnar-to-equiaxed and equiaxed-to-columnar transitions in ingots using a multiphase model. *In IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 84, page 012087. IOP Publishing.
- [Lesoult, 2005] LESOULT, G. (2005). Macrosegregation in steel strands and ingots : Characterisation, formation and consequences. *Materials Science and Engineering : A*, 413:19–29.
- [Li et al., 1988] LI, H., MCLEAN, A., RUTTER, J. et SOMMERVILLE, I. (1988). Influence of rare earth metals on the nucleation and solidification behavior of iron and 1045 steel. *Metallurgical Transactions B*, 19(3):383–395.
- [Li et al., 2017] LI, M., LI, J.-M., ZHENG, Q., QIU, D., WANG, G. et ZHANG, M.-X. (2017). A new grain refiner for ferritic steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48(6):2902–2912.
- [Li et al., 2011] LI, W., WANG, R., LI, D. et FANG, D. (2011). A model of temperature-dependent young's modulus for ultrahigh temperature ceramics. *Physics Research International*, 2011.
- [Lipton et al., 1987] LIPTON, J., GLICKSMAN, M. et KURZ, W. (1987). Equiaxed dendrite growth in alloys at small supercooling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 18(2):341–345.
- [Liu et al., 2004] LIU, L., HUANG, T., XIONG, Y., YANG, A., ZHAO, Z., ZHANG, R. et LI, J. (2004). Cast structure and mechanical properties of fine grained superalloy K4169 by addition of refiners. *In 10th International Symposium on Superalloys, Pennsylvania*, volume 19, pages 493–500.
- [Liu et al., 2015] LIU, Q.-x., LU, D.-p., LEI, L., QIANG, H., FU, Q.-f. et ZHE, Z. (2015). Effect of mischmetal on as-cast microstructure and mechanical properties of M2 high speed steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 22(3):245–249.
- [Liu et al., 2007] LIU, Z., KOBAYASHI, Y., KUWABARA, M. et NAGAI, K. (2007). Interaction between phosphorus micro-segregation and sulfide precipitation in rapidly solidified steel — utilization of impurity elements in scrap steel. *Materials transactions*, 48(12):3079–3087.
- [Lupis et Elliott, 1966] LUPIS, C. et ELLIOTT, J. (1966). Generalized interaction coefficients : Part I : Definitions. *Acta metallurgica*, 14(4):529–538.
- [Madison et al., 2008] MADISON, J., SPOWART, J., ROWENHORST, D., FIEDLER, J. et POLLOCK, T. (2008). Characterization of three-dimensional dendritic structures in nickel-base single crystals for investigation of defect formation. *In Superalloys Conf. Proc., Champion, PA*.
- [Martorano et Capocchi, 2000] MARTORANO, M. et CAPOCCHI, J. (2000). Dendrite structure control in directionally solidified bronze castings. *International Journal of Cast Metals Research*, 13(1):49–58.
- [Maruyama et al., 1999] MARUYAMA, T., MATSUURA, K., KUDOH, M. et ITOH, Y. (1999). Peritectic transformation and austenite grain formation for hyper-peritectic carbon steel. *Tetsu-to-Hagané*, 85(8): 585–591.
- [Mary, 2017] MARY, H. (2017). read-roi. [github.com/hadim/read-roi](https://github.com/hadim/read-roi).
- [Matsuzawa et al., 2015] MATSUZAWA, S., YOSHIKAWA, G., HIRATA, K., MIYASAKA, F., NAKAI, Y., TSUDA, M. et KOMEMUSHI, Y. (2015). Coupled 3-D analysis employing FEM and particle method—experimental verification of cold crucible induction melting. *IEEE Transactions on Magnetics*, 51(3):1–4.

- [Mazet, 1995] MAZET, T. (1995). *Étude des structures de solidification et des ségrégations dans les lingots*. Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France.
- [Memarpour, 2010] MEMARPOUR, A. (2010). *A study on the submerged entry nozzels (SEN) respecting clogging and decarburization*. Thèse de doctorat, US-AB.
- [Mendez Boveda, 2012] MENDEZ BOVEDA, S. (2012). *Étude des effets des impuretés et des éléments d'addition sur la croissance du graphite dans les fontes*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [Miettinen, 2000] MIETTINEN, J. (2000). Thermodynamic-kinetic simulation of constrained dendrite growth in steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(2):365–379.
- [Miettinen et Louhenkilpi, 1994] MIETTINEN, J. et LOUHENKILPI, S. (1994). Calculation of thermophysical properties of carbon and low alloyed steels for modeling of solidification processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25(6):909–916.
- [Miettinen et al., 2010] MIETTINEN, J., LOUHENKILPI, S., KYTÖNEN, H. et LAINE, J. (2010). IDS : thermodynamic–kinetic–empirical tool for modelling of solidification, microstructure and material properties. *Mathematics and computers in simulation*, 80(7):1536–1550.
- [Mills et al., 1987] MILLS, A., THEWLIS, G. et WHITEMAN, J. (1987). Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite. *Materials Science and Technology*, 3(12):1051–1061.
- [Mizukami et al., 2012] MIZUKAMI, H., HAYASHI, K., NUMATA, M. et YAMANAKA, A. (2012). Prediction of solid-liquid interfacial energy of steel during solidification and control of dendrite arm spacing. *ISIJ international*, 52(12):2235–2244.
- [Mizumoto et al., 2008] MIZUMOTO, M., SASAKI, S., OHGAI, T. et KAGAWA, A. (2008). Development of new additive for grain refinement of austenitic stainless steel. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(1-4):49–55.
- [Monroe et al., 2017] MONROE, W. S., MONROE, C. et FOLEY, R. (2017). The spacing transform : Application and validation. *Materials Characterization*, 127:88–94.
- [Moroz et Prihod'ko, 2014] MOROZ, V. et PRIHOD'KO, E. (2014). K diffuzii èlementov v rasplavah i splavah. *Fundamental'nye i prikladnye problemy èrnoy metallurgii*.
- [Mott et Nabarro, 1940] MOTT, N. et NABARRO, F. N. (1940). An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model. *Proceedings of the Physical Society*, 52(1):86.
- [Nakajima et al., 2003] NAKAJIMA, K., HASEGAWA, H., KHUMKOA, S. et MIZOGUCHI, S. (2003). Effect of a catalyst on heterogeneous nucleation in pure and Fe-Ni alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34(5):539–547.
- [Nakajima et al., 2006] NAKAJIMA, K., OHTA, H., SUITO, H. et JÖNSSON, P. (2006). Effect of oxide catalyst on heterogeneous nucleation in Fe-10mass% Ni alloys. *ISIJ international*, 46(6):807–813.
- [Naumovich et al., 1980] NAUMOVICH, N., BODYAKO, M. et KASICHEV, V. (1980). Statistical parameters of some polyhedrons. *Praktische Metallographie*, 17(4):192–200.
- [Nguyen-Thi et al., 2012] NGUYEN-THI, H., SALVO, L., MATHIESEN, R. H., ARNBERG, L., BILLIA, B., SUERY, M. et REINHART, G. (2012). On the interest of synchrotron X-ray imaging for the study of solidification in metallic alloys. *Comptes Rendus Physique*, 13(3):237–245.

- [Nuri *et al.*, 1982] NURI, Y., OHASHI, T., HIROMOTO, T. et KITAMURA, O. (1982). Solidification microstructure of ingots and continuously cast slabs treated with rare earth metal. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 22(6):399–407.
- [Ohashi *et al.*, 1976] OHASHI, T., HIROMOTO, T., FUJII, H., NURI, Y. et ASANO, K. (1976). Effect of oxides on nucleation behaviour in supercooled Fe. *Tetsu-to-Hagané*, 62(6):614–623.
- [Ohno et Matsuura, 2008] OHNO, M. et MATSUURA, K. (2008). Refinement of as-cast austenite microstructure in S45C steel by titanium addition. *ISIJ international*, 48(10):1373–1379.
- [Olmedilla Gonzalez de Mendoza, 2017] Olmedilla Gonzalez de MENDOZA, A. (2017). *Étude du mouvement des grains et de leur empilement : application à la solidification d’alliages métalliques*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [Otsu, 1979] OTSU, N. (1979). A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 9(1):62–66.
- [Pabst et Gregorová, 2013] PABST, W. et GREGOROVÁ, E. (2013). Elastic properties of silica polymorphs—a review. *Ceramics-Silikaty*, 57(3):167–184.
- [Park, 2011] PARK, J. H. (2011). Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel : Computational and experimental study of inclusion evolution. *Calphad*, 35(4):455–462.
- [Park *et al.*, 2012] PARK, J. S., LEE, C. et PARK, J. H. (2012). Effect of complex inclusion particles on the solidification structure of Fe-Ni-Mn-Mo alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(6):1550–1564.
- [Paul, 1981] PAUL, J. L. (1981). Distribution curves of sectional areas through some families of convex particles. *Journal of Microscopy*, 122(2):165–172.
- [Perrot, 2002] PERROT, P. (2002). *Propriétés thermodynamiques des composés minéraux*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [Picot, 2017] PICOT, T. (2017). Reproductibilité des structures de solidification en creuset froid. Mémoire de master, Université de Lorraine.
- [Pomeau, 1983] POMEAU, Y. (1983). Sur un problème de stéréologie. In *Annales de l’IHP*, volume 38, pages 75–80.
- [Pound, 1958] POUND, G. (1958). Liquid metals and solidification. *ASM., Cleaveland*.
- [Qingyou *et al.*, 1988] QINGYOU, H. *et al.* (1988). A parameter for evaluating ability of grain refinement of solute elements. *Acta Metall Sin*, 24(5):392–396.
- [Qiyong, 1986] QIYONG, H. (1986). Physicochemical characteristics of rare earth elements in ironmaking and steelmaking. *Journal of the Less Common Metals*, 126:73–82.
- [Quested et Greer, 2005] QUESTED, T. E. et GREER, A. (2005). Athermal heterogeneous nucleation of solidification. *Acta materialia*, 53(9):2683–2692.
- [Rappaz et Blank, 1986] RAPPAZ, M. et BLANK, E. (1986). Simulation of oriented dendritic microstructures using the concept of dendritic lattice. *Journal of crystal growth*, 74(1):67–76.
- [Rappaz et Boettinger, 1999] RAPPAZ, M. et BOETTINGER, W. (1999). On dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. *Acta Materialia*, 47(11):3205–3219.
- [Reilly, 2016] REILLY, N. (2016). *Hétérogénéités de fabrication des aluminures de titane : caractérisation et maîtrise de leurs formations en coulée centrifuge*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

- [Reiter *et al.*, 2008] REITER, J., BERNHARD, C. et PRESSLINGER, H. (2008). Austenite grain size in the continuous casting process : Metallographic methods and evaluation. *Materials Characterization*, 59(6):737–746.
- [Ren *et al.*, 2016] REN, Y., ZHANG, L., YU, L. et FANG, W. (2016). Yield of Y, La, Ce in high temperature alloy during electroslag remelting process. *Metallurgical Research & Technology*, 113(4):405.
- [Rist *et al.*, 2016] RIST, A., ANCEY-MORET, M. F., GATELLIER, C. et RIBOUD, P. V. (2016). Élaboration de la fonte et de l’acier données thermodynamiques, ref. article : m1733. *Techniques de l’ingénieur*.
- [Roucan et Noël-Dutriaux, 1987] ROUCAN, J.-P. et NOËL-DUTRIAUX, M.-C. (1987). *Propriétés physiques des composés minéraux*. Edition Techniques Ingénieur.
- [Sachi *et al.*, prep] SACHI, S., GENNESSON, M., ZALOŽNIK, M., COMBEAU, H., GANDIN, C.-A., DEMURGER, J., STOLTZ, M. et POITRAULT, I. (in prep.). Analysis of columnar to equiaxed transition experiments in inoculated and non-inoculated steel castings by a multi-phase model.
- [Saeki *et al.*, 2011] SAEKI, I., OHNO, T., SETO, D., SAKAI, O., SUGIYAMA, Y., SATO, T., YAMAUCHI, A., KUROKAWA, K., TAKEDA, M. et ONISHI, T. (2011). Measurement of Young’s modulus of oxides at high temperature related to the oxidation study. *Materials at High Temperatures*, 28(4):264–268.
- [Salvo *et al.*, 2010] SALVO, L., SUÉRY, M., MARMOTTANT, A., LIMODIN, N. et BERNARD, D. (2010). 3D imaging in material science : Application of X-ray tomography. *Comptes Rendus Physique*, 11(9):641–649.
- [Sánchez-González *et al.*, 2009] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, E., MIRANDA, P., GUIBERTEAU, F. et PAJARES, A. (2009). Effect of temperature on the pre-creep mechanical properties of silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12):2635–2641.
- [Sang *et al.*, 2010] SANG, B., KANG, X. et LI, D. (2010). A novel technique for reducing macrosegregation in heavy steel ingots. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(4):703–711.
- [Sarma *et al.*, 2009] SARMA, D. S., KARASEV, A. et JÖNSSON, P. (2009). On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels. *ISIJ international*, 49(7):1063–1074.
- [Sasaki *et al.*, 2009] SASAKI, M., MATSUURA, K., OHSASA, K. et OHNO, M. (2009). Effects of addition of titanium and boron on columnar austenite grain in carbon steel. *ISIJ international*, 49(9):1367–1371.
- [Sasaki *et al.*, 2008] SASAKI, M., OHSASA, K., KUDOH, M. et MATSUURA, K. (2008). Refinement of austenite grain in carbon steel by addition of titanium and boron. *ISIJ international*, 48(3):340–343.
- [Schindelin *et al.*, 2012] SCHINDELIN, J., ARGANDA-CARRERAS, I., FRISE, E., KAYNIG, V., LONGAIR, M., PIETZSCH, T., PREIBISCH, S., RUEDEN, C., SAALFELD, S., SCHMID, B. *et al.* (2012). Fiji : an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*, 9(7):676–682.
- [Sekhar et Trivedi, 1991] SEKHAR, J. et TRIVEDI, R. (1991). Solidification microstructure evolution in the presence of inert particles. *Materials Science and Engineering : A*, 147(1):9–21.
- [Shan *et al.*, 2011] SHAN, Y., LUO, X., HU, X. et LIU, S. (2011). Mechanisms of solidification structure improvement of ultra pure 17 wt% Cr ferritic stainless steel by Ti, Nb addition. *Journal of Materials Science & Technology*, 27(4):352–358.
- [Shang *et al.*, 2009] SHANG, J., FLURY, M. et DENG, Y. (2009). Force measurements between particles and the air-water interface : Implications for particle mobilization in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 45(6).

- [Smirnov *et al.*, 2016] SMIRNOV, L., ROVNUSHKIN, V., ORYSHCHENKO, A., KALININ, G. Y. et MILYUTS, V. (2016). Modification of steel and alloys with rare-earth elements. part 1. *Metallurgist*, 59(11-12):1053–1061.
- [Souhar *et al.*, 2016] SOUHAR, Y., DE FELICE, V. F., BECKERMANN, C., COMBEAU, H. et ZALOŽNIK, M. (2016). Three-dimensional mesoscopic modeling of equiaxed dendritic solidification of a binary alloy. *Computational Materials Science*, 112:304–317.
- [Srinivasan *et al.*, 1991] SRINIVASAN, R., DE ANGELIS, R. J., ICE, G. et DAVIS, B. H. (1991). Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron X-radiation source. *Journal of materials research*, 6(06):1287–1292.
- [Stefanescu, 2008] STEFANESCU, D. (2008). *Science and Engineering of Casting Solidification*. Springer Science & Business Media.
- [Steneteg *et al.*, 2013] STENETEG, P., HELLMAN, O., VEKILOVA, O. Y., SHULUMBA, N., TASNÁDI, F. et ABRIKOSOV, I. A. (2013). Temperature dependence of TiN elastic constants from ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 87(9):094114.
- [Stouvenot et Gaye, 1995] STOUVENOT, F. et GAYE, H. (1995). Masse volumique, viscosité, tension superficielle et interfaciale des métaux, alliages et oxydes liquides. Rapport technique, IRSID.
- [Sundquist et Mondolfo, 1961] SUNDQUIST, B. E. et MONDOLFO, L. (1961). Heterogeneous nucleation in the liquid-to-solid transformation in alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 221(1):157–164.
- [Suzuki *et al.*, 2001] SUZUKI, M., YAMAGUCHI, R., MURAKAMI, K. et NAKADA, M. (2001). Inclusion particle growth during solidification of stainless steel. *ISIJ international*, 41(3):247–256.
- [Taguchi *et al.*, 2008] TAGUCHI, M., SUMITOMO, H., ISHIBASHI, R. et AONO, Y. (2008). Effect of zirconium oxide addition on mechanical properties in ultrafine grained ferritic stainless steels. *Materials transactions*, 49(6):1303–1310.
- [Takahashi *et al.*, 1987] TAKAHASHI, T., KUDOH, M., OHSASA, K.-i. et TANAKA, J.-i. (1987). Supercooling susceptibility of molten Fe-C alloys with rare earth metal addition. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 27(12):936–939.
- [Tang *et al.*, 2013] TANG, H., ZHANG, T., LI, J. et SONG, Y. (2013). Kinetic discussion on deoxidation and desulphurization of molten steel with calcium treatment. *TMS2013 Supplemental Proceedings*, pages 395–399.
- [Tenaglia *et al.*, 2017] TENAGLIA, N. E., BOERI, R. E., BASSO, A. D. et MASSONE, J. M. (2017). Macro and microstructural characterisation of high Si cast steels—study of microsegregation patterns. *International Journal of Cast Metals Research*, 30(2):103–111.
- [Tewari *et al.*, 2004] TEWARI, A., GOKHALE, A., SPOWART, J. et MIRACLE, D. (2004). Quantitative characterization of spatial clustering in three-dimensional microstructures using two-point correlation functions. *Acta Materialia*, 52(2):307–319.
- [Thewlis *et al.*, 2008] THEWLIS, G., CHAO, W. T., HARRISON, P. L. et ROSE, A. J. (2008). Acicular ferrite development in autogenous laser welds using cerium sulphide particle dispersed steels. *Materials Science and Technology*, 24(7):771–786.
- [Thomas *et al.*, 2014] THOMAS, B. G., YUAN, Q., MAHMOOD, S., LIU, R. et CHAUDHARY, R. (2014). Transport and entrapment of particles in steel continuous casting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 45(1):22–35.

- [Tiller et Takahashi, 1969] TILLER, W. et TAKAHASHI, T. (1969). The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory : pure liquids. *Acta metallurgica*, 17(4):483–496.
- [To Duy, 1999] TO DUY, C. (1999). *Influence of Rare Earth Metals on the Nucleation and Precipitation of Slag Inclusions during Solidification of Molten Steel*. Thèse de doctorat, National Metallurgical Laboratory (NML).
- [Tolnai et al., 2012] TOLNAI, D., TOWNSEND, P., REQUENA, G., SALVO, L., LENDVAI, J. et DEGISCHER, H. (2012). In situ synchrotron tomographic investigation of the solidification of an AlMg4.7Si8 alloy. *Acta materialia*, 60(6):2568–2577.
- [Trivedi et Kurz, 1994] TRIVEDI, R. et KURZ, W. (1994). Dendritic growth. *International Materials Reviews*, 39(2):49–74.
- [Tschopp et al., 2010a] TSCHOPP, M., GROEBER, M., FAHRINGER, R., SIMMONS, J., ROSENBERGER, A. et WOODWARD, C. (2010a). Symmetry-based automated extraction of microstructural features : Application to dendritic cores in single-crystal Ni-based superalloys. *Scripta Materialia*, 62(6):357–360.
- [Tschopp et al., 2010b] TSCHOPP, M., GROEBER, M., SIMMONS, J., ROSENBERGER, A. et WOODWARD, C. (2010b). Automated extraction of symmetric microstructure features in serial sectioning images. *Materials Characterization*, 61(12):1406–1417.
- [Tschopp et al., 2014] TSCHOPP, M. A., MILLER, J. D., OPPEDAL, A. L. et SOLANKI, K. N. (2014). Characterizing the local primary dendrite arm spacing in directionally solidified dendritic microstructures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(1):426–437.
- [Turnbull et Vonnegut, 1952] TURNBULL, D. et VONNEGUT, B. (1952). Nucleation catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6):1292–1298.
- [Tyas, 2001] TYAS, N. H. (2001). *Grain refinement of austenitic stainless steel welds to facilitate ultrasonic inspection*. Thèse de doctorat, University of Cambridge.
- [Uhlířová et al., 2015] UHLÍŘOVÁ, T., GREGOROVÁ, E., PABST, W. et NEČINA, V. (2015). Preparation of cellular alumina ceramics via biological foaming with yeast and its microstructural characterization via stereological relations. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(1):187–196.
- [Underwood, 1969] UNDERWOOD, E. (1969). Stereology, or the quantitative evaluation of microstructures. *Journal of microscopy*, 89(2):161–180.
- [Vahed et Kay, 1976] VAHED, A. et KAY, D. (1976). Thermodynamics of rare earths in steelmaking. *Metallurgical Transactions B*, 7(3):375–383.
- [Van Der Eijk et al., 2001] VAN DER EIJK, C., WALMSLEY, J., GRONG, O., KLEVAN, O. S. et ELKEM, A. (2001). Grain refinement of fully austenitic stainless steels using a Fe-Cr-Si-Ce master alloy. *In Electric Furnace Conference*, volume 59, pages 51–60.
- [Van der Walt et al., 2014] VAN DER WALT, S., SCHÖNBERGER, J. L., NUNEZ-IGLESIAS, J., BOULOGNE, F., WARNER, J. D., YAGER, N., GOULLART, E., YU, T. et the scikit-image CONTRIBUTORS (2014). scikit-image : image processing in Python. *PeerJ*, 2:e453.
- [Vander Voort, 1984] VANDER VOORT, G. F. (1984). *Metallography, principles and practice*. ASM International.
- [Villafuerte et al., 1990] VILLAFUERTE, J., PARDO, E. et KERR, H. (1990). The effect of alloy composition and welding conditions on columnar-equiaxed transitions in ferritic stainless steel gas-tungsten arc welds. *Metallurgical Transactions A*, 21(7):2009–2019.

- [Wang *et al.*, 2010] WANG, C., GAO, H., DAI, Y., RUAN, X., WANG, J. et SUN, B. (2010). Grain refining of 409L ferritic stainless steel using Fe-Ti-N master alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(7):1616–1620.
- [Wang *et al.*, 2012a] WANG, C., GAO, H., DAI, Y., WANG, J. et SUN, B. (2012a). Solidification structure refining of 409L ferritic stainless steel using Fe-Ti-N master alloy. *Metals and Materials International*, 18(1):47–53.
- [Wang *et al.*, 2012b] WANG, M., XU, Y., JING, T., PENG, G., FU, Y. et CHAWLA, N. (2012b). Growth orientations and morphologies of  $\alpha$ -Mg dendrites in Mg-Zn alloys. *Scripta Materialia*, 67(7):629–632.
- [Wang et Knight, 2015] WANG, Q. et KNIGHT, J. W. (2015). Method for automatic quantification of dendrite arm spacing in dendritic microstructures. US Patent 8,942,462.
- [Wang *et al.*, 2013] WANG, Q., KNIGHT, J. W. et HESS, D. R. (2013). Method for automatic quantification of dendrite arm spacing in dendritic microstructures. US Patent App. 14/070,609.
- [Warnken et Reed, 2011] WARNKEN, N. et REED, R. C. (2011). On the characterization of directionally solidified dendritic microstructures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(6):1675–1683.
- [Warren et Naumovich, 1977] WARREN, R. et NAUMOVICH, N. v. (1977). Relative frequencies of random intercepts through convex bodies. *Journal of Microscopy*, 110(2):113–120.
- [Waskom *et al.*, 2014] WASKOM, M., BOTVINNIK, O., HOBSON, P., COLE, J. B., HALCHENKO, Y., HOYER, S., MILES, A., AUGSPURGER, T., YARKONI, T., MEGIES, T. *et al.* (2014). seaborn : v0. 5.0 (november 2014). *Zenodo*, doi, 10.
- [Watt *et al.*, 2013] WATT, T. J., TALEFF, E. M., LOPEZ, L., BEAMAN, J. et WILLIAMSON, R. (2013). Solidification mapping of a nickel alloy 718 laboratory VAR ingot. In *Proceedings of the 2013 International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, pages 261–270.
- [Waudby, 1978] WAUDBY, P. (1978). Rare earth additions to steel. *International Metals Reviews*, 23(1): 74–98.
- [Weibel, 1980] WEIBEL, E. R. (1980). *Stereological methods*, volume 2. Academic press London.
- [Wilson *et al.*, 1974] WILSON, W., KAY, D. et VAHED, A. (1974). The use of thermodynamics and phase equilibria to predict the behavior of the rare earth elements in steel. *JOM*, 26(5):14–23.
- [Wintz *et al.*, 1998] WINTZ, M., PLAGNIEUX, J. et BOBADILLA, M. (1998). Analyse du déroulement de la solidification des aciers 100C6. Rapport technique, IRSID.
- [Witzke, 1973] WITZKE, W. R. (1973). Composition effects on mechanical properties of tungsten-rhenium-hafnium-carbon alloys. Rapport technique, NASA.
- [Wlodawer, 1972] WLODAWER, R. (1972). The use of geometrical models as a stereological aid exemplified by the solidification geometry of ferrous metals. *Journal of Microscopy*, 95(2):285–299.
- [Xu *et al.*, 2006] XU, H., XU, L. D., ZHANG, S. et HAN, Q. (2006). Effect of the alloy composition on the grain refinement of aluminum alloys. *Scripta materialia*, 54(12):2191–2196.
- [Yang *et al.*, 2013] YANG, J., CHEN, R., DING, H., GUO, J., HAN, J. et FU, H.-z. (2013). Thermal characteristics of induction heating in cold crucible used for directional solidification. *Applied Thermal Engineering*, 59(1-2):69–76.

- [Yang *et al.*, 2015] YANG, M., XIONG, S.-M. et GUO, Z. (2015). Characterisation of the 3-D dendrite morphology of magnesium alloys using synchrotron X-ray tomography and 3-D phase-field modelling. *Acta Materialia*, 92:8–17.
- [Yanjun *et al.*, 1996] YANJUN, L., QICHUAN, J., YUGUANG, Z. et ZHENMIN, H. (1996). Improvement of the microstructure and mechanical properties of M2 cast high speed steel by modification. *Journal of materials science letters*, 15(18):1584–1586.
- [Yanqiang *et al.*, 2014] YANQIANG, L., LIJUN, W. et KUOCHIH, C. (2014). Effect of cerium on the cleanliness of spring steel used in fastener of high-speed railway. *Journal of Rare Earths*, 32(8):759–766.
- [Yoshihara *et al.*, 1985] YOSHIHARA, K., TOSA, M. et NII, K. (1985). Surface precipitation of boron nitride on the surface of type 304 stainless steels doped with nitrogen, boron, and cerium. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(4):1804–1808.
- [Založnik et Combeau, 2009] ZALOŽNIK, M. et COMBEAU, H. (2009). Effects of solidification kinetics and liquid density in modeling of macrosegregation in castings. *MC-WASP XII-TMS (Warrendale-PA, USA, 2009)*, pages 253–260.
- [Zhang *et al.*, 2000] ZHANG, L., TANIGUCHI, S. et CAI, K. (2000). Fluid flow and inclusion removal in continuous casting tundish. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(2):253–266.
- [Zhang *et al.*, 2017] ZHANG, S., YANCHONG, Y., SHEBIN, W. et HAO, L. (2017). Effects of cerium addition on solidification structure and mechanical properties of 434 ferritic stainless steel. *Journal of Rare Earths*, 35(5):518–524.
- [Zhu *et al.*, 2018] ZHU, J., XIE, J., ZHANG, Z. et HUANG, H. (2018). Microstructure and obdurability improvement mechanisms of the La-microalloyed H13 steel. *steel research international*, page 44.
- [Zlatičanin *et al.*, 2003] ZLATIČANIN, B. V., ĐURIĆ, S., JORDOVIĆ, B. M. et RADONJIĆ, B. (2003). Characterization of microstructure and properties of AlCuMg alloys. *Journal of Mining and Metallurgy B : Metallurgy*, 39(3-4):509–526.
- [Zollinger et Daloz, 2011] ZOLLINGER, J. et DALOZ, D. (2011). On the sampling methodology to characterize microsegregation. *Materials Characterization*, 62(11):1058–1065.
- [Zuiderveld, 1994] ZUIDERVELD, K. (1994). Contrast limited adaptive histogram equalization. *Graphics gems*, pages 474–485.



## Résumé

L'amélioration de la solidification de lingots d'acier industriels de plusieurs tonnes demeure un défi scientifique. Lors de cette étape cruciale, des hétérogénéités chimiques – à l'échelle du mètre – peuvent se développer. Le mouvement des grains solides qui se forment et se déplacent dans le bain liquide est un des leviers d'action sur la macroségrégation. L'inoculation permet d'agir sur le nombre, la taille et la morphologie de ces grains via des ajouts dans le métal liquide. Dans ce travail, les nuances 42CrMo4 et 34Cr4 ont été inoculées pour plusieurs formats de lingots. Des techniques de caractérisation (2D et 3D) ont été développées pour la comparaison des structures de solidification dendritiques avant et après inoculation. Une première série de lingotins (50 g) a montré l'effet affinant de poudres à bonne cohérence cristallographique avec la ferrite et l'effet grossissant d'un ferroalliage de cérium. Après une étude à plus grande échelle (8 kg) pour les meilleurs candidats (poudres de TiN, CeO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et ferroalliage de cérium), un ajout de cérium a été fait dans un lingot industriel de 6,2 t. Le cérium est responsable de la croissance des grains équiaxes pour l'ensemble des lingots caractérisés. Il agit probablement sur les tensions interfaciales solide/liquide et moule/liquide tout en remplaçant les sites de germination nativement présents dans le métal liquide par des inclusions au cérium qui ne servent pas de sites de germination.

**Mots-clés:** Solidification des lingots d'acier, Caractérisation 2D/3D, Inoculation

## Abstract

Improving the solidification of large industrial steel ingots remains a scientific challenge. During casting chemical heterogeneities (macrosegregation), sometimes in the scale of meters, can arise. Solid grain motion is one phenomena responsible for macrosegregation. Inoculation allows the number, size and morphology of these grains to be modified through additions to the liquid metal. In this work 42CrMo4 and 34Cr4 grade steel ingots of several sizes were modified with potential inoculants. Characterization techniques (2D and 3D) were developed to compare dendritic solidification structures before and after inoculation. The first series of small ingots (50 g) showed grain refinement for powder additions with a low lattice misfit between the inoculant and solidifying melt, and a coarsening effect when ferrocerium was added. The best inoculant candidates (TiN, CeO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders and cerium ferroalloy) were tested in medium sized ingots, after which the cerium addition was tested with a 6,2 t industrial ingot. Cerium is responsible for coarsening the grain size in all sizes of cast ingots investigated. This is likely due to a modification of the solid/liquid and liquid/mold interfacial energy along with the replacement of existing sites with cerium inclusions which are not active during nucleation.

**Keywords:** Steel ingot solidification, 2D/3D characterization, Inoculation

