Etude de l'influence des éléments d'addition Si, Mo, Cr et des vitesses de refroidissement sur les microstructures et les propriétés mécaniques de fontes GS à haute teneur en silicium

Quentin Levices

▶ **To cite this version:**

Quentin Levices. Etude de l'influence des éléments d'addition Si, Mo, Cr et des vitesses de refroidissement sur les microstructures et les propriétés mécaniques de fontes GS à haute teneur en silicium. Matériaux. Centrale Lille Institut, 2021. Français. NNT : 2021CLIL0033 . tel-03999175

HAL Id: tel-03999175
https://theses.hal.science/tel-03999175

Submitted on 21 Feb 2023

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.

Centrale Lille

THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Spécialité : mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Par

Quentin LEVICES

DOCTORAT DÉLIVRÉ PAR CENTRALE LILLE

Titre de la thèse :

Étude de l'influence des éléments d'addition Si, Mo, Cr et des vitesses de refroidissement sur les microstructures et les propriétés mécaniques de fontes GS à haute teneur en silicium

---

Soutenue le 14/12/2021 devant le jury d'examen :

Présidente du Jury	Nathalie Limodin	Directrice de recherche, CNRS, LaMcube
Rapporteur	Éric Hug	Professeur, Laboratoire CRISMAT, UNICAEN
Rapporteur	Jacques Lacaze	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT, UMR 5085
Examinateur	Gildas Guillemot	Maître assistant, Mines ParisTech, CEMEF
Directeur de thèse	Denis Najjar	Professeur, Centrale Lille Institut, LaMcube
Invité	Jean-Michel Denis	Directeur des opérations, PTP INDUSTRY
Invité	Jean-Charles Tissier	Docteur, Société TISSIER JEAN-CHARLES

Thèse préparée au Laboratoire de Mécanique, Multiphysique, Mutiéchelle (LaMcube, UMR CNRS 9013)
École Doctorale ENGSYS-632 Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes

PTP INDUSTRY
All Power Transmission Products know-how

centralelille

LaMCUBE
Laboratoire de mécanique, multiphysique, multiéchelle

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier les rapporteurs de mon mémoire, le Professeur Éric HUG du laboratoire CRISMAT et le Directeur de recherche CNRS Jacques LACAZE du laboratoire CIRIMAT pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie également le Maître assistant Gildas GUILLEMOT du laboratoire CEMEF et la Directrice de recherche CNRS du laboratoire LaMCube Nathalie LIMODIN, membres du jury, pour leurs remarques et commentaires qui ont permis de clarifier certains points du manuscrit. Merci d'ailleurs à Nathalie LIMODIN d'avoir accepté d'être la présidente du Jury à ma soutenance de thèse.

J'aimerais aussi remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Professeur Denis NAJJAR, qui m'a soutenu et apporté ses conseils tout au long de cette thèse. Merci à lui pour tous nos longs échanges sur l'interprétation de mes résultats et de toute l'aide qu'il m'a apportée lors de la rédaction du manuscrit. Grâce à ses remarques constructives et ses questions pertinentes, il m'a permis d'approfondir au maximum mes travaux et me permet aujourd'hui d'être fier du travail réalisé. J'ai beaucoup appris à ses côté, scientifiquement et méthodologiquement parlant. Merci encore à lui pour son soutien et sa grande disponibilité.

Un grand merci également au Docteur Jean-Charles TISSIER, de la société TISSIER JEAN-CHARLES, ce fut un plaisir de travailler à ses côtés. Merci à lui d'une part pour le large éventail de connaissances techniques et scientifiques qu'il a partagé durant nos différents échanges et d'autre part pour sa gentillesse et son accessibilité. Il m'a beaucoup apporté que ce soit vis à vis de mes connaissances en métallurgie ou vis à vis de celles en élaboration de fontes à graphite sphéroïdal.

Je souhaite également exprimé mon immense reconnaissance à PTP INDUSTRY qui m'a offert la chance de réaliser cette thèse CIFRE. Merci à Pierre BECKER, président de PTP INDUSTRY, et Jean-Michel DENIS, directeur des opérations, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont apportés durant ces plusieurs années de thèse. Un grand merci à Thierry HEUTZEN, ancien responsable fonderie (et heureux retraité aujourd'hui), Alain COLONELLO, responsable méthodes fonderie, et Anthony Ruquart, ingénieur conception, qui m'ont aidé lors de la définition de ce projet de thèse. Merci à eux également pour leur soutien et toutes les connaissances qu'ils m'ont amenés depuis mon arrivée à PTP INDUSTRY il y a 5 ans ; connaissances que j'ai souvent pu transposées à cette thèse.

Je garde un très bon souvenir des différentes sessions d'élaboration en présence du Professeur Denis NAJJAR, du Docteur Jean-Charles TISSIER et de M. Bruno HAUBREUX, technicien au LaMcube. Je tiens d'ailleurs à remercier chaleureusement Bruno HAUBREUX pour son aide lors des différentes coulées ou lors des essais de caractérisation. Merci à lui pour son aide et sa bonne humeur. Je tiens aussi à remercier les différentes personnes du laboratoire LaMcube qui m'ont aidé à différents stades de la thèse, notamment Arnaud BEAURAIN pour les différents essais thermiques et Alexis DOS SANTOS pour la rédaction du manuscrit. Merci également à tous les autres que j'ai pu oublié de citer qui m'ont soutenu et aidé lors de mes travaux.

Un grand merci également à Jean-Paul CHOBAUT, directeur dévelloppement et partenariats du Laboratoire ICAR-CM2T, qui m'a aidé à définir et monter le projet de thèse à

mon arrivée à PTP INDUSTRY. Merci à lui également pour le partage de sa large étendue de connaissances en métallurgie des fontes qui m'ont été d'une grande aide pour répondre à mes questionnements et approfondir mes résultats. Merci aussi à Cédric BURKHARD, directeur général d'INOMETAL, pour avoir répondu à mes différentes questions concernant le logiciel de simulation Novaflow&Solid.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour la joie de vivre qu'ils m'ont amenée et pour m'avoir soutenu dans mes efforts tout au long de mes travaux. Et bien sûr un grand merci à ma compagne pour son soutien indéfectible et son amour qui ont été essentiels pour moi durant ces quatre années.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

1 ÉTAT DE L'ART 5
- 1.1 Présentation des fontes GS hypereutectiques . . . 7
- 1.2 Effet des éléments d'alliage et des vitesses de refroidissement sur la microstructure 20
- 1.3 Relations entre microstructures et propriétés mécaniques . . . 31
- 1.4 Bilan . . . 39

2 MÉTHODES 43
- 2.1 Analyse de la variabilité pour les coulées de la fonte de référence . . . 46
- 2.2 Étude des transformations de phases de la fonte de référence . . . 58
- 2.3 Étude de l'influence des éléments d'alliage Si, Mo, Cr en lien avec la vitesse de refroidissement . . . 74
- 2.4 Bilan . . . 78

3 ANALYSE DE LA VARIABILITÉ DU PROCÉDÉ, DE LA MICROSTRUCTURE ET DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'UNE FONTE DE RÉFÉRENCE 79
- 3.1 Étude de la variabilité pour la coulée D sur les 10 Y-blocks de taille I . . . 81
- 3.2 Étude de la variabilité pour les coulées J, K, L . . . 93
- 3.3 Bilan . . . 112

4 ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DE LA FONTE DE RÉFÉRENCE 113
- 4.1 Courbes d'analyse thermique . . . 115
- 4.2 Résultats de dilatomètrie . . . 124
- 4.3 Essais LFA . . . 127
- 4.4 Simulations . . . 129
- 4.5 Bilan . . . 141

5 INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES 143
- 5.1 Résultats . . . 147
- 5.2 Relations entre paramètres du procédé d'élaboration, microstructures et propriétés mécaniques. . . . 163
- 5.3 Conclusions . . . 185

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 187

ANNEXES 191
- A.1 Présentation et comparaison des différentes méthodes de calcul de nodularité . . 192

A.2 Fabrication des moules et élaboration de la fonte 201
A.3 Détails de la méthode ANOVA 206
A.4 Caractéristiques microstructurales de la fonte SiMoCrNi : Indicateurs statistiques 211
A.5 Choix des valeurs du paramètre M de Savitzky -Golay et analyse thermique des coulées K et M 216
A.6 Caractérisations des fontes du plan d'expériences 224
A.7 Temps de solidification et vitesse de refroidissement des éprouvettes de traction des Y-blocks de tailles I et III 231

RÉFÉRENCES **233**

RÉSUMÉ ET MOTS-CLEFS **242**

Table des figures

1.1 Micrographie d'une fonte GS hypereutectique ferrito-perlitique 7

1.2 Diagramme de fer-carbone [Elliott, 1988] 8

1.3 Présentation des différentes formes de graphite, classées selon la norme EN ISO 945-1 [ISO Central Secretary, 2018] 9

1.4 Solidification et courbe de refroidissement d'une fonte GS hypereutectique [Buschow, 2001; Partanen, 2016] 11

1.5 Effet des éléments d'addition sur les températures eutectiques stable et métastable [Stan et al., 2018a] 12

1.6 (a) Diagramme d'équilibre et (b) schéma de la formation de la ferrite autour des nodules de graphite. La distribution du taux de carbone, wc, aux différentes interfaces (α/gra : ferrite/graphite, α/γ : ferrite/austénite, γ/α : austénite/ferrite) a été annotée sur les deux figures. Δwc doit être positif pour que le carbone puisse diffuser de l'interface ferrite-austénite au nodule de carbone [Lacaze et al., 2016] . . 15

1.7 Diagrammes stable et métastable montrant les températures de transformation eutectoïde ${T_\alpha}^0$, T_α, ${T_p}^0$ et T_p [Gerval et Lacaze, 2000] 15

1.8 (a) Effet de la vitesse de refroidissement sur le sous-refroidissement avant la décomposition de l'austénite en ferrite + graphite. Le sous-refroidissement est défini comme la différence entre la température eutectoïde stable T_α de la fonte GS et la température de début de transformation enregistrée [Gerval et Lacaze, 2000] ; (b) effet de la teneur en silicium sur les températures de début de transformation de l'austénite en constituant eutectoïde au refroidissement et du constituant eutectoïde en austénite au chauffage. Les points correspondent à la série « réf. 11 » de la figure de gauche [Lacaze, 2017]. 16

1.9 (a) Courbe de refroidissement d'une fonte hypereutectique [Lacaze et al., 2016], (b) évolution des températures caractéristiques $T_{\alpha,exp}$, $T_{p,exp}$ et T_{trans} en fonction de la vitesse de refroidissement [Sertucha et al., 2010] et (c) évolution du sous-refroidissement ($\Delta T_{sous\text{-}ref}(^\circ C) = T_{ref}\text{-}T_{exp}$; $T_{réf} = T_\alpha$ ou T_p et $T_{exp} = T_{\alpha,exp}$ ou $T_{p,exp}$) en fonction de la vitesse de refroidissement pour des fontes ferritiques (symboles vides et croix) et perlitiques (symboles pleins et « + ») [Sertucha et al., 2010] 17

1.10 Profil de ségrégation de différents éléments d'une fonte de base GS 600-10 [Alhussein et al., 2014] 19

1.11 Distribution des éléments d'alliage dans une fonte eutectique à partir d'un nodule de graphite au sein de l'austénite qui l'entoure d'une cellule eutectique et impact sur l'évolution des températures de transformation eutectoïde stable T_α et métastable T_p [Lacaze et al., 2016]. 19

1.12 (a) Schéma du diagramme d'équilibre Fe-Si dans la fenêtre de température et de teneur volumique en silicium des domaines B2 et DO3 [González-Martínez et al., 2018a] et (b) structure des solutions solides désordonnée A2 et ordonnées B2, DO3 [Ohnuma et al., 2012]. 21
1.13 (a) Micrographie observée au quart de la largeur d'un cône de 100mm d'une fonte GS à 3.5%Si [Mihalic Pokopec et al., 2018] montrant la présence de graphite chunky (b) Proportion de graphite chunky en fonction de la teneur en silicium, de la teneur en carbone, de la présence ou non de terres rares dans l'inoculant et/ou le sphéroïdisant ainsi que du module de refroidissement. LSi : fonte à bas silicium (%C=3.5%-3.7% ; %Si=2.2%-2.5%) / HSi : Fonte à haut silicium (%C=3.3% ; %Si=3.7%-3.8%) / HSiHC : Fonte à haut silicium et haut carbone (%C=3.4%-3.6% ; %Si=3.5%-3.9%) / RE-FE : présence de terre rare dans le sphéroïdisant mais pas dans l'inoculant / NRE-FE : Présence de terre rare dans l'inoculant mais pas dans le sphéroïdisant / RE-FERE : présence de terre rares dans l'inoculant et le sphéroïdisant [de la Torre et al., 2016]. 22
1.14 Fraction de graphite chunky en fonction de (a) la teneur en silicium et (b) la valeur de l'index Ω_{Si} [González-Martínez et al., 2018b] pour des fontes avec présence ou non d'antimoine dans l'inoculant pour des Y-blocks de taille II (épaisseur : 25mm) 23
1.15 a) Densité de nodules et pourcentage de perlite de fontes ferrito-perlitiques pour différents taux d'inoculation [Salazar F. et al., 1999] (b) pourcentage de ferrite en fonction de la vitesse de refroidissement [Górny et Tyrała, 2013] 27
1.16 Evolution de la proportion des différents constituants d'une fonte FGS 500-7, d'une FGS 500-14 et d'une FGS 500-14 contenant Sb en fonction de l'épaisseur des éprouvettes d'épaisseurs 7, 15, 30, 50 et 75mm [Kasvayee et al., 2018] 28
1.17 (a) Densité de nodules (en nodules/mm^3) en fonction de la surfusion eutectique maximum, du taux d'inoculation et du module géométrique d'une fonte [Lacaze, 1996] (b) Densité de nodules (en nodules/mm3) en fonction de l'épaisseur des éprouvettes de fontes GS et du carbone équivalent [Zheng et al., 2010] 28
1.18 Évolution du nombre de nodules en fonction du temps écoulé depuis l'inoculation pour deux types d'inoculants de qualités différentes [Gagné, 2004] 29
1.19 Pourcentage de carbures mesuré en fonction de la vitesse de refroidissement en fin de solidification de fontes GS contenant 3.8% de silicium Riebisch et al. [2020] (EOS : End Of Solidification) 30
1.20 Effet du silicium sur la limite élastique (Y), la résistance à la traction (UTS) et la dureté (HBW) [González-Martínez et al., 2018a]. Les résistances sont exprimées en MPa et la dureté en HB. Les valeurs pour les teneurs en silicium inférieures à 3.8% sont extraites des travaux antécédents de de la Torre et al. [2014] et de Lacaze et al. [2012]. « Alloys prepared in this work » fait référence aux travaux de González-Martínez et al. [2018a] 32
1.21 (a) Évolution de la résistance à la traction, la limite élastique et la dureté en fonction de la proportion surfacique de graphite chunky [Nakayama et al., 2016] pour une fonte contenant 3.5% de silicium. (b) Évolution de la limite élastique et de la résistance à la traction en fonction de la teneur en silicium. La légende indique la proportion de graphite chunky observée dans les alliages[González-Martínez et al., 2018a]. 32

1.22 (a) Effet de la proportion de graphite chunky sur l'allongement à la rupture d'une fonte contenant 3.5%Si [Nakayama et al., 2016]. (b) Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en silicium. Les proportions de graphite chunky observées ont été ajoutées dans la légende [González-Martínez et al., 2018a]. La courbe en pointillé représente 25(1 – S), S étant un paramètre variant de 0 à 1 à mesure que progresse la mise en solution solide du silicium. 34
1.23 Evolution de la résistance à la traction et de la dureté en fonction de la teneur massique en molybdène, cuivre, nickel et chrome d'une fonte à 2.5% de silicium [Cho et al., 2007] 35
1.24 (a) Evolution de l'allongement à la rupture et (b) de la résilience d'éprouvettes non entaillées en fonction des teneurs en molybdène, cuivre, nickel et chrome [Cho et al., 2007] (c) Effet du pourcentage de perlite sur l'allongement à la rupture, les symboles indiqués dans la légende différencient les résultats en fonction de la taille maximum des défauts d'inclusions d'oxydes (Mg-, Fe-, Si-) observés au sein des fontes considérées [Nilsson et al., 2006]. 36
1.25 Evolution de la limite élastique, la résistance à la traction et de la dureté en fonction de l'épaisseur des éprouvettes considérées pour des fontes ferritiques (GJS 500-14 - Si=3.7%) et ferrito-perlitiques (GJS 500-7 - Si=2.4% et GJS 500-14 (Sb) -Si=3.8%)) [Kasvayee et al., 2017, 2018] 38
1.26 Influence du taux de silicium sur l'élongation à la rupture pour un Y-block de taille II (25mm) et de taille IV (75mm) (CE : 4.2%-4.4%) [Weiß et al., 2018]. 38

2.1 Dimensions Y-blocks [AFNOR, 2018] 46
2.2 (a) Demi-moules obtenus grâce à l'outillage A et (b) le moule résultant de leur assemblage 47
2.3 Grappes issues d'un moule avec (a) l'outillage A et avec (b) l'outillage B. 48
2.4 Présentation des différentes tailles des Y-blocks élaborés 49
2.5 Zones de prélèvement des éprouvettes sur les Y-blocks selon la norme EN 1563 :2018 [AFNOR, 2018]. 50
2.6 Plan utilisé pour le prélèvement des éprouvettes de traction et de résilience dans 5 des Y-blocks de la coulée D. La lettre A spécifie la position de l'attaque de coulée. 50
2.7 Zone de prélèvement des éprouvettes de traction, de résilience et de dilatomètrie pour les Y-blocks de tailles I (a) et IV (b) pour les coulées J, K, et L dans des moules instrumentés. 51
2.8 Dimensions des éprouvettes de traction (à gauche) et de résilience (à droite). . . . 52
2.9 Surfaces analysées pour les Y-block de tailles I et II. Les surfaces d'analyses des Y-blocks de taille I varient selon la coulée. Les coulées correspondantes aux prélèvements sont indiquées en haut de chaque figure. 53
2.10 Surfaces analysées pour le Y-block de taille III. Le Y-block est représenté selon 2 vues différentes.. 54
2.11 Surfaces analysées pour le Y-block de taille IV. Seules certaines surfaces sont visibles sur ces vues. 54
2.12 Méthodologie pour obtenir le pourcentage de graphite et les caractéristiques morphologiques de chaque particule avec le logiciel ImageJ. 56

2.13 Méthodologie pour obtenir le pourcentage de ferrite et de perlite avec le logiciel ImageJ. . . . 56
2.14 Méthodes statistiques utilisées en fonction des données analysées 58
2.15 (a) Préparation pré-moulage pour l'insertion des thermocouples au sein des empreintes des Y-blocks de tailles I et IV et (b) présentation du moule ouvert avec les thermocouples installés. Noter que les empreintes sont recouvertes d'une couche réfractaire d'environ 200 μm d'épaisseur pour limiter les réactions entre le moule et le métal liquide pendant la coulée. . . . 59
2.16 Positionnement des thermocouples dans les empreintes des Y-blocks de tailles I et IV. . . . 59
2.17 Obtention des températures caractéristiques à l'aide de la dérivée première pour une fonte hypoeutectique [Stan et al., 2018b]. . . . 61
2.18 Méthode utilisée par Sertucha et al. [2010]; Lacaze et al. [2016] pour la détermination des températures eutectoïdes T_{start} (ou $T_{\alpha,exp}$), T_{trans} et T_{end} et éventuellement $T_{p,exp}$. Les températures T_{start} (nommée $T_{\alpha,exp}$ sur la figure 2.18(b)) et T_{end} correspondent aux températures où la courbe de vitesse respectivement s'éloigne et revient sur la courbe de base (telle qu'illustrée à la figure 2.18(a)).. . . . 61
2.19 Courbe type de dilatomètrie d'une fonte GS [Quintero, 1983] 64
2.20 Dilatomètre – dispositif expérimental 65
2.21 Méthode utilisée pour la détermination des températures caractéristiques (TG, T^c_{start} , T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end}) 66
2.22 Schéma du dispositif expérimental pour les essais LFA. . . . 68
2.23 Courbe de la température en fonction du temps obtenue avec la méthode LFA. . . . 68
2.24 (a) Paramètres extrinsèques d'entrée utilisés pour la simulation. (b) Positionnement des thermocouples virtuels dans le plan médian de normale L des Y-blocks de tailles I et IV. . . . 74
2.25 Plan d'expériences retenu et compositions chimiques visées.. . . . 75
2.26 Surfaces analysées pour les Y-block de taille I des coulées O à V 77

3.1 Résultats obtenus pour les essais mécaniques de la coulée D 82
3.2 Effet de la hauteur sur les propriétés mécaniques usuelles des 10 Y-blocks de la coulée D 82
3.3 Résultats obtenus pour les essais mécaniques de la coulée D 83
3.4 Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les pourcentages des différents constituants 85
3.5 Micrographies aux différentes positions des Y-blocks issues de la coulée D avant et après attaque au NITAL. . . . 87
3.6 Effet de la position des micrographies sur l'estimation des pourcentages des différents constituants pour les Y-blocks D1, D4, D5, D8 et D9 de la coulée D 87
3.7 Effet de la position des micrographies sur l'estimation des pourcentages des différents constituants pour les Y-blocks D2, D3, D6, D7, D10 de la coulée D. . . . 88
3.8 Effet du groupe de Y-blocks sur l'estimation des pourcentages des différents constituants en ne considérant que les micrographies effectuées à la position H MOYEN commune aux 10 Y blocks. . . . 88

3.9 Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les caractéristiques du graphite. 90
3.10 Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour les Y-blocks D1, D4, D5, D8 et D9 de la coulée D. 91
3.11 Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour les Y-blocks D2, D3, D6, D7, D10 de la coulée D.. 91
3.12 Effet du groupe de Y-blocks de la coulée D sur les caractéristiques du graphite pour la position des micrographies H MOYEN commune. 92
3.13 Propriétés mécaniques usuelles obtenues pour les Y-blocks des coulées J, K et L . . 94
3.14 Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur les propriétés mécaniques usuelles 95
3.15 Micrographies au plan H MOYEN des Y-blocks de taille I des coulées J, K, L avant et après attaque. 97
3.16 Pourcentage des différents constituants des Y-blocks de taille I des coulées J, K et L. 97
3.17 Caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille I des coulées J, K et L 99
3.18 Micrographies des différentes tailles à la position H MOYEN avant (positionnées en bas de la figure) et après attaque (positionnées en haut de la figure) 99
3.19 Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur le pourcentage des différents constituants. 100
3.20 Effet de la position des micrographies sur les pourcentages des différents constituants des Y-blocks de taille I pour les coulées J, K et L. 102
3.21 Effet de la position des micrographies sur les pourcentages des différents constituants des Y-blocks de taille IV pour les coulées J, K et L. 102
3.22 Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur les caractéristiques du graphite. 105
3.23 Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille I pour les coulées J, K et L. 109
3.24 Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille IV pour les coulées J, K et L. 109
3.25 Micrographies de plans de normale L côté attaque de coulée (positions L0) dans le Y-block de taille IV de la coulée L en fonction de la hauteur et la largeur. 110
3.26 Micrographies avant attaque au NITAL aux positions L0 BAS M, LX BAS M et H BAS M des Y-blocks de taille IV de la coulée K. 110

4.1 Comparaison des courbes de refroidissement pour les positions basse (en peau), à mi-hauteur (à 1/2 de la largeur) et haute (à 1/4 de la largeur) des Y-blocks de tailles I et IV pour 3 coulées de fonte GS de référence SiMoCrNi.. 116
4.2 Détermination des températures caractéristiques de solidification pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur milieu et en haut de la partie utile du Y-block de taille IV de la coulée L de la fonte GS de référence SiMoCrNi. 118
4.3 Détermination des températures caractéristiques de solidification pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur milieu et en haut de la partie utile du Y-block de taille I de la coulée L de la fonte GS de référence SiMoCrNi. 120

4.4 Détermination des températures de transformation eutectoïde pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur milieu et en haut de la partie utile du Y-block de taille IV de la coulée L de la fonte GS de référence SiMoCrNi. 122
4.5 Courbes de dilatomètrie obtenues pour les échantillons prélevés dans les Y-block (a) de taille I et (b) de taille IV des coulées J, K et L de la fonte GS de référence SiMoCrNi. 125
4.6 Détermination des températures de transformation eutectoïde et du coefficient de dilatation linéaire apparent (a) au chauffage (T^c_{start} et T^c_{end}) et (b) au refroidissement (T^r_{start} et T^r_{end}) un échantillon prélevé en haut du Y-block de taille I de la coulée K de la fonte GS de référence SiMoCrNi. 126
4.7 Microstructures observées après attaque au NITAL en grossissement ×100 (au centre) et ×500 (à droite) après l'essai de dilatomètrie d'un échantillon prélevé en position haute du Y-block de taille IV de la coulée L. Ces microstructures sont comparées à celle observée dans ce même Y-block de taille IV en position H MOYEN M (à gauche).. 127
4.8 (a) Capacité calorifique et (b) conductivité thermique en fonction de la température de la fonte de référence SiMoCrNi mesurées par essais LFA. 128
4.9 (a) Diffusivité thermique, (b) capacité calorifique et (c) conductivité thermique en fonction de la température du sable ALPHASET mesurées par essais LFA.. 128
4.10 Comparaison des courbes d'évolution des propriétés thermophysiques de notre fonte de référence SiMoCrNi obtenues avec les modules « by-phases » et « mushy-zone » de NFS. 131
4.11 Diagramme de Fe-C modifié pour la composition de la fonte de référence. 131
4.12 Comparaison entre données expérimentales des Y-blocks de la coulée L et simulation avec les paramètres intrinsèques par défaut et le module BP de NFS. 132
4.13 Propriétés thermophysiques en fonction de la température du sable ALPHASET proposées par défaut par NFS. 132
4.14 Comparaison pour le sable ALPHASET des propriétés proposées par défauts par NFS et celles mesurées à l'aide des essais LFA 134
4.15 Comparaison des courbes d'analyse thermique expérimentales et simulées en intégrant des résultats expérimentaux des essais LFA combinés à utilisation du module « mushy-zone » ou en utilisant les données issues du module « By-phases » pour la fonte et les données LFA pour le sable. 136
4.16 Comparaison au moment de la solidification entre courbes d'analyse thermique expérimentales et simulées après optimisation.. 137
4.17 Températures maximales atteintes par le sable pour les Y-blocks de tailles I et IV.. 137

5.1 Micrographies après attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr HSi pour les différentes tailles de Y-blocks dans le plan H MOYEN. 148
5.2 Proportions des constituants des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium en fonction de la taille d'Y-block. HSi sont les fontes les plus chargées en silicium et BSi les moins chargées. 148
5.3 Mise en évidence de carbures dans la fonte SiMo HSi et dans la fonte SiCr HSi pour les Y-blocks de tailles II et IV (micrographies en grossissement x200 et x500). Les carbures sont encerclés en blanc sur les micrographies en grossissement x500. . 151

5.4 Cartographies par analyses EDS au MEB de la répartition du chrome et du molybdène des fontes SiCr HSi, SiMo HSi, SiMoCr HSi et SiMoCrNi de référence. Pour la fonte SiCr, les teneurs en chrome les plus élevées sont situés aux zones « les plus rouges ». Pour la fonte SiMo, les teneurs en molybdène les plus élevées sont situées dans les zones « les plus blanches ». Pour les fontes SiMoCr et SiMoCrNi, les teneurs en chrome et en molybdène sont les plus élevées dans les zones « les plus blanches » tandis que les teneurs les plus élevées en nickel sont dans les zones « les plus bleues ». 151

5.5 Evolution de la taille des cellules et des carbures en fonction de la taille et de la position dans les Y-blocks de tailles I, II et IV de la fonte SiMoCr HSi. Les carbures sont encerclés en blanc sur les micrographies. 152

5.6 Micrographies avant attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr HSi pour les différentes tailles de Y-blocks dans le plan H MOYEN. 153

5.7 Caractéristiques du graphite des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées en fonction de la tailles d'Y-block. HSi sont les fontes les plus chargées en silicium et BSi les moins chargées. 154

5.8 Courbes de dilatomètrie des échantillons prélevés en haut des Y-blocks de taille I, en bas et en haut des Y-blocks de taille IV des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. 158

5.9 Comparaison des températures $T_\alpha{}^0$, T_α, Tp^0, Tp des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées avec les intervalles des températures au moment de la transformation eutectoïde $[T^c_{start}\,;\,T^c_{end}]$ et $[T^r_{start}\,;\,T^r_{end}]$ respectivement (a) au chauffage et (b) au refroidissement. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés pour comparaison. 158

5.10 Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la position des éprouvettes dans les Y-blocks pour les différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés pour comparaison. 160

5.11 Effets principaux de la composition chimique et de la taille d'Y-block sur les propriétés mécaniques en considérant l'ensemble des fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. 162

5.12 Courbes de traction issues des Y-blocks de taille II des différentes coulées. La courbe de traction issue du Y-block de taille IV de la fonte SSFDI BSi a été ajoutée pour apprécier l'effet de la taille. 163

5.13 Effets principaux de la composition chimique et de la taille d'Y-block sur les propriétés mécaniques en considérant uniquement les courbes de traction avec point de striction (Y-blocks de tailles I et II de toutes les fontes BSi et de la fonte SSFDI HSi). 163

5.14 Cartographie des temps de solidification locaux simulées et des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées en fin de solidification et juste avant la transformation eutectoïde dans les plans de coupe de normale L situés à mi-longueur contenant les pointes des thermocouples des moules instrumentés. 165

5.15 Cartographie des temps de solidification simulés dans les trois plans de coupe de normale H contenant les thermocouples pour les Y-blocks de tailles I à IV.. 165

5.16 Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois thermocouples numériques N1, N2 et N3 positionnés sur l'axe de l'éprouvette de traction prélevée dans le bas des Y-blocks de taille II. 166

5.17 Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois thermocouples numériques N1, N2 et N3 positionnés sur les axes des éprouvettes de traction prélevées en bas et en haut des Y-blocks de taille IV. 167

5.18 Vitesse de refroidissement instantanée en fin de solidification, Vpic, en fonction du temps de solidification aux lieux des plans d'observation des microstructures pour les 4 Y-blocks de la fonte de référence SiMoCrNi. Les valeurs des points affichés correspondent aux valeurs prises aux centres des différents sites d'observation des microstructures. Le temps total indiqué dans la légende correspond à la durée de solidification de la totalité de la partie utile du Y-block correspondant. 169

5.19 Comparaison des microstructures après attaque au nital des positions I – H HAUT et II – H BAS pour la coulée K (d=densité de nodules, N=nodularité, %GC=pourcentage de graphite chunky). Les carbures ont été entourés en blanc. 169

5.20 Comparaison entre les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification, Vpic, et les temps de solidifications obtenus au sein des éprouvettes de tractions avec les valeurs obtenus aux différents plans d'observation des microstructures pour les Y-blocks de tailles I (a) et II (c). Les valeurs indiquées sont les valeurs prises au centre des surfaces ; les étendues des valeurs sont indiquées entre parenthèses dans la figure (b) et illustrées par des barres dans la figure (d). 172

5.21 Comparaison entre les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification, Vpic, et les temps de solidification simulés au sein des éprouvettes de traction et dans les différents plans d'observation des microstructures pour les Y-blocks de tailles III (a) et IV (b). Les valeurs indiquées sont les valeurs prises au centre des surfaces ; les étendues des valeurs sont indiquées entre parenthèses sur les vues 3D des Y-blocks ou illustrées par des barres sur les graphiques pour les Y-blocks de tailles III (c) et IV (d). 173

5.22 Evolution des caractéristiques du graphite en fonction du temps de solidification, ts, et de la vitesse instantanée en fin de solidification, Vpic pour la fonte de référence SiMoCrNi. 177

5.23 Évolution de la densité de nodules (a et d), de la nodularité (b et e) et du pourcentage de graphite chunky (c et f) en fonction du temps de solidification t_S pour les positions de normale L et de normale H pour la fonte de référence SiMoCrNi. . 178

5.24 Evolution de la proportion des différents constituants en fonction du temps de solidification (coulée L) (N=nodularité, %GC=pourcentage de graphite chunky, d=densité de nodules, Rp_{02} : limite élastique, A% : allongement à la rupture, HB : Dureté Brinell). Les carbures ont été entourés en blanc. 178

5.25 Valeurs estimées du pourcentage de perlite en fonction des valeurs mesurées des différentes fontes ; la proportion de perlite est exprimée par rapport à la matrice métallique. 182

5.26 Valeurs estimées du pourcentage de graphite chunky en fonction des valeurs mesurées des différentes fontes. Les valeurs ont été classées soit (a) selon la composition de la fonte, (b) soit selon la taille de Y-block. 183
5.27 Évolution de la limite élastique en fonction de la densité de nodules pour les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. 183
5.28 Évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la densité de nodules pour les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. 184
A.1.1 Images de référence utilisées dans les normes EN ISO 945-1 et ASTM A247 [ASTM, 2017; ISO Central Secretary, 2018; Friess et al., 2020] 192
A.1.2 Facteurs de forme utilisés pour la caractérisation du graphite [Velichko, 2008] ; A= Aire de la particule, MaxFeret le diamètre de Féret maximum, MinFeret le diamètre minimum de Féret 193
A.1.3 Graphique utilisé pour la classification des particules de graphite [AFNOR, 2017] . 194
A.1.4 Mesure des plus petits nodules visibles en grossissement x200 197
A.1.5 Comptage des nodules en utilisant différentes méthodes 197
A.1.6 Particules considérées comme nodules selon les différentes méthodes de classification avec les valeurs de facteurs de formes associés 198
A.1.7 Micrographies utilisées pour la comparaison des méthodes de classification du graphite 199
A.2.1 Outillage A – Plaques modèles pour fabriquer (a) le demi-moule supérieur et (b) le demi-moule inférieur 202
A.2.2 (a) Demi-moules obtenus grâce à l'outillage A et (b) le moule résultant de leur assemblage 202
A.2.3 Grandes étapes de la procédure appliquée lors des différentes fusions 204
A.2.4 (a) Enregistreur ElectroNite Multi-Lab Quick-Cup et (b) exemple d'une courbe d'analyse thermique obtenue 205
A.4.1 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants des Y-blocks de taille II en fonction de la coulée. 211
A.4.2 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants des Y-blocks de taille III en fonction de la coulée. 211
A.4.3 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants des Y-blocks de taille IV en fonction de la coulée. 212
A.4.4 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille II en fonction de la coulée. 212
A.4.5 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille III en fonction de la coulée. 213
A.4.6 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille IV en fonction de la coulée. 213
A.4.7 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants aux positions des Y-blocks de taille II. 214
A.4.8 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants aux positions des Y-blocks de taille III. 214
A.4.9 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite aux positions des Y-blocks de taille II. 215

A.4.10 Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite aux positions des Y-blocks de taille III. 215
A.5.1 Comparaison des dérivées premières (en haut) et secondes (en bas) obtenues en prenant une valeur du paramètre de Savitzky-Golay M de 5, 11, 13 et 81 pour les Y-blocks de taille I 217
A.5.2 Comparaison des dérivées premières (en haut) et secondes (en bas) obtenues en prenant une valeur du paramètre de Savitzky-Golay M de 5, 67, 85 et 181 pour les Y-blocks de taille IV 217
A.5.3 Comparaison des dérivées premières (en haut) et secondes (en bas) obtenues en prenant une valeur du paramètre de Savitzky-Golay M de 5, 67, 81 et 181 afin d'obtenir les températures de transformation eutectoïde pour les Y-blocks de taille IV. 218
A.5.4 Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille IV de la coulée K. 219
A.5.5 Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille I de la coulée K. 220
A.5.6 Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille IV de la coulée M. 220
A.5.7 Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille I de la coulée M 221
A.5.8 Détermination des températures caractéristiques de transformation eutectoïde des Y-blocks de taille IV de la coulée K 222
A.5.9 Détermination des températures caractéristiques de transformation eutectoïde des Y-blocks de taille IV de la coulée M 223
A.6.1 Micrographies attaquées au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr BSi pour les différentes tailles de Y-block dans le plan H MOYEN. 224
A.6.2 Évolution de la taille des cellules et des carbures en fonction de la taille et de la position dans les Y-blocks de tailles I, II et IV de la fonte SiMoCr BSi. Les carbures sont encerclés en blanc sur les micrographies. 225
A.6.3 Micrographies avant attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr BSi pour les différentes tailles de Y-block dans le plan H MOYEN. 226
A.7.1 Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois points situés N1, N2 et N3 sur l'axe de l'éprouvette de traction prélevée dans le bas des Y-blocks de taille I. . 231
A.7.2 Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois points situés N1, N2 et N3 sur l'axe de l'éprouvette de traction prélevée dans le bas des Y-blocks de taille III.. 232

Liste des tableaux

2.1 Composition visée pour la fonte de référence (en % massique) 47

2.2 Composition chimique obtenue pour la coulée D (en % massique). 48

2.3 Composition chimique obtenue pour les coulées J, K et L (en % massique) 49

2.4 Temps de solidification obtenus à l'aide de Novaflow&Solid au centre des différentes tailles de Y-block 49

2.5 Méthode de classification adoptée en utilisant une valeur seuil de diamètre d'analyse de 5 μm 57

2.6 Compositions chimiques obtenues pour les différentes fontes 75

3.1 Propriétés mécaniques usuelles des 10 Y-blocks de la coulée D 82

3.2 Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les pourcentages de constituants estimés à partir de l'ensemble des micrographies des 10 Y-blocks. 85

3.3 Effet de la position des micrographies sur la proportion des constituants pour la coulée D 88

3.4 Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les caractéristiques du graphite estimés à partir de l'ensemble des micrographies des 10 Y-blocks. 90

3.5 Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour la coulée D 93

3.6 Effet de la taille sur les propriétés mécaniques usuelles des Y-blocks issues des coulées J, K et L (R.E.=Rupture dans le domaine Elastique). Pour les Y-blocks de taille I, les propriétés mécaniques de traction se réfèrent à la coulée D. 94

3.7 Synthèse des résultats des analyses statistiques des pourcentages des constituants en groupant les coulées J, K et L et en considérant soit l'ensemble des positions des micrographies dans le volume soit uniquement la position H MOYEN des Y-blocks de taille I. Les résultats des analyses statistiques équivalentes sont reportés pour la coulée D pour comparaison (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne) 96

3.8 Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite en groupant les coulées J, K et L et en considérant soit l'ensemble des positions des micrographies dans le volume soit uniquement la position H MOYEN des Y-blocks de taille I. Les résultats des analyses statistiques équivalentes sont reportés pour la coulée D pour comparaison (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne) 98

3.9 Synthèse des résultats des analyses statistiques des pourcentages des constituants en groupant les coulées J, K et L et en considérant l'ensemble des positions intérieures pour les différentes tailles de Y-blocks. 101

3.10 Synthèse des résultats des analyses statistiques des pourcentages des constituants du groupe des coulées J, K et L en fonction de la taille et de la position intérieure des micrographies (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne, * = analyses effectuées sans considérer la position H BAS, ** = analyses effectuées sans la position H MOYEN). 103
3.11 Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur les caractéristiques du graphite. 104
3.12 Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite du groupe des coulées J, K et L en fonction de la taille et de la position intérieure des micrographies (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne, * = analyses statistiques effectuées sans la coulée J).. 111

4.1 Synthèse des températures caractéristiques de solidification pour les coulées K, L et M de la fonte GS de référence SiMoCrNi en fonction de la taille du Y block et de la position du thermocouple (R= recalescence = Tmax-Tmin). 121
4.2 Synthèse des températures de transformation eutectoïde pour les coulées K, L et M de la fonte GS de référence SiMoCrNi des Y-blocks de taille IV en fonction de la position du thermocouple. 123
4.3 Synthèse des températures de transformation eutectoïde et des coefficients de dilatation de la fonte GS de référence SiMoCrNi obtenus par dilatomètrie. 126
4.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés avec les erreur relatives associées (ER= Erreur relative). Les résultats simulés ont été obtenus en utilisant les propriétés thermiques issues du module BP pour la fonte de référence et celles par défaut du sable ALPHASET. 134
4.5 Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés avec les erreur relatives associées (ER= Erreur relative). Les résultats simulés ont été optimisés en utilisant les propriétés thermiques issues du module BP pour la fonte de référence et en intégrant celles déterminées à partir des essais expérimentaux LFA pour le sable ALPHASET. 138
4.6 Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés avec les erreur relatives associées (ER= Erreur relative). Les résultats simulés ont été optimisés en utilisant les propriétés thermiques issues du module MZ pour la fonte de référence au dessues de 1000˚C et en intégrant celles déterminées à partir des essais expérimentaux LFA pour le sable ALPHASET et pour la fonte de référence en dessous de 1000˚C. 140

5.1 Caractéristiques microstructurales des nouveaux plans équivalents aux éprouvettes de tractions prélevées au sein des Y-blocks de tailles I et IV de la fonte de référence SiMoCrNi. 171
A.1.2 Comptage des nodules selon différentes méthodes de classification 198
A.1.3 Comparaison des méthodes de classification des particules de graphite 200
A.3.1 Table d'ANOVA 208
A.6.1 Synthèse des résultats des analyses statistiques pour les proportions des constituants des fontes BSi dans les différents Y-blocks. 227

A.6.2 Synthèse des résultats des analyses statistiques pour les proportions des constituants des fontes HSi dans les différents Y-blocks. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés par comparaison. 227
A.6.3 Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite pour les fontes BSi dans les différents Y-blocks. 228
A.6.4 Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite pour les fontes HSi dans les différents Y-blocks. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés par comparaison. 228
A.6.5 Coefficient de dilatation et températures caractéristiques TG, T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{end}, T^r_{start} des différentes fontes GS étudiées. (* et ** : mesures de déplacement inexistante, *** : pas de graphitisation observée). 229
A.6.6 Propriétés mécaniques obtenues pour les tailles II et IV des différentes fontes. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés pour comparaison. . . . 230

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Mécanique, Multiphysique, Multiéchelle (LaMcube, UMR CNRS 9013) et l'entreprise PTP INDUSTRY basé à Raon L'Étape dans les Vosges (88).

PTP INDUSTRY est une PME qui propose, en plus d'une large gamme de produits de transmission, des solutions sur mesure de pièces de fonderie de fonte en petite série, unitaire, prototype, moulage 3D destinées à la fabrication et à la réparation de machines et d'équipements pour une intégration directe aux chaines de fabrication et aux ateliers de réparation. Les pièces mécaniques coulées vont de quelques kilos à 4 tonnes. PTP INDUSTRY propose une large gamme de nuances de fontes : fontes à graphite lamellaire ou graphite sphéroïdal. L'utilisation des fontes a graphite sphéroïdal a connu un large développement au fil du temps pour plusieurs raisons, parmi lesquelles la forme sphéroïdale du graphite qui permet d'éviter les effets d'entaille contrairement à la morphologie lamellaire. Ces dernières décennies, de nouvelles fontes dîtes spéciales ont été développées pour répondre aux nouvelles contraintes auxquelles sont soumises les pièces actuellement : contraintes mécaniques, thermiques, de corrosion, etc. On réalise notamment parmi ces fontes spéciales des fontes à matrice ferritique renforcée (SSFDI) à haute teneur en silicium ; de plus l'ajout de chrome et de molybdène dans ces fontes (FGS SiMo, SiMoCr) permet l'amélioration des caractéristiques mécaniques et la conservation de celles-ci à de plus hautes températures.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de PTP INDUSTRY par la conquête de nouveaux marchés qui visent la nécessité d'élaborer de nouvelles fontes avec des caractéristiques mécaniques améliorées par maitrise de la microstructure et des propriétés mécaniques. Au regard de la variété de la géométrie des pièces produites par PTP INDUSTRY, et en fonction de l'évolution des épaisseurs existant au sein d'une même pièce, l'influence des vitesses de solidification et de refroidissement doit nécessairement être prise en compte pour prédire l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques qui découlent de ces variations d'épaisseur. Par ailleurs, les aciers servant à l'élaboration de la fonte étant de plus en plus alliés au fil du temps, en particulier en éléments carburigènes tels que le manganèse, le chrome et le molybdène, la charge métallique utilisée lors de l'élaboration des fontes est donc susceptible d'hériter de ces éléments dont il est alors nécessaire de connaitre les effets sur la microstructure et les propriétés mécaniques. L'objectif scientifique de cette thèse est donc d'étudier l'influence des éléments d'addition silicium, molybdène et chrome et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les propriétés de fontes à graphite sphéroïdal (GS) hypereutectiques à haute teneur en silicium.

Le chapitre 1 consiste en l'étude de la bibliographie traitant de ces fontes dans l'optique d'identifier les relations existantes entre paramètres du procédé d'élaboration, caractéristiques

microstructurales et propriétés mécaniques. Les fontes GS hypereutectiques, et plus particulièrement les fontes à matrice ferritique renforcée, appelées SSFDI (Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron), seront d'abord présentées. Les transformations de phases mises en jeu au cours de la solidification de la fonte liquide et du refroidissement seront également décrites. Ensuite, les travaux de différents auteurs quant à l'influence des éléments d'alliage et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure seront reportés. Il s'agira de décrire notamment l'effet de ces facteurs sur les températures de transformations de phases et les caractéristiques microstructurales telles que les proportions des constituants et les caractéristiques du graphite. Plusieurs modèles utilisés par certains auteurs pour prédire les températures de transformation ou les caractéristiques microstructurales seront également reportés. Enfin, les résultats obtenus par différents auteurs quant à l'influence des éléments d'alliage et de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques de traction seront présentés.

Le chapitre 2 détaillera les différentes méthodes d'élaboration, de caractérisation et d'analyse qui ont été mises en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse. Dans un premier temps, seront présentées les méthodes permettant de caractériser et d'analyser statistiquement la variabilité des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques d'usage (traction, résilience et dureté) d'une fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium à partir de pièces élaborées sous forme de Y-blocks normalisés de tailles I à IV. Dans un second temps, seront présentées les méthodes expérimentales (analyse thermique à partir de moules instrumentés, dilatométrie et essais LFA pour Laser Flash Analysis) et numériques (simulations avec le logiciel commercial Novaflow&Solid largement utilisé dans les fonderies industrielles) permettant d'étudier les transformations de phases de la fonte référence SiMoCrNi. Comparés aux résultats expérimentaux, les simulations numériques permettront in fine de faire le lien entre vitesses de refroidissement locales, temps de solidification et microstructures. Dans un troisième et dernier temps, sera présenté le plan d'expériences permettant d'étudier l'influence des teneurs en silicium, chrome et molybdène et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'usage de fontes GS hypereutectiques à haute teneur en silicium. Les méthodes de caractérisation et d'analyse statistique des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques d'usage établies sur la fonte de référence SiMoCrNi seront déployées à l'identique sur les huit fontes élaborées du plan d'expériences.

Le chapitre 3 présentera les résultats de l'étude de la variabilité des propriétés mécaniques et des caractéristiques microstructurales en fonction du procédé d'élaboration d'une fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium. Cette variabilité sera évaluée entre les Y-blocks d'un même moule, entre différentes coulées et à l'intérieur des Y-blocks. Il sera mis en évidence l'effet de la taille de Y-block et de la position dans le Y-block sur les proportions des différents constituants (ferrite, perlite et graphite), les caractéristiques du graphite et les propriétés mécaniques d'usage. Les propriétés mécaniques d'usage évaluées sont la limite d'élasticité $Rp_{0.2}$, la résistance à la traction Rm, l'allongement à la rupture A%, la résilience K et la dureté Brinell HB. Les caractéristiques microstructurales évaluées par analyses d'images sont les pourcentages de constituants mais aussi la densité de nodules, la nodularité, le pourcentage de graphite chunky et le diamètre des nodules. On identifiera en particulier parmi les caractéristiques mesurées les plus sujettes à une forte variabilité.

Le chapitre 4 abordera dans un premier temps l'étude expérimentale des diverses transfor-

mations de phases qui se produisent au cours de la solidification et du refroidissement de la fonte de référence GS SiMoCrNi à matrice ferrito-perlitique. Les températures caractéristiques de solidification obtenues par analyse thermique seront comparées à celles des diagrammes d'équilibre stable et métastable. L'identification des températures caractéristiques de solidification permettra de calculer des temps de solidification. Les températures caractéristiques de transformation eutectoïde estimées par analyse thermique et dilatomètrie seront quant à elles comparées aux températures eutectoïdes des diagrammes stables et métastable estimées par des équations présentées dans le chapitre 1. Dans un second temps, les courbes d'analyse thermique seront simulées en tout point de Y-blocks de tailles I et IV et les résultats des simulations seront comparés à ceux des courbes expérimentales d'analyse thermique. Les simulations seront optimisées en intégrant à celles-ci les résultats expérimentaux d'essais LFA permettant de mesurer et prendre en considération de manière plus juste l'évolution des propriétés thermiques de la fonte de référence SiMoCrNi mais aussi du sable du moule en fonction de la température.

Le chapitre 5 sera consacré à l'étude de l'influence des teneurs en silicium, molybdène et chrome et du module de refroidissement sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques d'usage de fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr contenant de 4% à 5% de silicium. Les effets du silicium, du chrome et du molybdène sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques seront étudiés en s'appuyant sur des analyses statistiques et en portant une attention particulière sur la dégénérescence du graphite. L'influence des éléments d'alliage sur les températures de transformation eutectoïde sera également évaluée. Pour chacune des fontes, les températures mesurées seront comparées aux températures caractéristiques des diagrammes stable et métastable. On s'intéressera également aux phénomènes de gonflement induits par les phases de chauffage et de refroidissement pour chacune des fontes. Fort de la connaissance de l'ensemble des nombreux résultats expérimentaux et des simulations développées au cours de cette thèse, les relations entre composition chimique, temps de solidification, microstructure et propriétés mécaniques de ces fontes GS hypereutectiques à haute teneur en silicium seront identifiées en fin de chapitre. Une attention particulière sera portée sur les causes susceptibles d'engendrer une chute de ductilité pour ces différentes fontes.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des éléments d'addition silicium, molybdène et chrome et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les propriétés de fontes à graphite sphéroïdal (GS) hypereutectiques à haute teneur en silicium. Cette partie consiste donc en l'étude de la bibliographie traitant de ces fontes.

Dans un premier temps, les fontes GS hypereutectiques, et plus particulièrement les fontes à matrice ferritique renforcée, appelées SSFDI (Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron), seront présentées. Les transformations de phases mises en jeu au cours la solidification de la fonte liquide et du refroidissement seront décrites car elles conditionnent la microstructure et par conséquent les propriétés.

Dans un second temps, les résultats obtenus par différents auteurs quant à l'influence des éléments d'alliages et des vitesses de refroidissement sur la microstructure seront présentés. Seront en particulier mis en lumière les effets produits par ces facteurs sur les températures de transformation et les caractéristiques microstructurales telles que les pourcentages de constituants (graphite, ferrite, perlite, carbures) ainsi que la nodularité, le diamètre et la densité de nodules de graphite. Les effets néfastes d'une trop forte teneur en silicium seront alors discutés. Plusieurs modèles utilisés par certains auteurs pour prédire les températures de transformation, la densité de nodules, la distance entre nodules, la nodularité ou le pourcentage de perlite seront également reportés.

Dans un troisième temps, seront présentés les résultats obtenus par différents auteurs quant à l'influence des éléments d'alliage et des vitesses de refroidissement sur les propriétés mécaniques de traction. Il d'agira alors de faire le lien entre paramètres du procédé d'élaboration, caractéristiques microstructurales et propriétés mécaniques. ***A noter que les teneurs en éléments indiqués dans ce document seront, sauf indication contraire, des teneurs massiques. De plus, les teneurs en éléments considérés dans cette thèse (Si, Mo, Cr, Ni) seront mis en gras dans les différentes équations exposées dans ce chapitre.***

Sommaire

1.1 Présentation des fontes GS hypereutectiques **7**
1.1.1 Description générale des fontes GS 7
1.1.2 Description générale des fontes à haute teneur en silicium et applications 9
1.1.3 Solidification des fontes GS hypereutectiques 10
1.1.4 Transformation eutectoïde 13
1.1.5 Micro-ségrégation des éléments d'alliage 17
1.2 Effet des éléments d'alliage et des vitesses de refroidissement sur la microstructure **20**
1.2.1 Effet des éléments d'alliage 20
1.2.2 Effets de la vitesse de refroidissement et du temps de solidification sur les caractéristiques des constituants 26
1.3 Relations entre microstructures et propriétés mécaniques **31**
1.3.1 Effets des éléments d'alliage 31
1.3.2 Effets de la vitesse de refroidissement 36
1.4 Bilan **39**

1.1 Présentation des fontes GS hypereutectiques

1.1.1 Description générale des fontes GS

Les fontes sont des alliages de fer-carbone contenant plus de 2% de carbone (en pratique, on utilise des teneurs comprises entre 3% et 4%). La solubilité de cet élément étant limitée à 2.11% dans l'austénite (solution solide Fer γ), celui-ci précipite sous forme de cémentite Fe_3C ou de graphite [Lévêque et Murry, 2015]. C'est en ajoutant du silicium, élément fortement graphitisant, que le carbone s'obtient sous forme de graphite plutôt que de cémentite Fe_3C. Ce graphite peut avoir différentes morphologies : lamellaire, sphéroïdale ou encore vermiculaire. A température ambiante, la microstructure d'une fonte GS hypereutectique ferrito-perlitique est composée de nodules de graphite entourés de ferrite, de perlite et éventuellement de carbures. La figure 1.1 présente une micrographie d'une fonte GS hypereutectique contenant ces différents constituants.

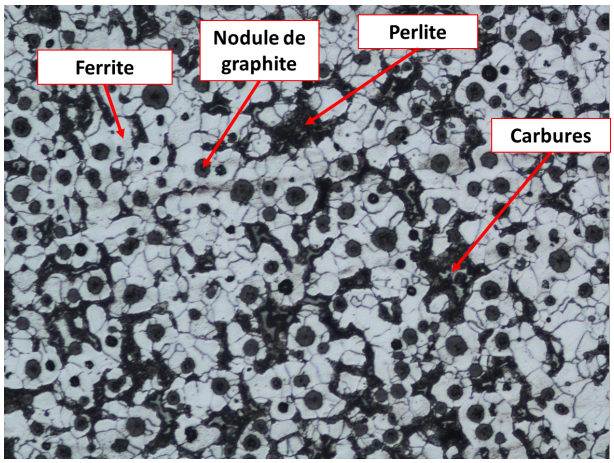


Figure 1.1 – *Micrographie d'une fonte GS hypereutectique ferrito-perlitique*

Au contraire des fontes à graphite lamellaire (fontes GL), où le graphite est présent sous forme de lamelles, les fontes à graphite sphéroïdal (fontes GS) sont caractérisées par un graphite de forme sphérique. Les particules de graphite de forme sphérique sont appelées des nodules. Ceux-ci sont répartis uniformément au sein d'une matrice qui peut être ferritique, ferrito-perlitique, perlitique ou même austénitique. La nature de la matrice obtenue dépend des éléments d'alliages ajoutés ainsi que des vitesses de refroidissement. Les différentes fontes GS sont définies dans la norme NF EN 1563 :2018 [AFNOR, 2018]. Les fontes GS sont dans la majorité des cas eutectiques ou hypereutectiques, c'est-à-dire qu'elles ont un carbone équivalent CE (%) supérieur ou égal à 4.3% ; teneur eutectique présente sur le diagramme fer-carbone présenté à la figure 1.2. Il existe plusieurs formules pour calculer le carbone équivalent, on retiendra l'équation 1.1 proposée par Lacaze et al. [2020].

$$\mathrm{CE}\% = \%\mathrm{C} + \mathbf{0.28} \times \mathbf{\%Si} + \mathbf{0.033} \times \mathbf{\%Cr} + 0.092 \times \%\mathrm{Cu} + 0.007 \times \%\mathrm{Mn} + \mathbf{0.011} \times \mathbf{\%Mo} + 0.05 \times \%\mathrm{Ni} \quad (1.1)$$

Depuis son apparition en 1948 [Labrecque et Gagné, 1998], l'utilisation des fontes GS a connu un large développement au fil du temps. La forme sphéroïdale du graphite permet en particulier d'éviter les effets d'entaille par comparaison avec la forme lamellaire qui a un effet fragilisant. Possédant en général de meilleurs allongements à la rupture et comportements à la fatigue que les fontes GL, les fontes GS sont qualifiées de fontes ductiles. Le cérium et le magnésium ont été identifiés aux prémices des fontes GS comme étant des éléments permettant la forme nodulaire des particules de graphite. Aujourd'hui, ce sont les alliages au magnésium qui sont utilisés industriellement comme sphéroïdisant. De surcroit, l'ajout au sphéroïdisant de faibles quantités de cérium ou d'autres terres rares a été clairement établi comme avantageux lors du traitement de la fonte [Forrest et H, 1980; Forrest, 1982; Alagarsamy, 1992; Labrecque et Gagné, 1998; Lerner, 2002]. Ajouté à la fonte liquide en quantité suffisante, le sphéroïdisant désoxyde et désulfure la fonte ; ce qui génère les conditions propices à la formation de graphite sphéroïdal. En général, on vise des taux de magnésium compris entre 0,03% et 0,06% dans une fonte à bas soufre (le taux de magnésium requis variant selon le taux de soufre de la fonte de base). Une quantité insuffisante de sphéroïdisant ne permet pas une nodularisation complète tandis qu'une quantité excessive peut conduire à la formation de carbures de magnésium ou même à une dégénérescence du graphite. En effet, si les terres rares présentes au sein du sphéroïdisant et/ou de l'inoculant sont introduites en excès, cela peut mener à une dégénérescence du graphite [Gagné, 2004]. Par ailleurs, le risque de dégénérescence du graphite est d'autant plus grand que la teneur en silicium est élevée [Alagarsamy, 1992; Labrecque et Gagné, 1998].

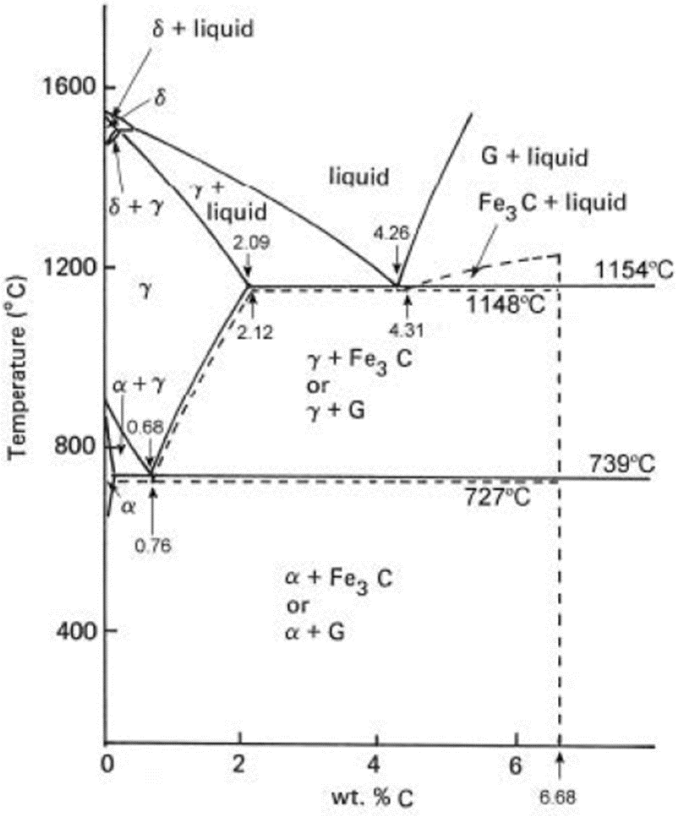


Figure 1.2 – *Diagramme de fer-carbone [Elliott, 1988]*

Les différentes formes de graphite sont classées selon leur morphologie, soit visuellement à l'aide d'images de référence [ISO Central Secretary, 2018], soit par analyse d'images. Deux méthodes de classification du graphite ont été standardisées par ISO et ASTM : EN ISO 945-1 [ISO Central Secretary, 2018]) et ASTM A247 [ASTM, 2017]. La figure 1.3 présente les différentes formes de graphite, classées selon la norme EN ISO 945-1. Il convient de mentionner que selon la méthode de classification utilisée, les valeurs de nodularité reportées seront différentes. L'ANNEXE A.1 présente plusieurs de ces méthodes. Selon la norme EN ISO 945-1, on considère les formes V et VI comme des nodules. La densité de nodules et la nodularité peuvent alors être définies selon les équations 1.2 et 1.3.

$$d_{nodules} = \frac{\text{Nbr de nodules identifiés}}{\text{Surface d'analyse mesurée}} \tag{1.2}$$

$$\text{Nodularité} = \frac{\text{Aire des nodules (forme V et VI)}}{\text{Aire de toutes les particules de graphite}} \tag{1.3}$$

Une forte densité de nodules et une nodularité élevée permet d'obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques. Quelle que soit la norme, la principale difficulté réside dans la définition de critères pour qualifier une particule de graphite comme étant un nodule.

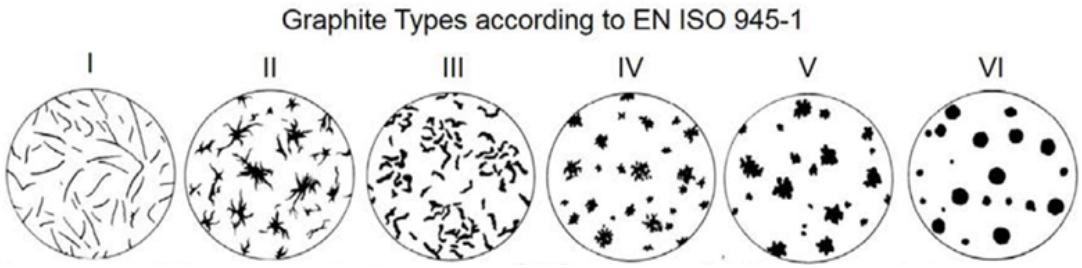


Figure 1.3 – *Présentation des différentes formes de graphite, classées selon la norme EN ISO 945-1 [ISO Central Secretary, 2018]*

1.1.2 Description générale des fontes à haute teneur en silicium et applications

On appelle ici les fontes à haute teneur en silicium les fontes dont la teneur massique en silicium est supérieure ou égale à 3,5%. Ces fontes qualifiées de spéciales ont été mises au point et développées ces dernières décennies pour répondre aux nouvelles contraintes auxquelles sont soumises les pièces mécaniques actuellement. L'ajout de silicium en grande quantité permet de renforcer la matrice ferritique des fontes GS qui sont alors qualifiées de fontes GS ductiles à matrice ferritique renforcée (SSFDI : Solid Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron) [AFNOR, 2018]).

Les fontes à matrice ferritique renforcée SSFDI présentent des hautes caractéristiques mécaniques (EN-GJS-500-14, EN-GJS-600-10) en comparaison aux fontes usuelles (type EN -GJS-400-15, EN-GJS-500-7, EN-GJS-600-3). Pour les fontes usuelles, l'augmentation de la résistance

mécanique est obtenue en augmentant la fraction de perlite mais cela entraine alors une dégradation de la ductilité et de la résilience. A résistance mécanique égale, une fonte SSFDI a un allongement à la rupture bien supérieur à celui de la fonte usuelle correspondante. Par exemple, la fonte FGS 600-10 (%Si=4.2%) présente une résistance à la traction Rm de 600MPa et un allongement à la rupture A% de 10% alors que, pour la même résistance à la traction, la fonte perlitique FGS 600-3 (%Si=2.5%) présente un allongement à la rupture de 3%. Par ailleurs, l'utilisation de fontes SSFDI permet d'augmenter le rapport limite élastique / résistance à la traction.

De plus, l'ajout de silicium élargit le domaine de stabilité thermodynamique de la ferrite sur le diagramme d'équilibre. Ainsi, il est possible d'utiliser les fontes SSFDI pour des applications à plus hautes températures sans que la ferrite ne subisse de transformation de phase (et donc de variation de volume associée). Par ailleurs, de nouvelles fontes alliées au molybdène et au chrome ont vu le jour afin de répondre aux applications à haute températures. Certaines de ces fontes sont répertoriées dans la norme NF EN 16124 (AFNOR, 2011). Les fontes SiMo ont suscité un fort intérêt ces dernières années, notamment pour des applications où les pièces élaborées doivent présenter une bonne stabilité à des températures élevées comme par exemple des collecteurs d'échappement et pièces de turbocompresseurs. Pour les applications haute températures, les fontes SiMo utilisées ont une teneur en silicium variant entre 3,8% et 5,2% et une teneur en molybdène variant entre 0,5% et 1,1%. ***Ces fontes GS SSFDI, SiMo et SiMoCr hypereutectiques à haute-teneur en silicium sont au cœur de la présente thèse.***

1.1.3 Solidification des fontes GS hypereutectiques

La figure 1.4 présente schématiquement le mécanisme de solidification des fontes GS hypereutectiques en considérant le chemin de refroidissement indiqué sur le diagramme de phase inséré. Le diagramme général présenté à la figure 1.2 montre que lorsque la limite de solubilité du carbone dans le fer liquide est atteinte à la température du liquidus pour une fonte hypereutectique, le premier constituant solide à se former est soit le graphite de l'équilibre stable soit la cémentite de l'équilibre métastable en fonction de la vitesse de refroidissement. En présence de silicium et de magnésium et pour des vitesses de solidification lentes correspondant à l'équilibre stable, la croissance du graphite primaire se fait librement sous forme sphéroïdale ou nodulaire en appauvrissant le carbone présent au sein de l'alliage liquide environnant ; on parle alors de nodules de graphite primaire. La formation de ces nodules de graphite primaire dans le liquide est un phénomène exothermique qui se traduit par un accident sur la courbe d'analyse thermique quand la température du liquidus TL est atteinte au cours du refroidissement. En réalité, pour les fontes légèrement hypereutectiques, il est possible également d'observer la formation de dendrites d'austénite primaire [Wang, 2018]. A noter que les nodules de graphite primaire peuvent se mouvoir librement dans le liquide. Une conséquence est l'observation dans les pièces de forte section d'un phénomène de flottaison des nodules de graphite du fait de leur très faible densité en comparaison à celle du métal liquide [Gagné, 2004].

En condition d'équilibre stable correspondant à des vitesses de refroidissement extrêmement lentes, l'appauvrissement de carbone se poursuit jusqu'à la température eutectique de 1153°C sur le diagramme fer-carbone, à laquelle se déroule la réaction eutectique stable [Lévêque et

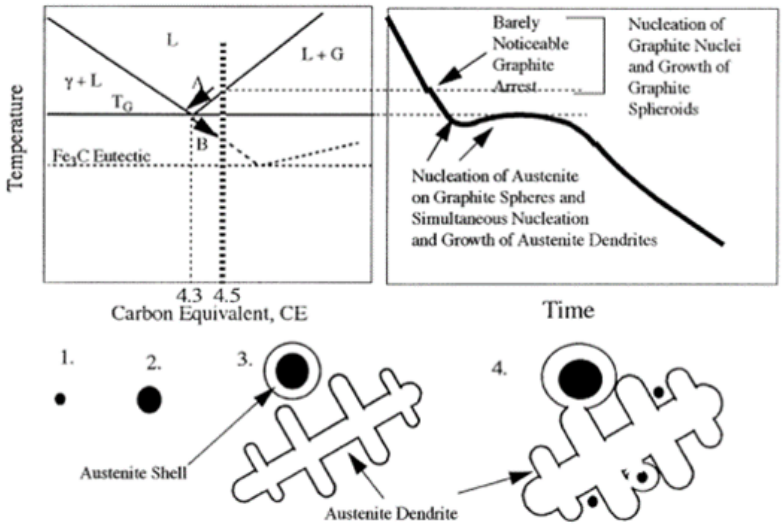


Figure 1.4 – *Solidification et courbe de refroidissement d'une fonte GS hypereutectique [Buschow, 2001; Partanen, 2016]*

Murry, 2015] :

$$\text{Fer liquide à 4,30\%C} \rightarrow \text{Fer } \gamma \text{ (à 2,11\%C)} + \text{C (à 100\%C)}$$

Il peut également y avoir une réaction eutectique métastable (à 1147°C) et formation du Fe_3C selon la réaction :

$$\text{Fer liquide à 4,30\%C} \rightarrow \text{Fer } \gamma \text{ (à 2,11\%C)} + Fe_3C \text{ (à 6,67\%C)}$$

Les valeurs de ces températures eutectiques des diagrammes stable et métastable évoluent en fonction de la composition chimique de la fonte en éléments d'alliage autre que le carbone. Ces températures appelées respectivement TE GREY et TE WHITE peuvent alors être estimées à l'aide des équations 1.4 et 1.5, issues des travaux de [Stan et al., 2018b]. A noter que dans les équations qui suivent, les effets des éléments d'addition silicium, molybdène et chrome ont été annotés en gras.

$$\begin{aligned}\text{TE GREY (°C)} =& 1149.1 + 13.9 * \%Al + \mathbf{4.7} * \%\mathbf{Si} + 2.7 * \%Cu + 1.8 * \%Co + \mathbf{1.0} * \%\mathbf{Ni} \\ & - 80.3 * \%B - 44 * \%P - \mathbf{17.7} * \%\mathbf{Mo} - 14.8 * \%V - \mathbf{10.5} * \%\mathbf{Cr} \\ & - 9.3 * \%Sn - 6.1 * \%W - 5.2 * \%Sb - 4.0 * \%Mn - 3.7 * \%Nb \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned}\text{TE WHITE (°C)} =& 1142.6 + \mathbf{5.9} * \%\mathbf{Cr} + 3.3 * \%V - 46.2 * \%P - 26.0 * \%B - \mathbf{14.5} * \%\mathbf{Mo} \\ & - \mathbf{11.6} * \%\mathbf{Si} - 6.0 * \%Sn - 5.1 * \%Sb - 2.8 * \%W - 1.8 * \%Al \\ & - 1.4 * \%Cu - 1.1 * \%Ni - 0.75 * \%Mn - 0.7 * \%Co \end{aligned} \quad (1.5)$$

La figure 1.5 extraite de l'étude de [Stan et al., 2018b], illustre l'effet des éléments d'alliage sur les températures eutectiques stable et métastable. L'équation 1.6, présentée ci-dessous,

permet par ailleurs de calculer l'intervalle de température entre ces deux paliers.

$$\begin{aligned}\Delta T = &\text{TE GREY} - \text{TE WHITE} = 6.5 \; \boldsymbol{+ 16.3*\%Si - 3.2*\%Mo - 16.4*\%Cr + 2.1*\%Ni} \\ &+ 15.7 * \%\text{Al} + 4.1 * \%\text{Cu} + 2.5 * \%\text{Co} - 54.3 * \%\text{B} + 2.2 * \%\text{P} - 18.1 * \%\text{V} - 3.3 * \%\text{Sn} \\ &- 3.3 * \%\text{W} - 0.1 * \%\text{Sb} - 3.25 * \%\text{Mn} - 3.7 * \%\text{Nb} \end{aligned} \quad (1.6)$$

La figure 1.5 montre que le silicium, le nickel, le cuivre et le cobalt augmentent l'intervalle entre les paliers eutectiques des diagrammes stable et métastable, favorisant de ce fait la solidification selon le diagramme stable. D'après l'équation 1.6, c'est le silicium qui permet d'augmenter le plus l'intervalle entre ces deux paliers, ce qui en fait un élément de premier choix pour obtenir du carbone sous forme de graphite. Par contre, les éléments comme le chrome, le vanadium et le titane réduisent l'intervalle entre les deux paliers eutectiques, favorisant la solidification selon le diagramme métastable.

La courbe d'analyse thermique insérée dans la figure 1.4 montre que la réaction eutectique stable s'accompagne d'une surfusion pendant laquelle une coquille austénitique se forme autour de nodules de graphite. Les valeurs de ces surfusions peuvent être importantes pour des vitesses de refroidissement élevées. Pedersen et al. [2006] ont ainsi observé dans leurs travaux sur des fontes hypereutectiques dont la teneur en silicium est de 2.1% à 2.7% une surfusion de plus de 35 ˚C dans des pièces fines de 2.8mm. Les nodules de graphite entourés d'austénite constituent des cellules eutectiques dont la croissance se fait à la température eutectique stable TE GREY après passage de la surfusion. Cette croissance des cellules eutectiques s'accompagne d'un appauvrissement en carbone de la fonte liquide restante qui devient alors hypoeutectique. C'est dans ces conditions que des dendrites d'austénite peuvent alors se former. Les dernières zones de solidification sont des zones intercellulaires où l'on observe un phénomène de ségrégation chimique et le développement de micro-retassures. Les éléments carburigènes ségrégent dans ces zones et peuvent alors former des carbures. A noter qu'une densité de nodules élevée permet de réduire la ségrégation intercellulaire de ces éléments [Roedter et Gagné, 2003].

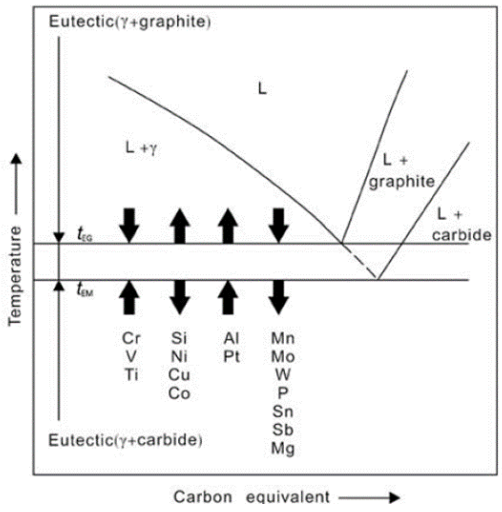


Figure 1.5 – *Effet des éléments d'addition sur les températures eutectiques stable et métastable [Stan et al., 2018a]*

1.1.4 Transformation eutectoïde

La figure 1.6(a) présente un diagramme d'équilibre où apparait la température de transformation eutectoïde stable T_α. Une fois la fonte totalement solidifiée, comme le montre ce diagramme d'équilibre, la solubilité du carbone dans l'austénite diminue avec la température. Les nodules de graphite continuent alors de croitre en absorbant le carbone qui diffuse depuis l'austénite. Lorsque la température est suffisamment basse, une réaction eutectoïde se produit au cours de laquelle l'austénite se transforme en ferrite + graphite ou en ferrite + graphite + perlite selon les éléments d'alliage, la vitesse de refroidissement et la densité de nodules. Cette transformation de phase va induire un gonflement volumique du métal d'environ 0,3% (soit 5 fois moins que lors de la solidification) ; conséquence d'une grande quantité de carbone rejetée car sa solubilité est bien plus faible dans la ferrite de structure cubique centrée (CC) que dans l'austénite cubique à faces centrées (CFC). D'autre part la structure CC est moins compacte que la structure CFC, s'ajoutant aux explications du gonflement des fontes GS au moment de la transformation eutectoïde.

Comme l'austénite en proche périphérie des nodules de graphite est pauvre en carbone, la ferrite germe et croit alors à partir de l'interface austénite-nodule de graphite à la température T_α. La figure 1.6(b) schématise la formation de la ferrite avec la teneur en carbone aux différentes interfaces au voisinage de la température eutectoïde dans le cas de vitesses de refroidissement relativement lentes. Lacaze et al. [2016] introduisent dans cette figure le paramètre Δwc qui représente la différence entre la concentration de carbone à l'interface ferrite/austénite et celle à l'interface ferrite/graphite. Pour que le carbone puisse diffuser de l'interface ferrite/austénite vers l'interface ferrite/graphite, il faut que sa concentration soit plus faible à l'interface ferrite/graphite qu'à l'interface ferrite/austénite. En d'autres termes, Δwc doit être positif afin que le carbone puisse diffuser, à travers la ferrite, de l'austénite vers le nodule de graphite.

La figure 1.7 présente un diagramme d'équilibre où apparaissent les domaines triphasés austénite + ferrite + graphite ou austénite + ferrite + cémentite. Les températures eutectoïdes stables ou métastables inférieures et supérieures ont été annotées sur la figure. On note à cette figure que la paramètre Δwc ne peut être positif uniquement pour les températures en dessous de celles du domaine triphasé austénite + ferrite + graphite. En effet, bien que la ferrite puisse germer au voisinage de la température supérieure ${T_\alpha}^0$ du domaine triphasé, elle ne pourrait pas croître car cela nécessiterait une forte redistribution d'éléments en substitution entre la ferrite et l'austénite alors que la diffusion est très limitée aux températures concernées dans les conditions de refroidissement continu habituellement obtenues en fonderie [Gerval et Lacaze, 2000; Lacaze, 2017] La transformation eutectoïde ne peut ainsi débuter à ${T_\alpha}^0$ uniquement à des vitesses de refroidissement très lentes, inférieures à une valeur limite estimée de 1.2°C.min^{-1}[Gerval et Lacaze, 2000]. Au refroidissement, pour des vitesses supérieures à 1.2°C.min^{-1}, la transformation eutectoïde stable ne débute qu'à la température eutectoïde inférieure du domaine austénite + ferrite + graphite, T_α [Linares et al., 1997; Gerval et Lacaze, 2000; Freulon et al., 2016; Lacaze et al., 2016; Lacaze, 2017; Lacaze et al., 2020]. De la même manière, la transformation eutectoïde métastable débute pour ces vitesses à la température eutectoïde inférieure du domaine austénite + ferrite + cémentite, T_p [Gerval et Lacaze, 2000] et non pas à la température supérieure, ${T_p}^\circ$.

Lors du chauffage, un comportement inverse est observé : lorsque la vitesse est élevée, la

transformation de la ferrite en austénite débute à la température supérieure du domaine triphasé $T_\alpha{}^0$ alors que pour des vitesses très lentes, elle débute à la température T_α. Cependant la vitesse de chauffage à partir de laquelle la transformation eutectoïde débute à $T_\alpha{}^0$ plutôt qu'à T_α n'a pas clairement été établie. Les résultats de Rehder [1965], présentés par Gerval et Lacaze [2000], pour lesquelles la température de transformation eutectoïde au chauffage était proche de $T_\alpha{}^0$ ont été enregistrés à une vitesse très lente de 0.08°C.min^{-1} (0.0014°C.s^{-1}). De la même manière, les résultats de Wade et Ueda [1980], pour lesquelles la transformation de la ferrite en austénite a débuté à $T_\alpha{}^0$ ont été enregistrés pour une vitesse au chauffage allant au minimum jusque 3.7°C.min^{-1} (0.062°C.s^{-1}). Ainsi la valeur critique de vitesse de chauffe à partir de laquelle la transformation eutectoïde débute au chauffage à T_α est très faible, inférieure à 0.08°C.min^{-1}. Au chauffage, il arrive que toute la perlite se soit décomposée en ferrite et graphite avant la formation d'austénite. Toutefois certains éléments, comme le chrome, stabilisent la cémentite. Auquel cas, l'austénite se forme à l'interface ferrite/cémentite de la perlite subsistante, et croît à l'aide du carbone relâché par la cémentite. L'austénite se forme alors à la température eutectoïde inférieure métastable, T_p [Wade et Ueda, 1980; Gerval et Lacaze, 2000].

Les valeurs des températures $T_\alpha{}^0$, T_α, $T_p{}^0$ et T_p dépendent de la composition chimique de la fonte. Gerval et Lacaze [2000] proposent les équations 1.7 à 1.10 pour déterminer ces quatre températures eutectoïdes. Dû à la précipitation du graphite, les teneurs en éléments d'alliage au sein de la matrice métallique doivent être corrigées par rapport à leurs teneurs nominales. Ainsi pour un pourcentage de graphite de 9%, il est nécessaire au préalable de multiplier chaque teneur par 1.05 avant de calculer les températures caractéristiques [Lacaze et al., 2020].

$$\mathbf{T_\alpha{}^0}(^\circ\mathrm{C}) = 739 + \mathbf{31.5*\%Si + 3.3*\%Mo - 10.7*\%Cr - 26*\%Ni} - 18.7*\%\mathrm{Mn} - 7.7*\%\mathrm{Cu} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{T_\alpha}(^\circ\mathrm{C}) = 739 + \mathbf{18.4*\%Si + 2*(\%Si)^2 + 2*\%Mo - 24*\%Cr - 27.5*\%Ni} - 45*\%\mathrm{Mn} - 14*\%\mathrm{Cu} \quad (1.8)$$

$$T_p{}^0\ (^\circ\mathrm{C}) = 727 + \mathbf{30.07*\%Si - 1.98*(\%Si)^2 + 9.3*\%Mo + 24.3*\%\ Cr - 12*\%Ni} - 13.7*\%\mathrm{Mn} - 10.7*\%\mathrm{Cu} \quad (1.9)$$

$$T_p(^\circ\mathrm{C}) = 727 + \mathbf{21.6*\%Si + 0.023*(\%Si)^2 + 8*\%Mo + 13*\%Cr - 33*\%Ni} - 25*\%\mathrm{Mn} - 21*\%\mathrm{Cu} \quad (1.10)$$

Dans le cas d'une fonte ferrito-perlitique et pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1.2°C.min^{-1}, la ferrite se forme à partir de T_α et jusqu'à la température T_p, température à laquelle la perlite commence à se former. Ainsi, il existe une fenêtre réduite de température dans laquelle la ferrite eutectoïde peut croitre sans que la perlite ne se forme :

$$\mathbf{\Delta T(^\circ C)} = \mathbf{T_\alpha - T_p} = 12\mathbf{-3.2*\ \%Si} + 1.977*(\mathbf{\%Si})^2\mathbf{-6*\%Mo\% -37*\%Cr\ +6.5*\%Ni} + 7\%*\mathrm{Cu} - 20\%*\mathrm{Mn} \quad (1.11)$$

On note ainsi que le molybdène, le chrome et le manganèse réduisent l'intervalle de températures dans lequel la ferrite peut se former favorisant ainsi la formation de perlite. Il importe de mentionner que ces formules ont été établies pour des fontes avec des teneurs massiques en silicium de 3%, en manganèse, cuivre, chrome et nickel de 1% et molybdène de 0.5%.

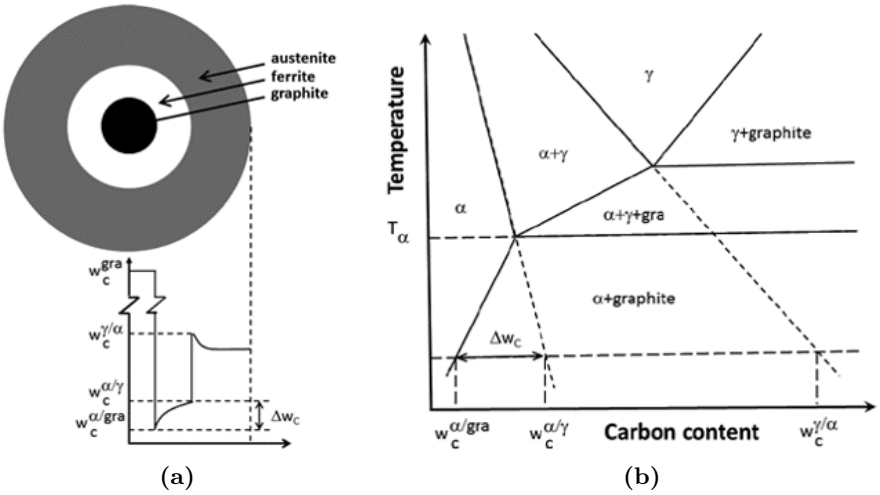


Figure 1.6 – *(a) Diagramme d'équilibre et (b) schéma de la formation de la ferrite autour des nodules de graphite. La distribution du taux de carbone, wc, aux différentes interfaces (α/gra : ferrite/graphite, α/γ : ferrite/austénite, γ/α : austénite/ferrite) a été annotée sur les deux figures. Δwc doit être positif pour que le carbone puisse diffuser de l'interface ferrite-austénite au nodule de carbone [Lacaze et al., 2016]*

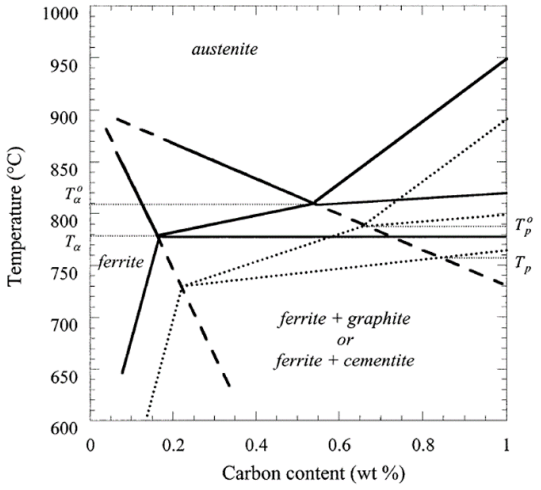
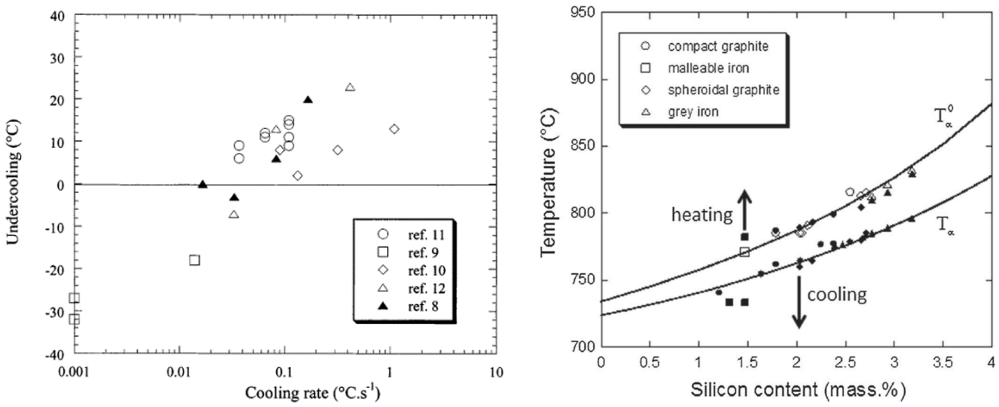


Figure 1.7 – *Diagrammes stable et métastable montrant les températures de transformation eutectoïde $T_\alpha{}^0$, T_α, $T_p{}^0$ et T_p [Gerval et Lacaze, 2000]*

Comme la transformation eutectique, en condition de refroidissement continu, la figure 1.8(a) montre que la transformation eutectoïde s'accompagne d'un sous-refroidissement d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est grande [Linares et al., 1997; Gerval et Lacaze, 2000; Lacaze, 2017; Lacaze et al., 2018]. Le sous-refroidissement est défini tel que $\Delta T_{\text{sous-ref}}(^\circ C) = T_\alpha - T$. Pour les différentes fontes GS étudiées dans ces travaux, la transformation débute en dessous de la température eutectoïde stable inférieure T_α dès que la vitesse de refroidissement est supérieure 0.02°C/s (soit 1.2°C/min). En dessous de cette vitesse de refroidissement critique, la transformation en ferrite débute à la température eutectoïde stable supérieure $T_\alpha{}^0$. Comme

le montre la figure 1.8(b), pour un large panel de fontes (GS et autres) dont les teneurs en silicium varient entre 1 et 3.5% et une teneur en manganèse de 0.3% : a) les températures de début de transformation eutectoïde de l'austénite en constituant eutectoïde au refroidissement, enregistrées à 7K.min^{-1} sont proches de la température T_α, b) les températures de début de transformation du constituant eutectoïde en austénite au chauffage, enregistrées à 11K.min^{-1}, sont proches de la température $T_\alpha{}^0$. Si la transformation de l'austénite en constituant eutectoïde semble contrôlée au refroidissement par la redistribution du carbone à courte distance entre les phases, la transformation du constituant eutectoïde en austénite est contrôlée au chauffage par la redistribution à longue distance des atomes en substitution entre les phases.



(a) **(b)**

Figure 1.8 – *(a) Effet de la vitesse de refroidissement sur le sous-refroidissement avant la décomposition de l'austénite en ferrite + graphite. Le sous-refroidissement est défini comme la différence entre la température eutectoïde stable T_α de la fonte GS et la température de début de transformation enregistrée [Gerval et Lacaze, 2000] ; (b) effet de la teneur en silicium sur les températures de début de transformation de l'austénite en constituant eutectoïde au refroidissement et du constituant eutectoïde en austénite au chauffage. Les points correspondent à la série « réf. 11 » de la figure de gauche [Lacaze, 2017].*

La transformation eutectoïde de l'austénite dans une fonte GS hypereutectique peut également être étudiée par analyse thermique comme montré dans la figure 1.9(a). Comme pour la surfusion et la transformation eutectique lors de la solidification, le sous-refroidissement et la transformation eutectoïde induisent des changements de pente sur la courbe d'analyse thermique classiquement détectés par tracé de la dérivée première. On note une recalescence au moment de la transformation eutectoïde, illustrée par une vitesse de refroidissement positive. Dans la figure 1.9(a), les températures T_α,exp et T_p,exp correspondent au début de la transformation de l'austénite respectivement en ferrite et en perlite [Lacaze et al., 2012, 2016]. La température $T_{\alpha,exp}$ correspond au changement de pente de la vitesse de refroidissement tandis que $T_{p,exp}$ correspond à un minimum sur la courbe d'analyse thermique pour lequel la vitesse de refroidissement est nulle. La température T_{trans}, comprise en $T_{\alpha,exp}$ et $T_{p,exp}$, est définie comme la température à laquelle la vitesse de refroidissement est la plus élevée pendant la transformation eutectoïde.

La figure 1.9(b) présente l'évolution des températures caractéristiques $T_{\alpha,exp}$, $T_{p,exp}$ et T_{trans} en fonction de la vitesse de refroidissement [Sertucha et al., 2010]. Sertucha et al. [2010]

montrent à l'aide de cette figure que la température T_{trans} est proche de $T_{\alpha,exp}$ aux faibles vitesses et se rapproche progressivement de T_p aux vitesses élevées. Ainsi la température T_{trans} caractérise la totalité du processus de décomposition de l'austénite plutôt que l'une des deux transformations eutectoïdes [Sertucha et al., 2010]. A noter que les températures $T_{\alpha,exp}$ et $T_{p,exp}$ seront d'autant plus basses que la vitesse de refroidissement est élevée. La figure 1.9(c) extraite des travaux de Sertucha et al. [2010] présente le sous-refroidissement, $\Delta T_{sous\text{-}ref}(^{\circ}C) = T_{ref}\text{-}T_{exp}$, observé lors de la formation de perlite ou ferrite en fonction de la vitesse de refroidissement. La figure montre que même pour des vitesses très lentes, la formation de perlite nécessite un sous-refroidissement de 30 à 50°C.

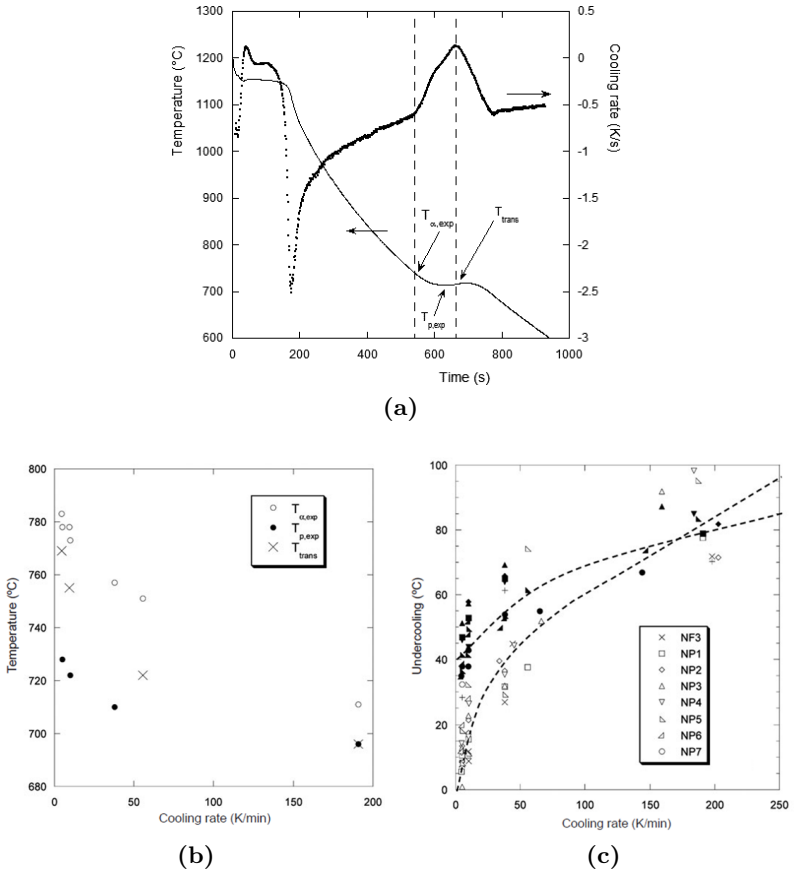


Figure 1.9 – *(a) Courbe de refroidissement d'une fonte hypereutectique [Lacaze et al., 2016], (b) évolution des températures caractéristiques $T_{\alpha,exp}$, $T_{p,exp}$ et T_{trans} en fonction de la vitesse de refroidissement [Sertucha et al., 2010] et (c) évolution du sous-refroidissement ($\Delta T_{sous\text{-}ref}(^{\circ}C) = T_{ref}\text{-}T_{exp}$; $T_{réf} = T_{\alpha}$ ou T_p et $T_{exp} = T_{\alpha,exp}$ ou $T_{p,exp}$) en fonction de la vitesse de refroidissement pour des fontes ferritiques (symboles vides et croix) et perlitiques (symboles pleins et « + ») [Sertucha et al., 2010]*

1.1.5 Micro-ségrégation des éléments d'alliage

Les éléments graphitisants qui favorisent la solidification selon le diagramme stable tels que le silicium, le nickel ou le cuivre ségrégent près des nodules de graphite tandis que les éléments carburigènes qui favorisent la solidification selon le diagramme métastable tels que le

molybdène, le chrome et le manganèse ségrégent loin des nodules aux joints de cellules [Boeri, 1989; Alhussein et al., 2014]. Ces phénomènes de micro-ségrégation dépendent bien sûr du temps de solidification mais aussi de la densité de nodules. Une densité de nodules élevée permet de réduire les phénomènes de micro-ségrégation [Riebisch et al., 2018a, 2020]. La figure 1.10 montre le profil de ségrégation des différents éléments obtenu pour une fonte ferritique GS 600-10 à haute teneur en silicium [Alhussein et al., 2014]. A noter que le chrome ségrége légèrement en comparaison avec le molybdène, toutefois les teneurs considérées dans cette étude sont des teneurs résiduelles donc faibles. La ségrégation du silicium proche des nodules fragilise la fonte et cause une rupture fragile du matériau lors d'essais de résilience [Alhussein et al., 2014]. Cela affaiblit la cohésion entre nodule et matrice métallique et par conséquent facilite la propagation de fissures. D'autre part, les éléments carburigènes étant en forte concentration dans les zones de dernière solidification, ils peuvent conduire à la formation de carbures dans ces dernières. Ces éléments améliorent la résistance mécanique mais font chuter la ductilité.

Les phénomènes de micro-ségrégation induisent des variations des températures de transformation eutectoïde stable T_α et métastable T_p dans les zones de dernière solidification [Gerval et Lacaze, 2000; Freulon et al., 2016; Lacaze et al., 2016]. La figure 1.11, extraite de la publication de Lacaze et al. [2016], montre ces évolutions de températures pour une fonte non alliée eutectique contenant 3.6% de carbone et 2.5% de silicium et pour la même fonte eutectique alliée avec 0.1% de molybdène et de chrome, 0.5% de manganèse et de cuivre et 1% de nickel. On note que pour la fonte alliée, la température T_p peut passer au-dessus de T_α dans les zones de dernière solidification. Par ailleurs, si on reprend l'équation 1.11, le fait que les teneurs de molybdène et de chrome soient plus élevées dans les zones de dernière solidification implique que l'intervalle de température dans lequel peut se former la ferrite est faible dans les conditions de refroidissement continu habituellement rencontrées en fonderie. Ainsi, ces phénomènes de micro ségrégation favorisent la formation de carbures mais aussi de perlite dans les zones de dernière solidification.

Compte tenu des phénomènes d'homogénéisation qui peuvent se produire au sein des matériaux, on peut s'attendre à ce que les températures de début et de fin de transformation eutectoïde au refroidissement varient selon qu'il y ait eu une étape au préalable de chauffe ou non. Toutefois, Gerval et Lacaze [2000] ont observé que l'homogénéisation d'une fonte GS eutectique n'influait que légèrement sur la distribution de ses éléments d'alliages. D'autres travaux relatent qu'un traitement conventionnel d'homogénéisation à l'état solide ne permet pas de réduire les phénomènes de micro-ségrégation au sein de fontes GS ; et ce même pour des températures élevées et des temps d'austénitisation longs [Boudot et al., 1997; Owhadi et al., 1997; Nili-Ahmadabadi et Mosallaiee-Pour, 2004]. Citons par exemple le travail d'Owhadi et al. [1997] qui ont étudié l'effet de traitement d'homogénéisation à l'état solide sur des fontes GS alliées au manganèse. Ils ont observé qu'un maintien de 10h à 980°C ne permettait que d'homogénéiser très légèrement les fontes GS qu'ils considéraient. Les écarts des teneurs en silicium et en manganèse entre les zones les moins et les plus concentrées restaient respectivement d'environ 1.2% et d'environ 2.8% après le traitement d'homogénéisation de 10h. En conséquence les températures de début et de fin de transformation eutectoïde au refroidissement ne varient pas significativement selon qu'il y ait eu ou non une étape de chauffe préalable ; du moins en restant à l'état solide.

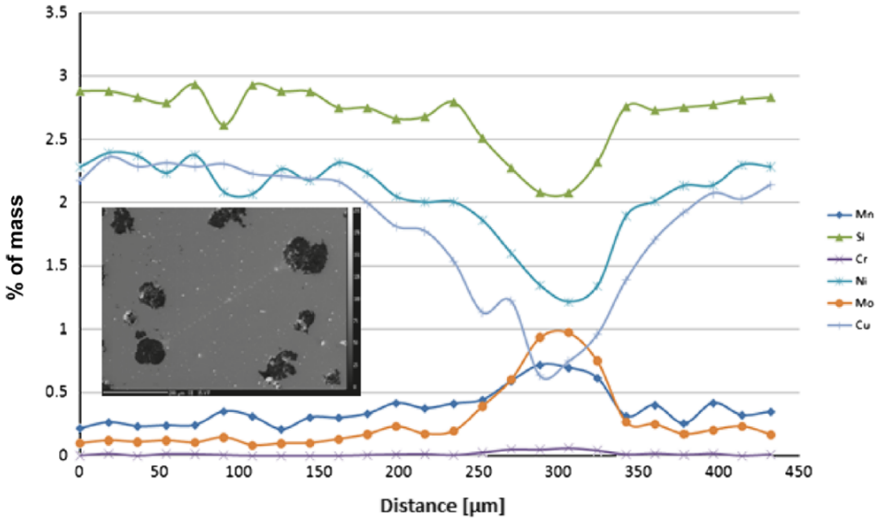


Figure 1.10 – *Profil de ségrégation de différents éléments d'une fonte de base GS 600-10 [Alhussein et al., 2014]*

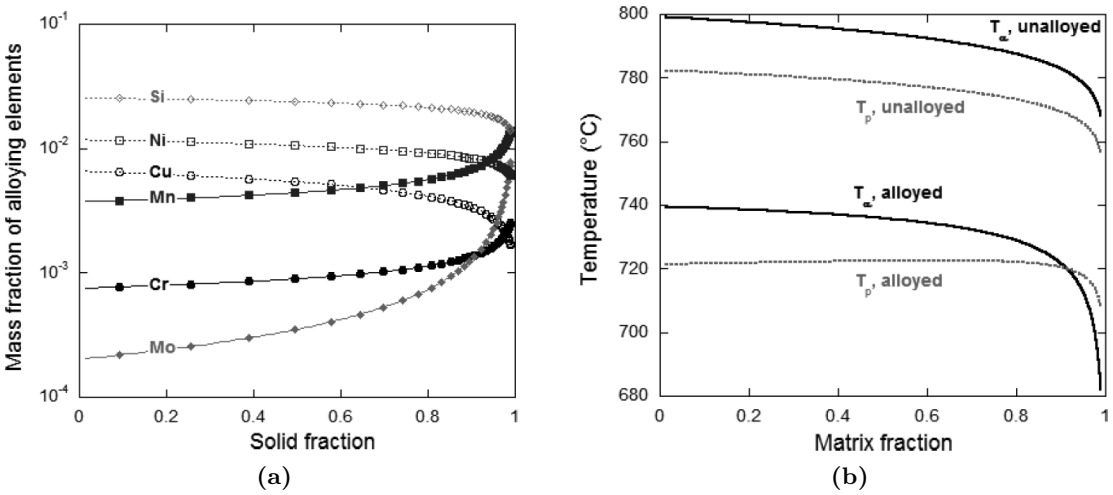


Figure 1.11 – *Distribution des éléments d'alliage dans une fonte eutectique à partir d'un nodule de graphite au sein de l'austénite qui l'entoure d'une cellule eutectique et impact sur l'évolution des températures de transformation eutectoïde stable T_α et métastable T_p [Lacaze et al., 2016]*

1.2 Effet des éléments d'alliage et des vitesses de refroidissement sur la microstructure

1.2.1 Effet des éléments d'alliage

Effet du carbone et du silicium

Le carbone et le silicium sont les éléments principaux des fontes GS usuelles. Le carbone peut d'une part se loger en insertion dans la ferrite et l'austénite et d'autre part précipiter sous forme de graphite ou de cémentite Fe_3C. La notion de carbone équivalent intégrant ces deux éléments au travers de l'équation 1.1 permet de se situer sur le diagramme Fe-C. La teneur en carbone est ajustée après avoir fixé la teneur en silicium pour fabriquer le type de fonte souhaitée (eutectique, hypoeutectique ou hypereutectique) via la valeur de carbone équivalent.

Le silicium est un élément alphagène graphitisant qui stabilise la ferrite et favorise la précipitation de graphite pendant la solidification. C'est d'ailleurs l'introduction du silicium qui a permis en premier lieu aux alliages Fe-C de se solidifier selon le diagramme stable et non pas métastable. D'autre part, c'est aussi un élément alphagène qui étend le domaine d'existence de la ferrite et la stabilise. Si on reprend les équations 1.7 et 1.8, on peut voir que le silicium augmente fortement les températures ${T_\alpha}^0$ et T_α. En se substituant aux atomes de fer, le silicium déforme la maille de la ferrite (les atomes de silicium étant plus petits que ceux de fer) et s'oppose ainsi au mouvement des dislocations lors d'une sollicitation mécanique [Durand-Charre, 2012]. Cela mène à une augmentation des indicateurs de résistance mécanique (limite d'élasticité, résistance à la traction et dureté) couplée à une baisse de la ductilité et de la résilience. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'évolution de ces propriétés mécaniques : le durcissement par solution solide de la ferrite, la formation de graphite chunky ainsi que la formation de solutions solides ordonnées.

Comme précisé précédemment, le silicium ségrége près des nodules. Or si sa teneur est trop élevée, il forme avec le fer des solutions solides ordonnées B2 (FeSi) et DO3 ($FeSi_3$) au sein de la ferrite [Wittig et Frommeyer, 2008; Ohnuma et al., 2012; González-Martínez et al., 2018a; Weiß et al., 2018; Yu et al., 2018; Ouyang et al., 2019; Franzen et al., 2020]. La figure 1.12(a) schématise le diagramme d'équilibre Fe-Si dans la fenêtre de teneurs en silicium des domaines B2 et DO3. La figure 1.12(b) présente les structures des phases B2 et DO3. D'après ce diagramme, la phase FeSi se forme pour des teneurs atomiques en silicium supérieures à 10% à 475°C environ, c'est-à-dire des teneurs massiques supérieures à 5% [Wittig et Frommeyer, 2008]. Des phases ordonnées B2 et DO3 ont été détectées par analyse MET (Microscopie Electronique en Transmission) pour des teneurs en silicium de 5.36% [Weiß et al., 2018]. Ces auteurs ont même détecté des solutions solides ordonnées B2 pour des teneurs massiques en silicium de 3.95%.

L'augmentation de la teneur en silicium favorise également la formation de graphite morcelé ou graphite chunky [de la Torre et al., 2016; Stefanescu et al., 2016; Mennuni, 2017; Weiß et al., 2018]. Le graphite chunky est une forme dégénérée de graphite se présentant sous forme de filaments fortement ramifiés et interconnectés. Il est observé généralement dans des pièces de fonderie de fortes sections [Roedter et Gagné, 2003; Gagné, 2004; Nakayama et al., 2016; Stefa-

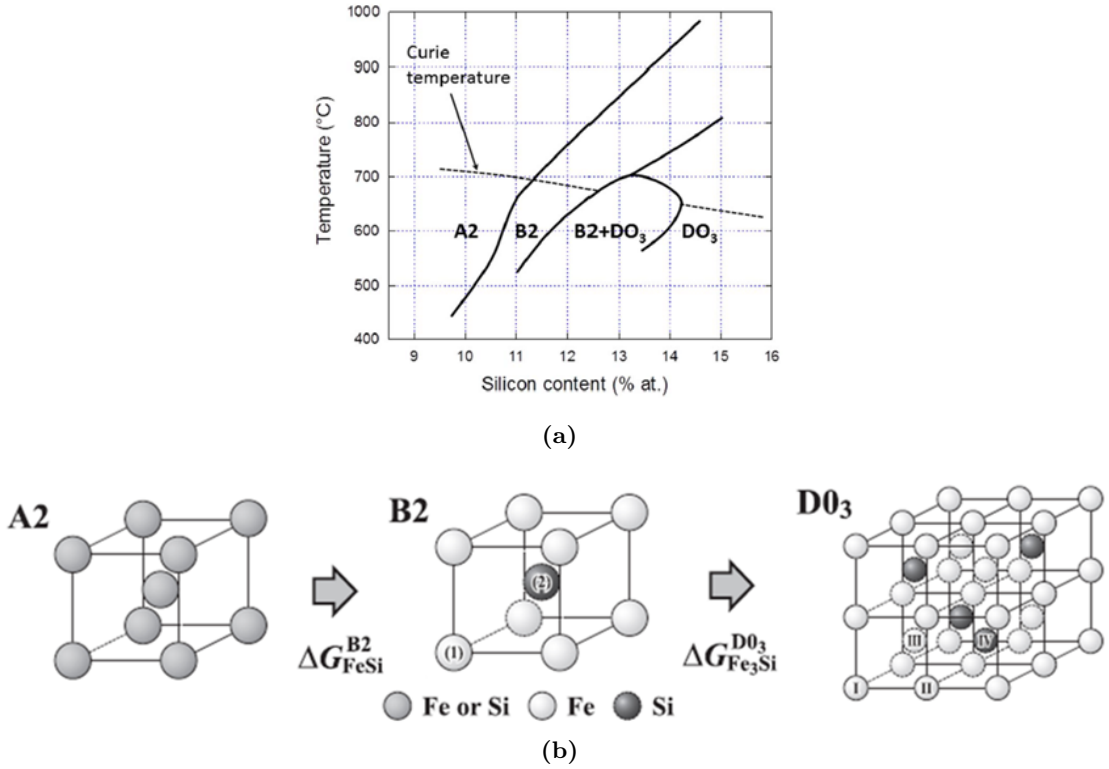


Figure 1.12 – *(a) Schéma du diagramme d'équilibre Fe-Si dans la fenêtre de température et de teneur volumique en silicium des domaines B2 et DO3 [González-Martínez et al., 2018a] et (b) structure des solutions solides désordonnée A2 et ordonnées B2, DO3 [Ohnuma et al., 2012]*

nescu et al., 2016; Mihalic Pokopec et al., 2018]. La figure 1.13(a) présente une microstructure avec ce type de défaut ; elle a été observée au quart de la largeur d'un cône de diamètre 100mm d'une fonte GS à 3.5%Si [Mihalic Pokopec et al., 2018].

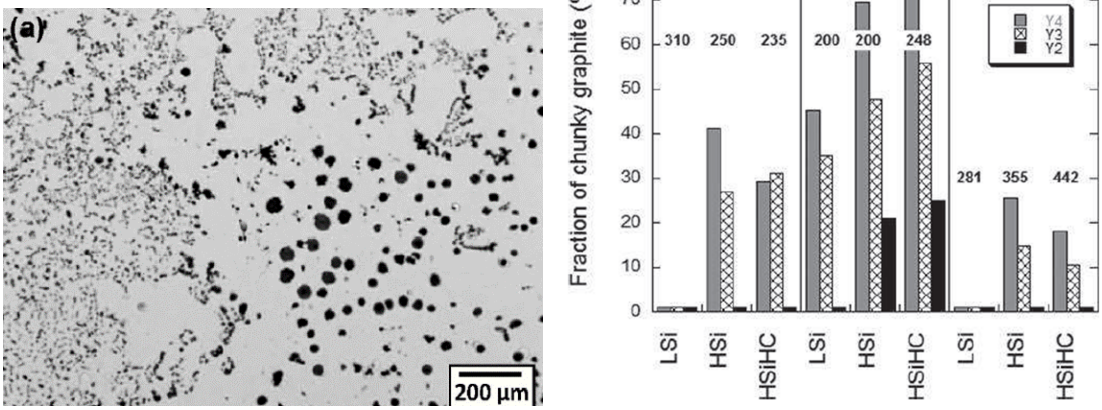
Selon le type d'inoculant et/ou sphéroïdisant utilisé ou le module de refroidissement, le graphite chunky se forme au-delà de teneurs en silicium plus ou moins élevées. La figure 1.13(b) présente la proportion de graphite chunky pour différentes fontes GS plus ou moins alliées en carbone et en silicium et différents traitements de sphéroïdisation/inoculation [de la Torre et al., 2016]. Cette figure met en évidence l'effet néfaste du silicium sur la proportion de graphite chunky et l'absence d'effet de la teneur en carbone sur cette proportion ; la teneur en carbone équivalent ne variant toutefois que de 4.3% à 4.5%. Elle montre également l'effet néfaste de l'augmentation du module de refroidissement sur la proportion de graphite chunky grâce à l'utilisation de Y-blocks de tailles différentes. Elle semble également montrer l'effet bénéfique de la présence de terres rares dans l'inoculant, à condition qu'il y en ait aussi dans le sphéroïdisant. Toutefois, comme précisé par les auteurs, les terres rares ne sont bénéfiques que si elles sont introduites en très faible quantité mais peuvent s'avérer néfastes pour des plus fortes teneurs [de la Torre et al., 2016; Lacaze et al., 2020]. Par ailleurs, les mêmes auteurs ont précisé dans un autre article [González-Martínez et al., 2018b] considérant des fontes avec des teneurs en silicium supérieures à 4% qu'il est possible de prévenir la formation de graphite chunky en ajoutant de très faibles quantités d'antimoine. La figure 1.14(a) présente l'évolution de la fraction de graphite chunky

observée en fonction de la teneur en silicium et du type d'inoculant utilisé pour des Y-blocks de taille II (épaisseur de 25mm). On note effectivement une proportion de graphite chunky plus faible lorsqu'il y a présence d'antimoine dans l'inoculant. Il est également intéressant de noter qu'en l'absence d'antimoine dans l'inoculant une proportion significative de graphite chunky peut se former dans des pièces d'épaisseur de 25 mm quand les fontes GS sont fortement chargées en silicium.

Afin de prendre en compte l'effet du cérium, du magnésium et de l'antimoine, González-Martínez et al. [2018b] proposent l'index Ω_{Si} suivant :

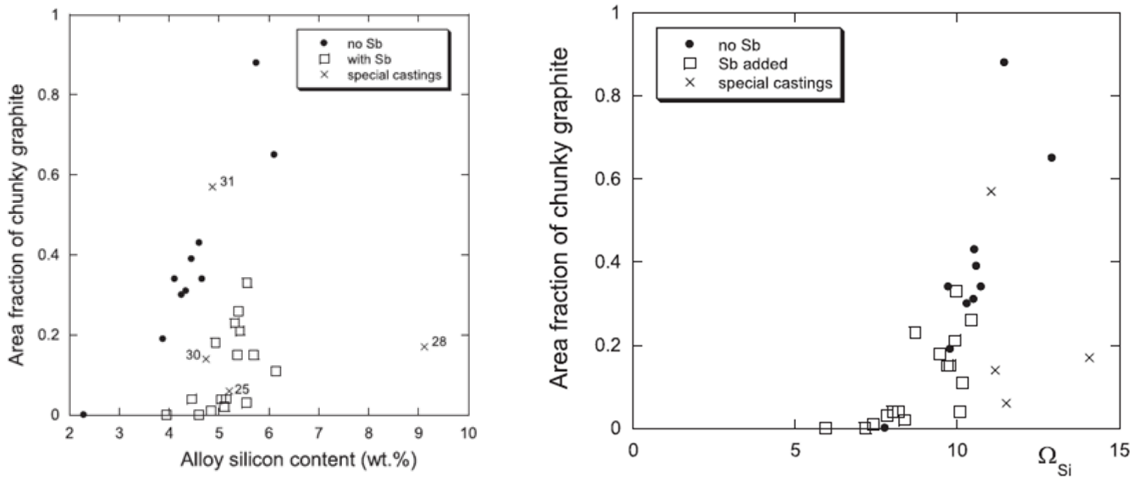
$$\Omega_{\mathrm{Si}} = w_{\mathrm{Si}} + 800(w_{\mathrm{Ce}} \times \frac{55}{140.1} - 2 \times w_{\mathrm{Sb}} \times \frac{55}{121.8}) + 50 \times w_{\mathrm{Mg}} \times \frac{55}{24.3} \tag{1.12}$$

La figure 1.14(b) présente la proportion de graphite chunky en fonction de la valeur de l'index Ω_{Si}. On note qu'à partir d'une valeur critique de l'index d'environ 7%, il y a formation de graphite chunky dans des Y-blocks de taille II d'épaisseur 25mm. Cette valeur critique sera d'autant plus faible que le module de refroidissement est élevé ; donc que le volume de la pièce à refroidir est important.



(a) **(b)**

Figure 1.13 – *(a) Micrographie observée au quart de la largeur d'un cône de 100mm d'une fonte GS à 3.5%Si [Mihalic Pokopec et al., 2018] montrant la présence de graphite chunky (b) Proportion de graphite chunky en fonction de la teneur en silicium, de la teneur en carbone, de la présence ou non de terres rares dans l'inoculant et/ou le sphéroïdisant ainsi que du module de refroidissement. LSi : fonte à bas silicium (%C=3.5%-3.7% ; %Si=2.2%-2.5%) / HSi : Fonte à haut silicium (%C=3.3% ; %Si=3.7%-3.8%) / HSiHC : Fonte à haut silicium et haut carbone (%C=3.4%-3.6% ; %Si=3.5%-3.9%) / RE-FE : présence de terre rare dans le sphéroïdisant mais pas dans l'inoculant / NRE-FE : Présence de terre rare dans l'inoculant mais pas dans le sphéroïdisant / RE-FERE : présence de terre rares dans l'inoculant et le sphéroïdisant [de la Torre et al., 2016]*



(a) (b)

Figure 1.14 – *Fraction de graphite chunky en fonction de (a) la teneur en silicium et (b) la valeur de l'index Ω_{Si} [González-Martínez et al., 2018b] pour des fontes avec présence ou non d'antimoine dans l'inoculant pour des Y-blocks de taille II (épaisseur : 25mm)*

Effet du molybdène et du chrome

En réduisant l'intervalle de température présenté dans l'équation 1.11, le molybdène et le chrome sont tous les deux des éléments alphagènes et carburigènes qui favorisent la formation de perlite. De nombreux auteurs relatent en effet que l'ajout de chrome et de molybdène mène à la formation de perlite pour des fontes GS hypereutectiques à haute teneur en silicium [Lacaze et al., 2016; Riebisch et al., 2020, 2018a]. Magnusson Åberg et al. [2015] ont revu dans les ouvrages disponibles les différentes équations proposées pour prédire le taux de ferrite ou le taux de perlite ; complétant ainsi le travail entamé au début des années 80 par Björkegren [1981]. Ces auteurs proposent de revisiter l'équation 1.13 établie par Thielemann [1970]. Dans cette équation, la variable Px qui traduit l'effet perlitisant des éléments d'alliage est initialement une relation linéaire des teneurs en manganèse, silicium, cuivre, étain, plomb, bismuth, arsenic, chrome et antimoine. Magnusson Åberg et al. [2015] la revisite (équation 1.14) en considérant les teneurs de manganèse équivalent $Mn_{éq}$ et d'étain équivalent $Sn_{éq}$. Les auteurs ont comparé alors les données d'autres ouvrages aux valeurs estimées avec ces formules et ont obtenu une corrélation satisfaisante. Toutefois, il semble que les données considérées n'incluent pas de fontes avec des teneurs en silicium très élevées. Par ailleurs, les auteurs observent une mauvaise corrélation pour certaines des données. Ils imputent cet écart au fait que l'équation ne prend pas en compte l'interaction entre éléments traces comme le cérium et éléments d'addition, la forme du graphite ou le module de refroidissement.

$$\text{Ferrite } (\%) = 0.961 \exp(-\text{Px}) \tag{1.13}$$

$$\begin{aligned}\text{Px}(\%) = {} & 3.00 * [\%\text{Mn} + 1.5 * \%\text{Ni} + 5.2 * \%\text{Ti} + 1.2 * \%\text{V} + 1.7 * \%\text{Mo}] - 2.65(\%\text{Si} - 2) \\ & + 7.75 * \%\text{Cu} + 90 * [\%\text{Sn} - 0.185 * \%\text{Co} + 0.138 * \%\text{Mg} + 0.75 * \%\text{N} + 0.067 * \%\text{P}] \\ & + 357 * \%\text{Pb} + 333 * \%\text{Bi} + 20.1 * \%\text{As} + 9.60\% * \text{Cr} + 71.5 * \%\text{Sb}\end{aligned} \tag{1.14}$$

Riebisch et al. [2020] propose l'équation 1.15 pour prédire le pourcentage de perlite de fontes eutectiques contenant 3.8% de silicium. Les teneurs en chrome, manganèse et molybdène variaient respectivement de 0 à 0.6%, 0.2 à 0.5% et de 0 à 0.5%. Le niobium et le vanadium variaient quant à eux de 0 à 0.2%. Les pourcentages de perlite enregistrés allaient de 0 à 60%. Les auteurs obtiennent une bonne corrélation (R^2=91,9%) mais l'équation ne prend pas en compte l'effet du silicium. On trouve difficilement dans la littérature des auteurs ayant étudié l'effet d'éléments perlitisants pour des fontes GS dont la teneur en silicium dépasse 4%. On peut tout de même citer l'étude de Delprete et Sesana [2014] qui ont caractérisé une fonte SiMoCr (%C=2.5% ; %Si=4.4% ; %Mo=0.75% ; %Cr=1.18%) et y ont observé une proportion significative de perlite.

$$\begin{aligned} \%\text{Perlite } (\%) &= \mathbf{73.6}*\mathbf{Cr} + 27.8 * \text{Mn} + \mathbf{5.8}*\mathbf{Mo} + 8.2 * \text{Nb} + 17.0 * \text{V} - 8.8 \\ R^2 &= 91.9\% \end{aligned} \tag{1.15}$$

Il ressort de ces trois formules que pour les éléments d'intérêt considérés dans la présente thèse (Mo, Cr, Mn, Ni), le chrome est l'élément avec le plus fort pouvoir perlitisant tandis que l'effet du molybdène est nettement plus faible. On note aussi le fort effet perlitisant du manganèse. Ces trois éléments peuvent par ailleurs partiellement se substituer aux atomes de fer dans la cémentite [Lévêque et Murry, 2015] et modifier en conséquence l'agrégat eutectoïde et ses propriétés. La cémentite alliée résultant permet une perlite plus fine et plus stable [Gao et al., 2013]. On note aussi dans l'équation 1.14 l'effet perlitisant du nickel. Il convient de mentionner que l'effet du nickel et du molybdène est en réalité complexe. Cho et al. [2007] ont reporté que de faibles additions de ces deux éléments promeuvent dans des éprouvettes de forte épaisseur, de 75 mm, de la ferrite ; mais si leurs teneurs dépassent 0.3%, le pourcentage de perlite aux joints de cellules augmente. Les teneurs en silicium des fontes considérées dans leurs études ne dépassent toutefois pas 2.4%. Il faut aussi rappeler que le molybdène ségrége fortement aux joints de cellules, y modifiant ainsi les températures de transformation T_α et T_p ; ce qui favorise la formation de perlite.

D'autre part, le molybdène, le chrome et le manganèse sont également des éléments carburigènes [Gagné, 2004; Cho et al., 2007; Hernandez-Avila et al., 2015; Riebisch et al., 2018b, 2020]. Dans leur étude, Riebisch et al. [2020] ont ainsi étudié l'influence des éléments d'addition Cr, Mo, Mn, V, Nb sur la proportion de carbures. Ils ont pu ainsi estimer les pourcentages de carbures à l'aide de l'équation 1.16 qui intègre l'effet des éléments d'alliages, leurs interactions et le temps de solidification. On note que le coefficient de corrélation n'est toutefois pas très élevé (R^2=73,3%). L'équation permet toutefois d'avoir une bonne idée de l'effet des différents éléments d'alliage et de leurs éventuelles interactions.

$$\begin{aligned} &\text{Carbures}(\%) = -0.065 + \mathbf{0.79} * \%\mathbf{Mo} + 1.21 * \%\text{Nb} + 5.41 * log(t) * \%\text{Nb} * \%\text{V} \\ &+ 2.44 * log(t) * \%\mathbf{Cr} * \%\mathbf{Mo} + \mathbf{0.06} * \mathbf{log(t)} * \%\mathbf{Cr} * \%\text{V} + 2.35 * log(t) * \%\mathbf{Cr} * \%\text{Mn} \\ &- \mathbf{3.85} * \mathbf{log(t)} * \%\mathbf{Cr} * \%\text{Mn} * \%\mathbf{Mo} - 16,76 * log(t) * \%\mathbf{Cr} * \text{Mn} * \%\text{V} \\ &R^2 = 73.3\% \end{aligned} \tag{1.16}$$

On note ainsi que, parmi les éléments d'intérêt de la présente thèse, seul le molybdène a un effet principal sur le pourcentage de carbures en l'augmentant. Ceci est en accord avec les

résultats de Zeytin et al. [2009] qui ont caractérisé deux fontes SiMo : l'une contenant 2.9%C, 4.0%Si, 0.6%Mo et l'autre contenant 3.0%C, 4.7%Si et 0.7%Mo. Ils y observent la formation de carbures de type Fe_2MoC et M_6C. Black et al. [2002] rapportent que les carbures riches en molybdène sont stables jusqu'à environ 925 ˚C. C'est d'ailleurs une information qu'on retrouve dans la norme NF EN 16124 :2011 [AFNOR, 2011], traitant des fontes SiMo. La norme stipule qu'un apport entre 0,4% et 1% de molybdène produit des carbures interdendritiques de type Mo_2C qui ne sont pas modifiés par recuit [AFNOR, 2011]. L'effet du chrome est plus complexe puisqu'il intervient au travers de termes d'interactions avec les autres éléments et le temps de solidification en augmentant ou en diminuant le pourcentage de carbures. Ainsi lorsque le temps de solidification augmente il forme des carbures complexes avec le manganèse ou le molybdène ; à condition que les teneurs de ces deux derniers éléments n'augmentent pas conjointement. Les proportions surfaciques totales de carbures mesurées par Riebisch et al. [2020] vont de 0 à 3%. Delprete et Sesana [2014] avaient aussi observé la présence significative de carbures lors de la caractérisation de la fonte SiMoCr contenant 4.6%Si. Gumienny [2010] avait déjà observé la formation de carbures de chrome et de molybdène, $(Fe,Cr,Mo)_3C$, au sein de fonte GS ferrito-perlitique contenant 2.5%Si. Il précise que pour les fontes eutectiques, les carbures se forment après la solidification eutectique.

Le chrome et le molybdène peuvent aussi avoir un effet sur la morphologie du graphite. Dans la continuité de son travail, Riebisch et al. [2020] propose l'équation 1.17 pour prédire la nodularité d'une fonte eutectique contenant 3.8%Si en fonction du taux de manganèse, de chrome, de molybdène, de niobium, de vanadium, du magnésium et du temps de solidification. Les temps de solidification ont été estimés à l'aide de thermocouples placés au sein d'éprouvettes de différentes épaisseurs ; les temps de solidification enregistrés étaient de 4, 15 et 45 min. L'équation 1.17 montre que tous les éléments étudiés, à l'exception du magnésium naturellement, dégradent la nodularité. A noter que cette équation n'est valable que pour les teneurs en magnésium considérées par l'auteur. Il est en effet connu qu'un excès de magnésium a un effet néfaste sur la nodularité. D'autre part, l'auteur précise que l'alliage FeSiMg utilisé pour le traitement de sphéroïdisation est sans cérium. Il conviendrait donc de modifier l'équation si on utilise des sphéroïdisant contenant du cérium. La nodularité, comme nous l'avons vu, dépend aussi de l'inoculant utilisé et notamment les proportions de terres rares et de métaux rares qu'il contient. Dans son étude, Riebisch et al. [2020] a utilisé un inoculant contenant 1% de terres rares, 1% de bismuth et 2% de calcium. Par ailleurs le coefficient de détermination obtenu par Riebisch et al. [2020] est relativement faible.

$$\begin{aligned} \text{Nodularité} = 88.3 - 6.9 * \%\text{Mn} - 13.9 * \%\mathbf{Cr} - \mathbf{8.2} * \%\mathbf{Mo} - 13.1 * \%\text{Nb} - 40.9 * \%\text{V} \\ + 130 * \%\text{Mg} - 0.43 * t \\ R^2 = 74.2\% \end{aligned} \tag{1.17}$$

Avec %Mo, %Nb , %Cr, %Mn, %Mg les teneurs massiques des différents éléments d'alliage et t le temps de solidification en minutes.

L'équation permet tout de même de se rendre compte de l'effet néfaste du chrome, du molybdène et du manganèse. Pour des éprouvettes d'épaisseur 75mm, son auteur a observé une chute de nodularité de 12% entre deux fontes sans et avec l'ajout des éléments carburigènes. C'est toutefois le vanadium qui a l'effet le plus néfaste sur la nodularité. On note aussi l'effet

néfaste du temps de solidification sur la nodularité dans cette équation.

1.2.2 Effets de la vitesse de refroidissement et du temps de solidification sur les caractéristiques des constituants

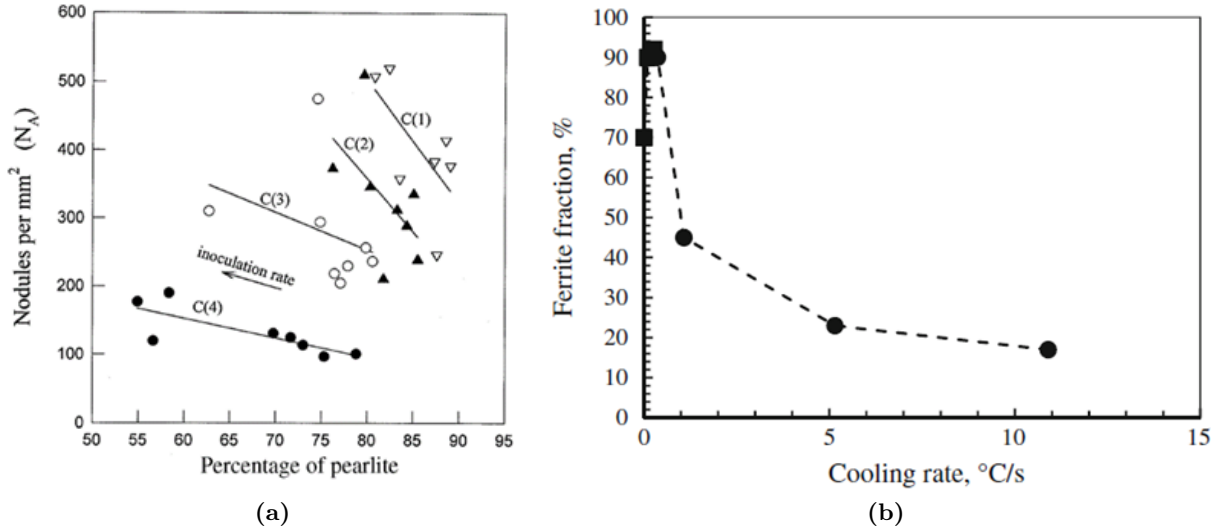
Comme cela a été vu précédemment, la vitesse de refroidissement a un effet direct sur les transformations de phases, et donc sur la microstructure. En fonction de la vitesse, il est possible que la solidification se fasse selon le diagramme stable Fe-C (vitesse lente) ou le diagramme métastable Fe-Fe_3C (vitesse élevée). De plus, une vitesse élevée peut provoquer un phénomène de surfusion au moment de la solidification. Une vitesse trop lente favorisera les phénomènes de micro-ségrégation. Cela aura alors pour effet de changer localement les valeurs des températures de transformation eutectoïde T_α et T_p, et favoriser en particulier la formation de perlite dans les zones intercellulaires (zones de dernière solidification). De la même manière que pour la solidification, la vitesse de refroidissement influe sur les transformations eutectoïdes. Une vitesse lente favorisera une transformation eutectoïde selon le diagramme stable tandis qu'une vitesse élevée favorisera une transformation eutectoïde selon le diagramme métastable. Par ailleurs, il est largement établi qu'une vitesse de refroidissement élevée mène à une forte densité de nodules, et donc à un plus grand nombre de cellules eutectiques [Lacaze, 1996; Gagné, 2004; Fras et al., 2005; Zheng et al., 2010; Górny et Tyrała, 2013].

Comme énoncé et rapporté dans de nombreux ouvrages, une densité de nodules élevée favorise néanmoins la formation de ferrite [Salazar F. et al., 1999; Totten et al., 2003; Gagné, 2004; Riebisch et al., 2020]. Il est important de préciser que l'effet de la densité de nodules sur la proportion de ferrite n'est vrai que pour des vitesses de refroidissement inférieures à 15 °C/s, soit pour des échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 3mm [Gagné, 2004]. La figure 1.15(a) présente par exemple les résultats des travaux de Salazar F. et al. [1999] montrant qu'une faible densité de nodules induite par une faible inoculation entraine une augmentation du pourcentage de perlite de fontes ferrito-perlitiques ; les épaisseurs des éprouvettes considérées par ces auteurs vont de 15mm à 55mm. De même, les travaux de Górny et Tyrała [2013] sur une fonte à 2.7% de silicium montrent que le pourcentage de perlite augmente avec la vitesse de refroidissement (estimée au moment de la réaction eutectoïde) ; cette dernière allant jusqu'à 80 °C/s et étant modulée en utilisant des éprouvettes avec des épaisseurs variant de 2 à 13mm et différents sables de moulage absorbant plus ou moins la chaleur. La figure 1.15(b), extraite de leurs travaux, présente la proportion de ferrite en fonction de la vitesse de refroidissement au moment de la réaction eutectoïde pour des vitesses de refroidissement allant jusqu'à 11 °C/s.

Toutefois, d'autres auteurs ont observé qu'il n'y avait pas d'effet significatif de la vitesse de refroidissement sur le pourcentage de perlite [Kasvayee et al., 2017, 2018; Riebisch et al., 2018b, 2020] ; tout du moins pour des vitesses de refroidissements moins élevées que celles considérées par Górny et Tyrała [2013]. Dans leur étude traitant de l'influence des éléments Cr, Mo, Mn, V, Nb sur des fontes GS eutectiques contenant 3.8%Si, Riebisch et al. [2018b, 2020] ont observé également que la proportion de perlite n'évoluait pas entre les Y-blocks de taille II (épaisseur : 25mm ; temps de solidification : 4min) et ceux de taille IV (épaisseur : 75mm ; temps de solidification : 15min). Kasvayee et al. [2017, 2018] rapportent aussi que les proportions des constituants des fontes considérées dans son étude n'évoluent pas ou peu en fonction de la

vitesse de refroidissement. Les travaux de Kasvayee et al. [2018] portaient sur 3 fontes : une FGS 500-7, une FGS 500-14 et une FGS 500-14 avec de l'antimoine. Les résultats qu'ils ont obtenus sont tracés dans la figure 1.16. Cette figure montre que, quelle que soit la fonte, la densité de nodules diminue bien avec la vitesse de refroidissement alors que les proportions des constituants varient peu ; à noter que la vitesse de refroidissement est modulée en utilisant des éprouvettes de différentes épaisseurs (7, 15, 30, 50 et 75mm). Riebisch et al. [2020] expliquent ce résultat par le fait que deux phénomènes entrent en jeu pour expliquer l'effet de la vitesse de refroidissement sur les pourcentages des constituants : le temps laissé au carbone pour diffuser et le nombre de cellules. En augmentant la vitesse de refroidissement, si le temps laissé au carbone pour diffuser diminue, favorisant alors la formation de perlite, la distance de diffusion diminue de manière concomitante dans la mesure où le nombre de nodules et donc de cellules augmente, favorisant alors la formation de ferrite.

Outre la vitesse de refroidissement d'autres facteurs influent sur la densité de nodules comme l'inoculation, le carbone équivalent ou la surfusion eutectique [Lacaze, 1996; Gagné, 2004; Zheng et al., 2010]. La figure 1.17(a) présentant les résultats de Lacaze [1996] montre ainsi que la densité de nodules augmente en diminuant le module de refroidissement et/ou en augmentant le taux d'inoculation et/ou en ayant une surfusion eutectique maximum faible. La figure 1.17(b), présentant les résultats de Zheng et al. [2010] montre que la densité de nodules augmente avec le carbone équivalent et pour les éprouvettes de faibles épaisseurs.



(a) (b)

Figure 1.15 – *a) Densité de nodules et pourcentage de perlite de fontes ferrito-perlitiques pour différents taux d'inoculation [Salazar F. et al., 1999] (b) pourcentage de ferrite en fonction de la vitesse de refroidissement [Górny et Tyrała, 2013]*

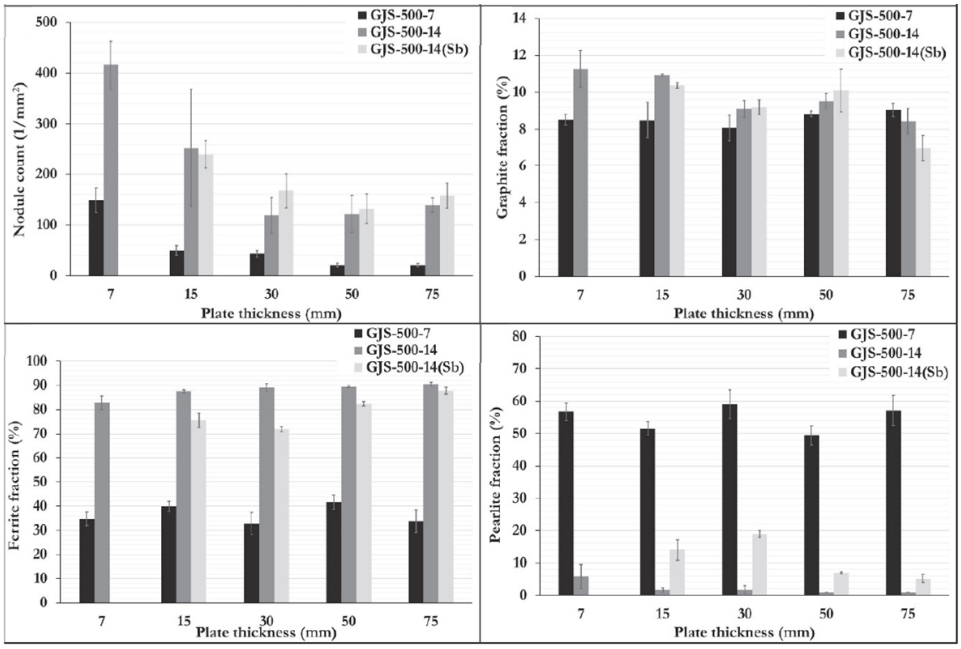


Figure 1.16 – *Evolution de la proportion des différents constituants d'une fonte FGS 500-7, d'une FGS 500-14 et d'une FGS 500-14 contenant Sb en fonction de l'épaisseur des éprouvettes d'épaisseurs 7, 15, 30, 50 et 75mm [Kasvayee et al., 2018]*

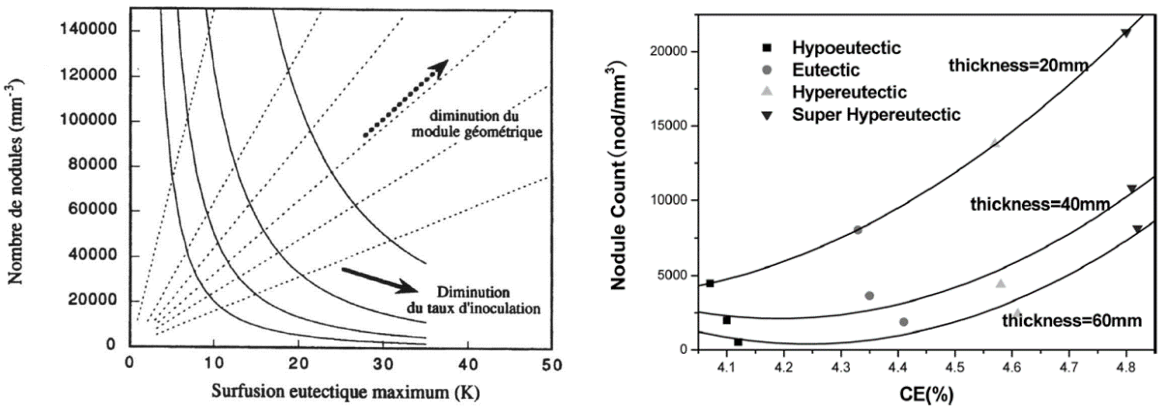


Figure 1.17 – *(a) Densité de nodules (en nodules/mm³) en fonction de la surfusion eutectique maximum, du taux d'inoculation et du module géométrique d'une fonte [Lacaze, 1996] (b) Densité de nodules (en nodules/mm3) en fonction de l'épaisseur des éprouvettes de fontes GS et du carbone équivalent [Zheng et al., 2010]*

Plusieurs auteurs proposent des modèles pour prédire le nombre de nodules en fonction de différents paramètres [Castro Roman, 1991; Fras et al., 2005; Zheng et al., 2010; Górny et Tyrała, 2013]. Górny et Tyrała [2013] proposent une équation simplifiée, l'équation 1.18, pour prédire la densité de nodules (en nodules/mm^2) en fonction de la vitesse de refroidissement à l'aide d'une loi de puissance. Zheng et al. [2010] proposent quant à eux l'équation 1.19, un modèle quadratique faisant apparaitre le carbone équivalent, la surfusion et le temps de solidification

[Zheng et al., 2010]. A noter que d'autres équations faisant intervenir plus de variables existent [Castro Roman, 1991; Górny et Tyrała, 2013].

$$N_A = 143.95 \times (\frac{dT}{dt})^{0,56} \tag{1.18}$$

$$N_A = 169 \times CE + 15.4 \times \Delta T_m + 74.4 \times \Delta(T_m)^2 + 0.2 \times t_S + 9.9(t_S)^2 - 1464 \tag{1.19}$$

Avec N_A la densité de nodules en nodules/mm^2, dT/dt la vitesse de refroidissement en °C.s^{-1}, CE le carbone équivalent en %, ΔT_m la surfusion en °C, t_S le temps de solidification en secondes.

L'équation 1.18 montre bien qu'en diminuant la vitesse de refroidissement, le nombre de nodules diminue mais ce n'est pas le cas de l'équation 1.19. En effet, on note pour celle-ci que la densité de nodules est censée augmenter à mesure qu'on augmente le temps de solidification, ce qui n'a pas de sens physiquement. Par contre, en augmentant la surfusion, qui est elle-même favorisée pour des vitesses de solidification élevées, le nombre de nodules augmente. A noter que le temps de maintien en poche avant coulée dans le moule a aussi son importance. La figure 1.18, extraite de l'ouvrage de Gagné [2004], montre ainsi que la quantité de nodules diminue avec le temps écoulé depuis l'inoculation pour deux inoculants de qualités différentes.

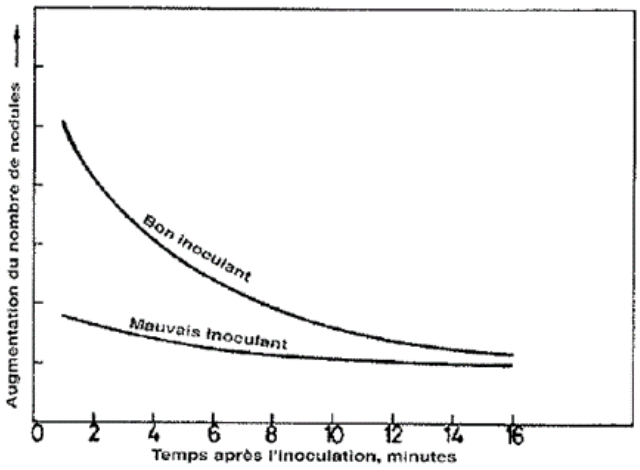


Figure 1.18 – *Évolution du nombre de nodules en fonction du temps écoulé depuis l'inoculation pour deux types d'inoculants de qualités différentes [Gagné, 2004]*

En plus de diminuer le nombre de nodules, un temps de solidification long et une vitesse de refroidissement lente ont un effet néfaste sur la nodularité. L'équation 1.17 de Riebisch et al. [2020] rend bien compte de l'effet néfaste du temps de solidification sur la nodularité. Cela est d'autant plus vrai pour les fontes hautement chargées en silicium. En effet, comme cela a été vu précédemment, ces fontes sont sujettes à la dégénérescence du graphite sous forme de graphite chunky. La valeur critique de l'index Ω_{Si} à partir de laquelle apparait le graphite chunky de 7% pour mémoire serait à revoir à la baisse ou à la hausse pour des épaisseurs respectivement supérieures ou inférieures à 25mm. La figure 1.13(b) , présentée précédemment, permettait déjà de se rendre compte de l'effet du module de refroidissement sur la quantité de graphite chunky et la nodularité. Ainsi, de la Torre et al. [2016] avaient observé que pour une fonte à 3.8% de silicium avec présence de terres rares dans l'inoculant et le sphéroïdisant, la proportion de

graphite chunky passait de 0% à 15% puis à 26% entre les Y-blocks de taille II (épaisseur : 25mm), III (épaisseur : 50mm) et IV (épaisseur : 75mm). Cet effet néfaste de la diminution de la vitesse de refroidissement sur l'augmentation de la proportion de graphite chunky est largement documenté [Hartung et al., 2016; Nakayama et al., 2016; Hartung, 2017; Mennuni, 2017; Mihalic Pokopec et al., 2018; Weiß et al., 2018].

Lorsque les temps de solidification sont longs, et donc que la quantité de nodules est faible, les phénomènes de micro-ségrégation sont amplifiés et il y a formation de constituants fragiles aux joints de cellules eutectiques. Cela peut être de la perlite et/ou des carbures. Comme le montre l'équation 1.16 [Riebisch et al., 2020], le temps influe sur la nature et la quantité des carbures formés, notamment pour les carbures de chrome et molybdène. Youssef et al. [2018] ont par ailleurs montré que pour une fonte GS SiMo contenant 5.1% de silicium, la quantité de constituants fragiles se formant aux joints de cellules eutectiques augmente avec le temps de solidification. Riebisch et al. [2020] proposent également l'équation 1.20 pour prédire le pourcentage de carbures en fonction de la vitesse de refroidissement en fin de solidification dans un Y-block de taille II.

$$\text{Carbide } (\%)_{(YII)} = 45.377 * \exp(-2.004 * \frac{dT}{dt}) \tag{1.20}$$

La figure 1.19 montre les points expérimentaux obtenus par Riebisch et al. [2020] et le modèle qu'ils proposent. Les auteurs ont trouvé un coefficient de corrélation de R^2=75.3%. Cette figure montre bien l'augmentation du pourcentage de carbures à mesure que diminue, en valeur absolue, la vitesse de refroidissement.

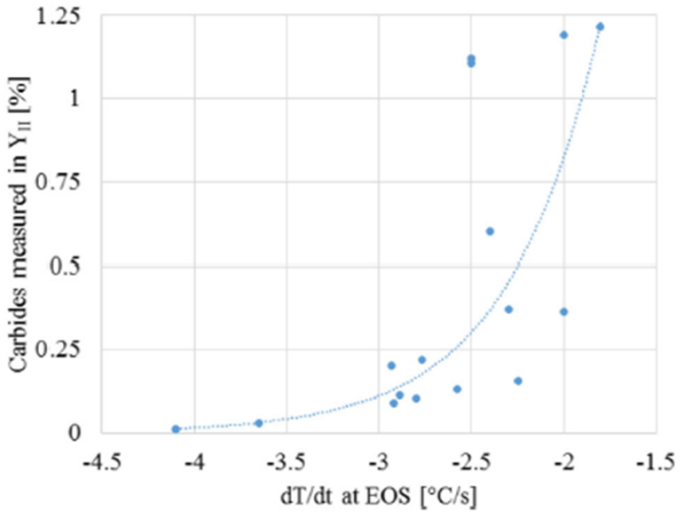


Figure 1.19 – *Pourcentage de carbures mesuré en fonction de la vitesse de refroidissement en fin de solidification de fontes GS contenant 3.8% de silicium Riebisch et al. [2020] (EOS : End Of Solidification)*

1.3 Relations entre microstructures et propriétés mécaniques

1.3.1 Effets des éléments d'alliage

Effets du silicium

Comme mentionné précédemment, le silicium a plusieurs effets sur la microstructure : 1) il stabilise la ferrite et la durcit par solution solide 2) il favorise la formation de graphite 3) pour des teneurs moyennes en silicium supérieures à 4% environ, il peut former au sein de la ferrite des solutions ordonnées B2 et DO3 mais aussi du graphite chunky.

En insertion dans la ferrite, les atomes de silicium permettent d'améliorer les indicateurs de résistance mécanique que sont la limite d'élasticité, $Rp_{0.2}$, la résistance à la traction, Rm, et la dureté H [Björkegren et al., 1996; Alhussein et al., 2014; Stets et al., 2014; Glavas et al., 2016; González-Martínez et al., 2018a; Weiß et al., 2018] comme en atteste par exemple la figure 1.20, extraite de la publication de González-Martínez et al. [2018a]. On note ainsi que la limite élastique, $Rp_{0.2}$, et la résistance à la traction, Rm, augmentent jusqu'à une valeur critique d'environ 5.3% (matérialisée par la ligne verticale en pointillés sur la figure 1.20). Les auteurs ont considéré la limite élastique comme nulle lorsqu'il n'y avait pas de déformation plastique et qu'il n'était alors pas possible de la déterminer. Il convient de mentionner que, jusqu'à cette valeur critique, ces deux propriétés mécaniques n'augmentent pas de la même manière avec la teneur en silicium. En effet, le rapport limite élastique / résistance à la traction augmente à mesure qu'on augmente la teneur en silicium . La norme NF EN 1563 [AFNOR, 2018] indique que ce rapport est compris entre 75% et 85% pour les fontes à matrice ferritiques renforcée et entre 55 et 65% pour les fontes ferritiques, ferrito-perlitiques et perlitiques usuelles. Weiß et al. [2018] ont aussi observé une chute de la limite élastique pour des fontes contenant 4.8% de silicium et de la résistance à la traction pour des fontes contenant 5.3% de silicium.

Nakayama et al. [2016] ont montré que pour des fontes contenant 3.5% de silicium la résistance à la traction dépend de la proportion de graphite chunky. La figure 1.21(a), extraite de ses travaux, représente les indicateurs de résistance mécanique en fonction de la proportion de graphite chunky. Ainsi pour des proportions de graphite chunky supérieures à 20%, la résistance à la traction diminue d'environ 40MPa. Il n'y a par contre pas d'effet de la proportion de graphite chunky sur la limite élastique et la dureté. González-Martínez et al. [2018a] ont mis en évidence par contre que pour des fontes dont la teneur en silicium est supérieure à 4%, la proportion de graphite chunky n'avait ni d'effet sur la limite d'élasticité ni sur la résistance à la traction comme le montre la figure 1.21(b). Cette figure extraite de la publication de González-Martínez et al. [2018a], est la même que la figure 1.20 sur laquelle est indiqué en plus la proportion de graphite chunky des alliages considérés. La figure 1.21(b) présente certains alliages, indiqués par des flèches sur la figure, dont la résistance à la traction est la même alors que la proportion de graphite chunky diffère de 0 à 88%. Ce qui montre bien que pour ces teneurs en silicium, il n'a pas d'effet de la proportion de graphite chunky sur la résistance à la traction. Le même phénomène est observable pour la limite élastique.

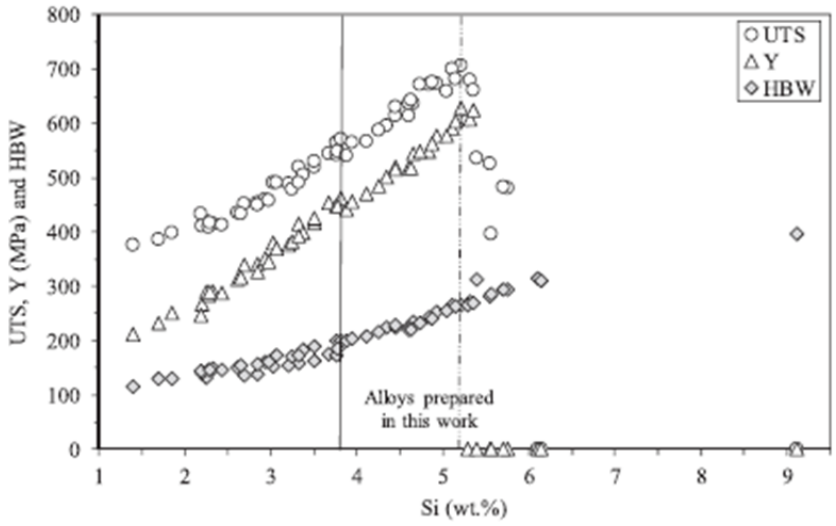


Figure 1.20 – *Effet du silicium sur la limite élastique (Y), la résistance à la traction (UTS) et la dureté (HBW) [González-Martínez et al., 2018a]. Les résistances sont exprimées en MPa et la dureté en HB. Les valeurs pour les teneurs en silicium inférieures à 3.8% sont extraites des travaux antécédents de de la Torre et al. [2014] et de Lacaze et al. [2012]. « Alloys prepared in this work » fait référence aux travaux de González-Martínez et al. [2018a]*

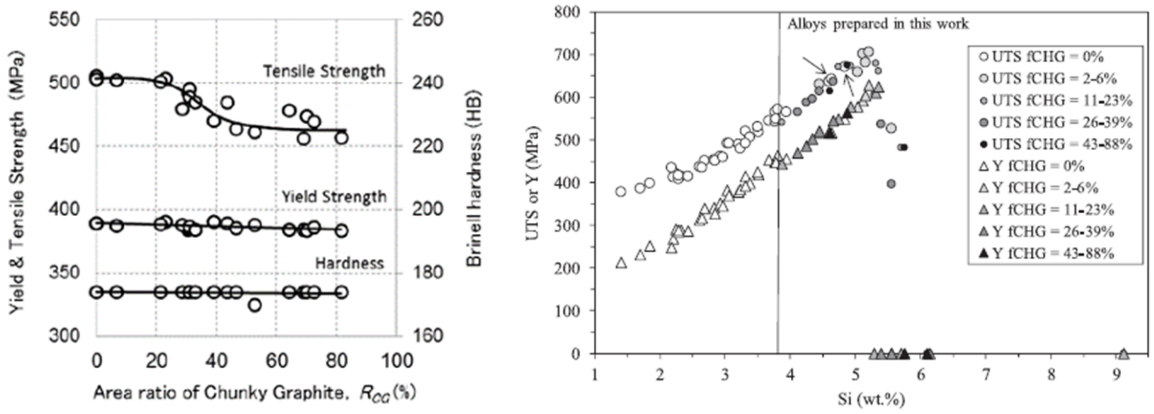
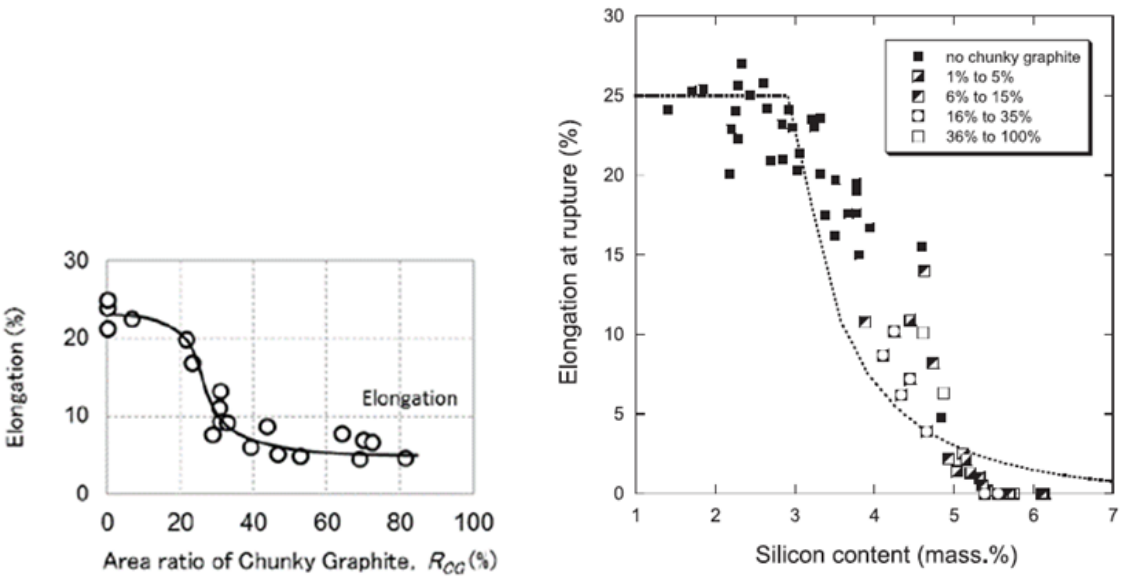


Figure 1.21 – *(a) Évolution de la résistance à la traction, la limite élastique et la dureté en fonction de la proportion surfacique de graphite chunky [Nakayama et al., 2016] pour une fonte contenant 3.5% de silicium. (b) Évolution de la limite élastique et de la résistance à la traction en fonction de la teneur en silicium. La légende indique la proportion de graphite chunky observée dans les alliages[González-Martínez et al., 2018a].*

Parallèlement à l'augmentation des indicateurs de résistance mécanique, l'ajout de silicium mène à une baisse de la ductilité et de la résilience [Björkegren et al., 1996; Alhussein et al., 2014; González-Martínez et al., 2018a; Weiß et al., 2018]. [Björkegren et al., 1996] ont reporté en particulier que l'allongement à la rupture passait de 20% à 15% en augmentant le silicium de 2.2% à 4.2%. Cette baisse de l'allongement à la rupture est amplifiée par la formation de graphite chunky et la formation de solutions solides ordonnées B2 et DO3 au sein de la ferrite.

[Björkegren et al., 1996] avaient par ailleurs reporté que l'allongement à la rupture était de 0% pour une teneur en silicium de 5.3%.

Nakayama et al. [2016] ont montré que pour des fontes contenant 3.5% de silicium, la proportion de graphite chunky influe sur les valeurs d'allongement à la rupture comme le montre la figure 1.22(a). Cette figure montre une chute de l'allongement à la rupture pour des proportions de graphite chunky supérieures à 25-30% ; soit pour les mêmes proportions où ces mêmes auteurs observaient une chute de la résistance à la traction. Toutefois, selon d'autre auteurs, le graphite chunky n'est pas le phénomène prédominant pour expliquer la chute de l'allongement à la rupture pour des teneurs en silicium excédant 4.6-4.8% [González-Martínez et al., 2018a; Weiß et al., 2018]. Grâce à des observations MEB des surfaces de rupture d'éprouvettes de traction, González-Martínez et al. [2018a] mettent en évidence une transition des faciès de rupture de ductile à fragile dans les zones proches des nodules pour une teneur en silicium aux alentours de 4.6%. Cette transition des faciès de rupture de ductile à fragile en augmentant le silicium a été reportée par d'autres auteurs [Alhussein et al., 2014; Weiß et al., 2018]. La figure 1.22(b), extraite des travaux de González-Martínez et al. [2018a] représente l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en silicium. Les proportions de graphite chunky obtenues pour les alliages considérés par ces auteurs ont été annotées sur cette figure. Les auteurs ont également tracé sur cette figure l'évolution de f=25*(1-S). La variable S est un paramètre variant de 0 à 1, à mesure qu'augmente la quantité d'atomes de silicium mis en solution solide. Cela permet d'apprécier l'effet de la formation des solutions solides ordonnées B2 et DO3 à mesure qu'augmente la teneur en silicium. La courbe f présente une corrélation satisfaisante avec la baisse de l'allongement à la rupture. On note ainsi que l'allongement à la rupture et la courbe f commencent à tendre vers 0 pour des teneurs en silicium aux alentours de 4.6%. La figure 1.22(b) met donc en évidence que la chute de l'allongement à la rupture pour des teneurs supérieures 4.6% n'est pas due à la proportion de graphite chunky mais plutôt à la formation des solutions ordonnées B2 et DO3. On note en effet que des fontes ne comportant pas de graphite chunky et ayant une teneur en silicium supérieure à 4.6% présentent tout de même des allongements à la rupture proche de 0%. Par ailleurs, comme déjà mentionné, Weiß et al. [2018] ont mis en évidence à l'aide d'observations MET (Microscopie Electronique en Transmission) la présence de solutions solides ordonnées B2 (FeSi) et DO3 ($FeSi_3$) pour un alliage contenant 5.4% de silicium.



(a) **(b)**

Figure 1.22 – *(a) Effet de la proportion de graphite chunky sur l'allongement à la rupture d'une fonte contenant 3.5%Si [Nakayama et al., 2016]. (b) Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en silicium. Les proportions de graphite chunky observées ont été ajoutées dans la légende [González-Martínez et al., 2018a]. La courbe en pointillé représente 25(1 – S), S étant un paramètre variant de 0 à 1 à mesure que progresse la mise en solution solide du silicium.*

Effets du chrome et du molybdène

Comme mentionné précédemment le chrome, et dans une moindre mesure le molybdène, favorisent la formation de perlite. De plus, le molybdène mène à la formation de carbures dans les zones de dernière solidification. Par ailleurs, en présence de molybdène, le chrome mène aussi à la formation de carbures.

Cho et al. [2007] ont reporté que l'ajout de molybdène et de nickel n'augmente que très légèrement sur la résistance à la traction et la dureté Brinell d'une fonte à 2.5% de silicium. Par contre, le chrome et le cuivre influent fortement sur ces propriétés mécaniques comme le montre la figure 1.23. Ainsi, une teneur de 0.5% de chrome permet d'augmenter la résistance à la traction et la dureté respectivement d'environ 150MPa et 100HB. Si le molybdène n'a quant à lui quasiment pas d'effet sur ces propriétés mécaniques à température ambiante, il faut garder en mémoire qu'il permet de former des carbures permettant de conserver des propriétés mécaniques élevées lorsque la température augmente [Zeytin et al., 2009]. L'augmentation de la résistance à la traction et de la dureté grâce à l'ajout de chrome est à mettre en relation avec la formation significative de perlite. En effet celle-ci rend la matrice métallique plus résistante mécaniquement.

L'amélioration des indicateurs de résistance mécanique s'accompagne toutefois d'une chute de la ductilité et de la résilience comme le montre les figures 1.24(a) et 1.24(b), toujours extraites de l'étude de Cho et al. [2007]. La résilience a été estimée à partir d'éprouvettes non entaillées.

Ainsi une augmentation de la teneur en chrome de 0.5% fait chuter considérablement l'allongement à la rupture, d'environ 20% pour une fonte à 2.5% de silicium. Le molybdène quant à lui fait chuter l'allongement d'environ 5% pour une teneur de 0.5%. La tendance observée pour la résilience est similaire : une augmentation de 0.5% en chrome ou en molybdène mène à une baisse respectivement de 80J et 20J. Il est intéressant de mentionner que la résilience chute pour des teneurs en molybdène supérieures à 0.25%, soit des teneurs pour lesquelles le molybdène est perlitisant [Cho et al., 2007; Magnusson Åberg et al., 2015]. Par ailleurs, Nilsson et al. [2006] ont reporté que lorsque le pourcentage de perlite est supérieur à 10% au sein de fontes GS légèrement hypereutectiques contenant 2.1-2.4% de silicium, l'allongement à la rupture est toujours inférieur à 6%. Néanmoins, ils ne considéraient dans leur étude que des épaisseurs allant au maximum jusque 20mm. La figure 1.24(c), extraite de ses travaux, représente l'allongement à la rupture en fonction de la proportion de perlite ; les symboles indiqués dans la légende différencient les résultats en fonction de la taille maximum des défauts d'inclusions d'oxydes (Mg-, Fe-, Si-) observés au sein des fontes considérées par Nilsson et al. [2006].

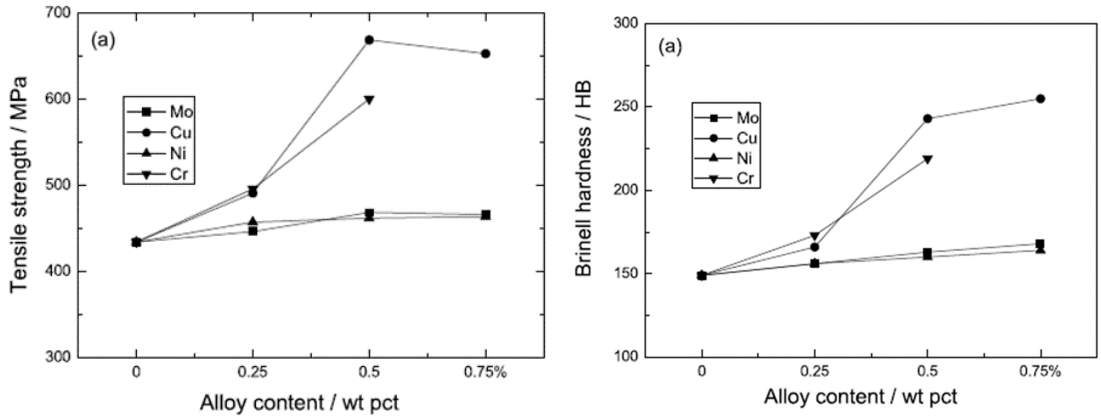


Figure 1.23 – *Evolution de la résistance à la traction et de la dureté en fonction de la teneur massique en molybdène, cuivre, nickel et chrome d'une fonte à 2.5% de silicium [Cho et al., 2007]*

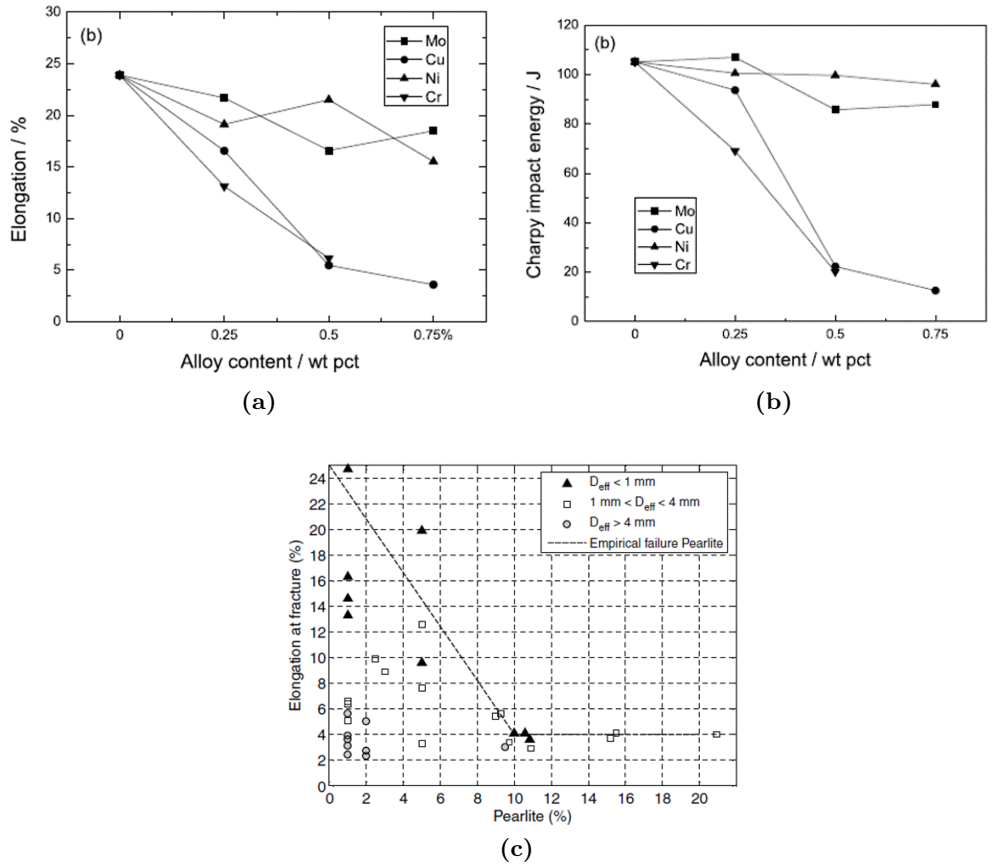


Figure 1.24 – *(a) Evolution de l'allongement à la rupture et (b) de la résilience d'éprouvettes non entaillées en fonction des teneurs en molybdène, cuivre, nickel et chrome [Cho et al., 2007] (c) Effet du pourcentage de perlite sur l'allongement à la rupture, les symboles indiqués dans la légende différencient les résultats en fonction de la taille maximum des défauts d'inclusions d'oxydes (Mg-, Fe-, Si-) observés au sein des fontes considérées [Nilsson et al., 2006]*

1.3.2 Effets de la vitesse de refroidissement

Comme mentionné précédemment, pour des épaisseurs supérieures à 7mm, à l'exception des carbures, il n'y a qu'une variation relative très faible des proportions des constituants en fonction de la vitesse de refroidissement [Kasvayee et al., 2017, 2018; Riebisch et al., 2018b, 2020]. La vitesse de refroidissement semble influer uniquement sur leurs tailles, leurs morphologies et leurs répartitions. La densité de nodules diminue quand la vitesse de refroidissement diminue. Par ailleurs, la formation de graphite chunky est favorisée lorsque la vitesse de refroidissement est faible. Les phénomènes de ségrégation, menant à la formation de perlite et de carbures aux joints de cellules eutectiques, sont également favorisés lorsque la vitesse de refroidissement est faible. La perlite et les carbures seront d'autant plus grossiers que la vitesse de refroidissement sera faible.

A l'instar des proportions des constituants, la figure 1.25, extraite des travaux de Kasvayee et al. [2018] montre que les variations observées en fonction de l'épaisseur pour la limite élastique

et la résistance à la traction sont légères pour des fontes ferritiques et ferrito-perlitiques (%Si : 2.4-3.8%) ; du moins pour des épaisseurs supérieures à 15mm. Il en est de même pour la dureté. Les auteurs expliquent que les valeurs élevées de la limite élastique et de la résistance à la traction observées pour les éprouvettes de 7mm sont dues à la présence élevée de carbures de bore en comparaison avec les autres éprouvettes ; le bore étant utilisé par les auteurs comme élément perlitisant et carburigène. A l'exception de cela, les valeurs légèrement plus élevées des indicateurs de résistance mécanique sont dues à un nombre de nodules plus élevé et à une perlite ou des carbures plus fins.

Comme cela a été mentionné, les baisses de la nodularité ainsi que la présence de graphite chunky sont des phénomènes qui mènent à une baisse de l'allongement à la rupture. Les faibles vitesses de refroidissement accentuent ces phénomènes tout comme la baisse de l'allongement à la rupture. Comme mentionné précédemment, une densité de nodules élevées permet de réduire les phénomènes de micro-ségrégation et microporosités [Riebisch et al., 2020]. Ainsi, comme rapporté pour des fontes ferritiques SSFDI par Borsato et al. [2018], la probabilité d'observer des microporosités augmente lorsque la densité de nodules est faible. Ces microporosités jouent le rôle d'amorce de rupture et contribuent à la baisse des valeurs d'allongement à la rupture. Borsato et al. [2018] ont ainsi observé que pour des fontes ferritiques SSFDI dont la teneur en silicium est de 3.3%, l'allongement à la rupture passait de 17% à 13% entre des éprouvettes de traction prélevée en bas et en haut d'un Y-block de taille IV (épaisseur : 75mm). De plus, favorisée à mesure que le temps de solidification augmente, la formation de graphite chunky diminue d'autant plus l'allongement à la rupture et la résilience. Néanmoins, comme montré dans la figure 1.26, Weiß et al. [2018] n'ont pas observé de différences significatives entre les valeurs d'allongement à la rupture obtenues pour des Y-blocks de taille II (épaisseur : 25mm) et de taille IV (épaisseur : 75mm) pour des teneurs en silicium allant de 4.0 à 5.6% de silicium. Ces auteurs montrent qu'une diminution de 50% de la densité de nodules ne mène qu'à une baisse de moins de 2% de l'allongement à la rupture. Il convient de mentionner que les alliages présentés par ces auteurs ne contenaient pas de graphite chunky. Par contre, les auteurs reportent que la transition de faciès de rupture ductile à fragile (provoquée par la formation des solutions solides ordonnées B2 et DO3) se déclenche pour des teneurs en silicium d'autant plus faible que l'épaisseur augmente. En effet, les faibles vitesses de refroidissement induisent des plus forts phénomènes de ségrégation du silicium, et donc mène à la formation de solutions ordonnées B2 et DO3 pour des teneurs en silicium moyennes d'autant plus faibles. En conséquence, l'allongement à la rupture chute pour une teneur en silicium d'autant plus faible que le module de refroidissement est élevé.

D'une façon analogue au silicium, le chrome et le molybdène ségrégeront négativement d'autant plus que le module de refroidissement est élevé. Il est attendu que les carbures grossiers formés et mal répartis pour les faibles vitesses de refroidissement fragilisent l'alliage.

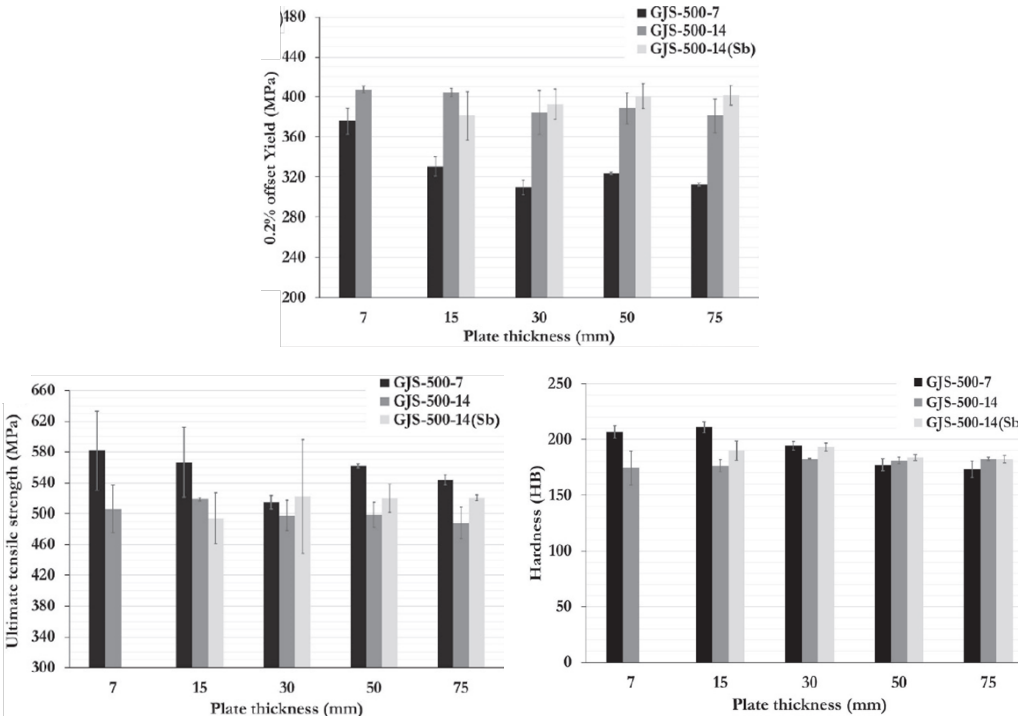


Figure 1.25 – *Evolution de la limite élastique, la résistance à la traction et de la dureté en fonction de l'épaisseur des éprouvettes considérées pour des fontes ferritiques (GJS 500-14 - Si=3.7%) et ferrito-perlitiques (GJS 500-7 - Si=2.4% et GJS 500-14 (Sb) -Si=3.8%)) [Kasvayee et al., 2017, 2018]*

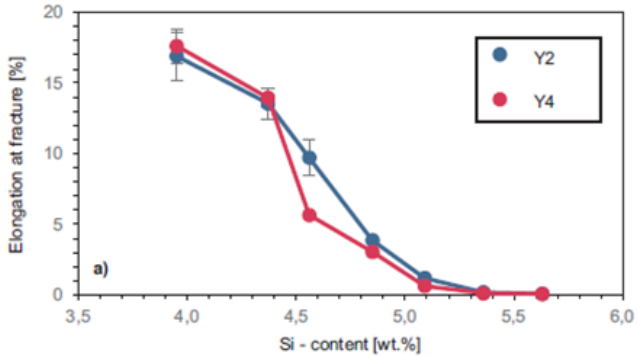


Figure 1.26 – *Influence du taux de silicium sur l'élongation à la rupture pour un Y-block de taille II (25mm) et de taille IV (75mm) (CE : 4.2%-4.4%) [Weiß et al., 2018]*

1.4 Bilan

L'état de l'art a permis de mettre en lumière les différents phénomènes qui entrent en compte lors de la solidification et le refroidissement d'une fonte GS hypereutectique (solidification, transformation eutectoïde, micro-ségrégation). Les équations de Stan et al. [2018b] (équations 1.4 à 1.6) permettent de connaitre les températures eutectiques stables et métastables en fonction des éléments d'alliage. Les équations de Gerval et Lacaze [2000] (équations 1.7 à 1.11) permettent quant à elle de prédire les températures eutectoïdes inférieures et supérieures des domaines triphasés stables (austénite + ferrite + graphite) et métastables (austénite + ferrite + cémentite) : $T_\alpha{}^0$, T_α, $T_p{}^0$, T_p. Les différents travaux présentés à ce chapitre montrent que : 1) lors du refroidissement, pour des vitesses supérieures à 1,2°C/s, les transformations eutectoïdes stable et métastable débutent à T_α et T_p 2) pour des vitesses de refroidissement inférieures à 1,2°C/s, la transformation eutectoïde stable débute à $T_\alpha{}^0$ 3) lors du chauffage, pour des vitesses au moins supérieures à 0,08°C/s, la transformation eutectoïde stable débute à $T_\alpha{}^0$. ***Dans le cadre de cette thèse, les températures de transformation eutectoïde de fontes GS hypereutectiques à matrice ferritique renforcée seront mesurées par analyse thermique et par dilatomètrie. Les valeurs mesurées seront ensuite comparées aux températures caractéristiques calculées à l'aide des équations de Gerval et Lacaze [2000].*** Il ressort de l'état de l'art les phénomènes de micro-ségrégation impliqués au moment de la solidification : le silicium ségrége près des nodules tandis que le chrome et le molybdène ségrégent aux joints de cellules (zone de dernière solidification) [Alhussein et al., 2014; Lacaze et al., 2016]. Ces éléments agissent sur les températures eutectoïde stables et métastables, favorisant la formation de perlite dans les zones de dernière solidification. Par ailleurs, la ségrégation des éléments carburigènes favorise la formation de carbures dans les zones de dernière solidification. ***Ces phénomènes de micro-ségrégations seront pris en compte au moment de l'analyse des résultats.***

Les fontes à matrice ferritique renforcée sont des fontes dont la teneur en silicium est élevée. En s'insérant au sein de la ferrite, le silicium permet de renforcer ses résistances mécaniques au détriment de sa ductilité et de sa résilience. Plusieurs travaux relatent ainsi une chute de la ductilité pour des teneurs en silicium dépassant 4.6% [González-Martínez et al., 2018b; Weiß et al., 2018]. Or il est amplement connu que pour les fontes fortement chargées en silicium, la formation de graphite chunky est favorisée, entrainant une baisse de la ductilité. Toutefois, les travaux de Weiß et al. [2018] ou de González-Martínez et al. [2018a] mettent en évidence que c'est plutôt la formation de solutions solides ordonnées du fer avec le silicium, B2 (FeSi) et DO3 ($FeSi_3$), qui est le phénomène prédominant pour expliquer la chute de ductilité des fontes contenant plus de 4.6% de silicium. ***Il sera fait dans cette thèse le lien entre les caractéristiques mécaniques de traction, la résilience et la microstructure de fontes SSFDI, SiCr, SiMo, SiMoCr, SiMoCrNi dont la teneur en silicium est en dessous ou au-dessus de la valeur limite de 4.6%. Un objectif sera en particulier d'identifier les phénomènes pouvant expliquer l'origine d'une éventuelle chute de la ductilité. L'intérêt sera également porté sur l'amélioration des résistances mécaniques avec l'apport en éléments d'alliage.***

L'état de l'art a permis de montrer que le chrome a un effet significatif sur le pourcentage de

perlite tandis que l'effet perlitisant du molybdène est très minime. Au contraire, le molybdène est un fort promoteur de carbures alors que le chrome n'en forme significativement qu'en s'alliant au molybdène. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles pour prédire le taux de perlite au sein des fontes GS au travers par exemple de l'équation modifiée de Thielemann [1970] [Magnusson Åberg et al., 2015] ou de celle de Riebisch et al. [2020]. ***Il ressort de l'état de l'art qu'on trouve difficilement dans la bibliographie des travaux sur l'effet d'éléments perlitisant au sein de fontes dont la teneur en silicium excède 4%. Seront comparés dans cette thèse les valeurs de taux de perlite mesurées à celles estimées à l'aide des équations de Thielemann [1970] et de [Riebisch et al., 2020], et un modèle sera proposé pour des teneurs en silicium comprises entre 4% et 5%.*** Le chrome permet d'améliorer la limite élastique et la résistance à la traction par contre l'effet du molybdène est négligeable. Toutefois, les carbures apportés par le molybdène permettent de garder de bonnes propriétés mécaniques à chaud [Zeytin et al., 2009]. Les deux éléments mènent à une baisse de l'allongement à la rupture et de la résilience ; l'effet néfaste du chrome étant plus prononcé que celui du molybdène. ***Les effets d'ajout de chrome et/ou de molybdène sur la microstructure, les caractéristiques mécaniques de traction et la résilience seront ainsi analysés dans cette thèse pour des fontes dont la teneur en silicium est comprise entre 4% et 5%.***

L'état de l'art montre également qu'une vitesse de refroidissement élevée mène à la formation de perlite mais aussi à un nombre de cellules eutectiques élevé. Or pour des vitesses de refroidissement inférieures à 15°C.s^{-1}, un nombre de nodules élevé favorise la formation de ferrite. Ainsi pour des éprouvettes relativement épaisses (de 10mm à 75mm), plusieurs auteurs [Kasvayee et al., 2018; Riebisch et al., 2020] observent qu'il y a peu d'effet de la vitesse de refroidissement sur les proportions des constituants. Sera vérifié dans cette thèse cette assertion pour des épaisseurs allant de 12.5mm à 75mm et des teneurs en silicium comprises entre 4% et 5%. Une attention particulière sera par ailleurs portée sur la répartition et la forme des constituants. En conséquence, il ne semble pas y avoir d'effet notoire de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques, du moins pour des épaisseurs de 10mm à 75mm Kasvayee et al. [2018]; Weiß et al. [2018]. Par contre, l'augmentation du module de refroidissement s'accompagne d'une baisse de la nodularité et de la densité de nodules ; couplée pour les fontes chargées en silicium à l'apparition de graphite chunky. Cela entraine une baisse de l'allongement à la rupture, voir une chute de la ductilité s'il y a formation de graphite chunky [Nakayama et al., 2016]. Plusieurs auteurs proposent des équations pour prédire le nombre de nodules [Zheng et al., 2010; Górny et Tyrała, 2013] en fonction de la vitesse de refroidissement ou du temps de solidification et de la surfusion. D'autre part, Riebisch et al. [2020] a proposé un modèle pour faire le lien entre nodularité, teneur en éléments d'alliage et temps de solidification. ***Dans cette thèse, les pourcentages de constituants et des caractéristiques morphologiques du graphite seront ainsi caractérisés et analysés statistiquement au regard des caractéristiques mécaniques de traction et de résilience d'échantillons et d'éprouvettes prélevés dans des Y-blocks d'épaisseurs allant de 12.5mm à 75mm et des teneurs en silicium comprises entre 4% et 5% pour les fontes étudiées. Une attention particulière sera par ailleurs portée sur la répartition et la forme des constituants. Des modèles seront établis aussi dans cette thèse pour prédire le nombre de nodules, la nodularité et le pourcentage de graphite chunky en fonction du temps de solidification et/ou des teneurs en éléments d'alliage.***

A noter que dans les différents travaux présentés dans ce chapitre, les auteurs parlent peu ou pas du tout du gradient de vitesse de refroidissement présent au sein d'un même Y-block. Or, un gradient de vitesse de refroidissement peut induire un gradient des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques. Les travaux de Grenier et Labrecque [2011] ont par exemple ainsi mis en évidence que le nombre de nodules varient de 100 à 250 nodules/mm^2 du centre au bord d'éprouvettes d'épaisseurs de 190mm coulée en FGS 500-7. ***Les gradients de vitesse de refroidissement et de temps de solidification seront donc considérés dans cette thèse ainsi que la variabilité des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques qu'ils ont induite.***

CHAPITRE 2

MÉTHODES

Ce chapitre présente les différentes méthodes qui ont été mises en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse.

Dans un premier temps, seront présentées les méthodes permettant d'analyser la variabilité pour les coulées d'une fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium. Des informations générales sur le procédé d'élaboration par fonderie et des pièces moulées seront apportées. Ces pièces moulées sont des Y-blocks de dimensions normalisées dans lesquelles des éprouvettes seront prélevées par usinage pour effectuer des essais mécaniques et évaluer les propriétés mécaniques d'usage (traction, résilience et dureté). Des échantillons seront également prélevés dans les chutes d'usinage pour les caractérisations microstructurales. Ces caractérisations microstructurales consisteront à évaluer par analyse d'images les pourcentages des différents constituants (ferrite, perlite et graphite) ainsi que différentes caractéristiques morphologiques du graphite (densité de nodules, nodularité, diamètre équivalent des nodules et pourcentage de graphite chunky). La variabilité sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques d'usage en fonction des conditions d'élaboration sera appréciée en analysant les données de manière statistique ; notamment par analyse de la variance (ANOVA pour ANalysis Of VAriance). La méthode statistique employée sera décrite dans ce chapitre.

Dans un second temps, seront présentées les méthodes permettant d'étudier les transformations de phases de la fonte référence SiMoCrNi. A l'aide de moules instrumentés permettant l'insertion de thermocouples en différentes positions d'Y-blocks de tailles I et IV, des courbes d'analyse thermique seront obtenues en des points présentant différentes vitesses de refroidissement en continu. Les courbes d'analyse thermique permettront d'estimer les températures caractéristiques de solidification et de transformation eutectoïde dans différentes conditions de vitesse de refroidissement en continu. Pour la transformation eutectoïde de type solide-solide, des essais de dilatomètrie complémentaires permettront d'estimer plus finement les températures caractéristiques en chauffage et refroidissement à des vitesse lentes plus proches de conditions d'équilibre que celles observées pendant les coulées via les courbes d'analyse thermique. Des simulations seront effectuées en utilisant différents modules du logiciel Novaflow and Solid pour estimer notamment les temps de solidification et les vitesses instantanées de refroidissement à

900˚C juste avant la transformation eutectoïde des Y-blocks de tailles I et IV aux points de mesure des thermocouples insérés dans les moules instrumentés. Ces simulations seront comparées aux résultats expérimentaux obtenus par analyse thermique. Pour affiner les résultats de ces simulations, des essais LFA (Laser Flash Analysis) seront nécessaires et intégrées dans un module de calcul du logiciel. Ces essais permettront la mesure de la conductivité thermique et de la capacité calorifique en fonction de la température de la fonte de référence et du sable utilisé jusqu'à 1000˚C. Comparés aux résultats expérimentaux, ces simulations permettront in fine de faire le lien entre vitesses de refroidissement ponctuelles et microstructures.

Dans un troisième et dernier temps, seront présentées les méthodes permettant d'étudier l'influence des éléments d'alliages et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'usage. Un plan d'expériences permettant l'étude de ces effets sera exposé ; 4 facteurs sont considérés : la taille d'Y-block ainsi que les teneurs en silicium, chrome et molybdène. De la même manière que pour les coulées de la fonte de référence, les méthodes de prélèvement des éprouvettes des essais mécaniques et de dilatomètrie seront rappelées. Il sera mis en exergue ce qui diffère par rapport aux coulées de la fonte de référence. La même chose sera faite pour le prélèvement des chutes pour caractérisation microstructurale. Les méthodes d'analyse (micrographies, analyses d'images, analyse statistiques) sont les mêmes que celles des coulées de la fonte de référence.

Sommaire

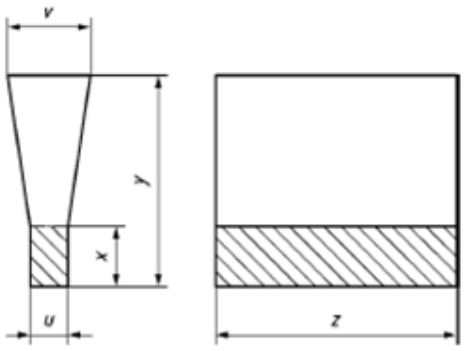
2.1 Analyse de la variabilité pour les coulées de la fonte de référence **46**
2.1.1 Informations générales sur le procédé d'élaboration par fonderie et les pièces moulées 46
2.1.2 Définition d'un protocole d'élaboration commun à toutes les coulées . 47
2.1.3 Caractérisations des propriétés mécaniques d'usage 49
2.1.4 Caractérisations microstructurales 52
2.1.5 Traitement statistique des données 57
2.2 Étude des transformations de phases de la fonte de référence **58**
2.2.1 Moules instrumentés 58
2.2.2 Traitements des données par la méthode de Savitzky-Golay 60
2.2.3 Dilatomètrie 63
2.2.4 Essais Laser Flash Analysis (LFA) 66
2.2.5 Simulations 69
2.3 Étude de l'influence des éléments d'alliage Si, Mo, Cr en lien avec la vitesse de refroidissement **74**
2.3.1 Plan d'expériences 74
2.3.2 Effets sur les propriétés mécaniques 75
2.3.3 Effets sur la microstructure 76
2.3.4 Influence des éléments d'alliage sur les températures de transformation eutectoïde 77
2.3.5 Effet du temps de solidification, de la vitesse de refroidissement et des éléments d'alliage - Régression 77
2.4 Bilan **78**

2.1 Analyse de la variabilité pour les coulées de la fonte de référence

2.1.1 Informations générales sur le procédé d'élaboration par fonderie et les pièces moulées

Dans cette thèse, les pièces moulées sont des Y-blocks de taille I, II, III et IV dont les dimensions respectent la norme NF EN 1563 comme montré dans la figure 2.1 [AFNOR, 2018]. Pour fabriquer ces pièces, il a été nécessaire de concevoir et fabriquer des outillages et des moules à PTP INDUSTRY. Les moules ont été fabriqués avec du sable à prise chimique utilisant une résine phénolique selon le procédé ALPHASET. La figure 2.2(a) montre deux demi-moules obtenus grâce à l'outillage permettant de fabriquer 10 Y-blocks de taille I (outillage A) et la figure 2.2(b) le moule résultant de leur assemblage. Chacun des moules pesait environ 400kg. Les empreintes dans les moules ont été recouvertes d'une couche réfractaire d'environ 200 μm d'épaisseur de sorte à limiter les réactions entre le moule et le métal liquide pendant la coulée. Ces moules ont ensuite été envoyés au LaMcube où les coulées ont été effectuées après définition et mise en place d'un protocole d'élaboration. Les détails de la conception de l'outillage, du procédé de fabrication des moules et de l'élaboration de la fonte sont reportés dans l'ANNEXE A.2

Dimensions en millimètres



Légende

Dimension	Type			
	I	II	III	IV
u	12,5	25	50	75
v	40	55	100	125
x	25	40	50	65
y [a]	135	140	150	175
z [b]	Fonction de la longueur de l'éprouvette			

[a] À titre d'information uniquement.

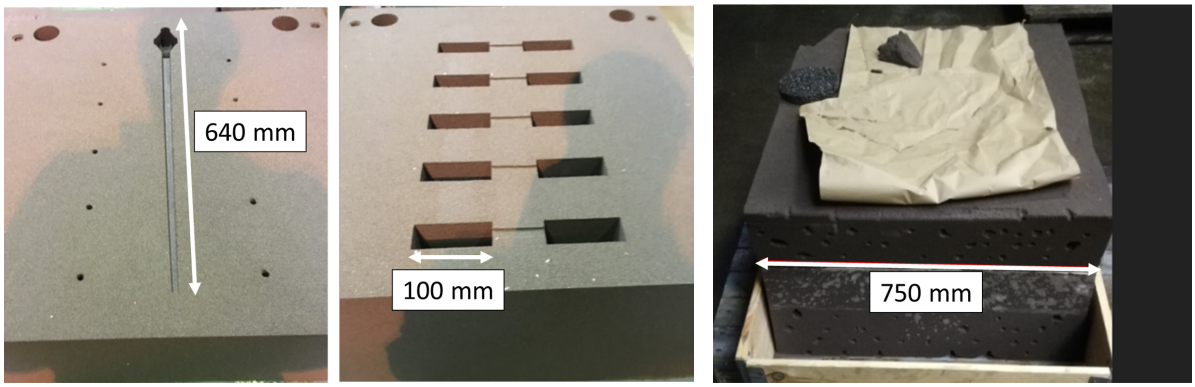
[b] z doit être choisi pour permettre l'usinage, à partir de l'échantillon coulé, d'une éprouvette ayant les dimensions représentées sur la Figure 5.

Figure 2.1 – *Dimensions Y-blocks [AFNOR, 2018]*

Une fois les moules conçus et fabriqués, quatre coulées ont été faites après avoir établi un protocole d'élaboration commun pour toutes les coulées de ce travail de thèse :

— Une coulée a été faite dans un moule présentant 10 Y-blocks identiques de taille I pour permettre d'étudier la variabilité des caractéristiques microstructurales et propriétés mécaniques d'usage d'éprouvettes normalisées de même géométrie en fonction de leur position par rapport au canal d'alimentation. Cette coulée sera notée D dans la suite de ce mémoire de thèse.

— Trois coulées ont été faites dans des moules fabriqués avec un outillage présentant les 4 tailles de Y-block pour étudier la variabilité entre elles en plus de l'effet de la vitesse de refroidissement sur l'évolution des caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques d'usage des éprouvettes normalisées. Ces coulées seront notées J, K et L dans la suite de ce mémoire de thèse.



(a) **(b)**

Figure 2.2 – *(a) Demi-moules obtenus grâce à l'outillage A et (b) le moule résultant de leur assemblage*

2.1.2 Définition d'un protocole d'élaboration commun à toutes les coulées

Un protocole d'élaboration commun à toutes les coulées a été établi en début de thèse. Ce protocole a consisté à définir le lit de fusion (masse de chaque matière enfournée) de base pour une fonte GS de référence SiMoCrNi, les différentes étapes de fusion avant la coulée dans les moules ainsi que les méthodes de contrôle. Seules les grandes lignes de ce protocole d'élaboration commun seront présentées ici pour des raisons de confidentialité. Un lit de fusion a ainsi été défini pour élaborer la fonte GS de référence dont la composition chimique visée est indiquée au tableau 2.1 La masse de la charge totale enfournée pour fabriquer les différentes grappes de coulées est d'environ 30 kg.

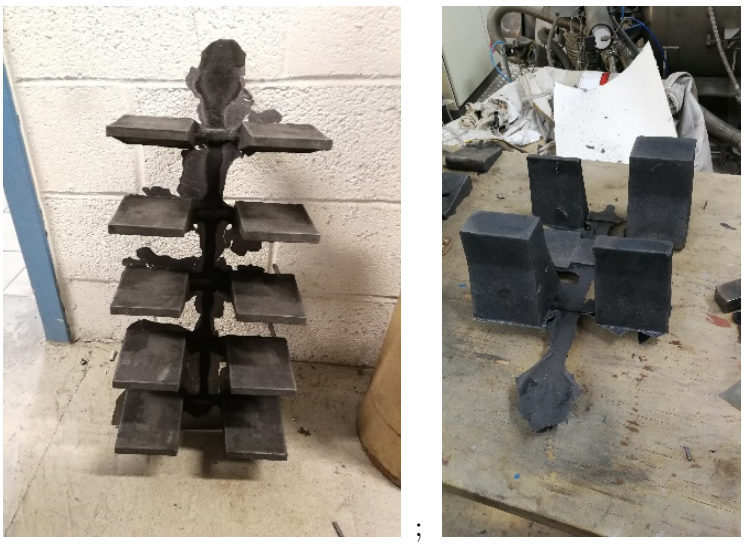
C (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)
3,00%	5,00%	0,70%	0,55%	0,30%

Tableau 2.1 – *Composition visée pour la fonte de référence (en % massique)*

Les fusions et coulées de la fonte de référence GS SiMoCrNi ont été effectuées avec les moyens d'élaboration de la fonderie du LaMcube. Toutefois, pour être au plus proche des condi-

tions de fabrication industrielle de pièces, les matières enfournées constituant le lit de fusion ont été fournies par PTP et le même procédé a été mis en œuvre (Tundish cover : traitement magnésium en poche et inoculation). Avant d'évaluer l'influence du procédé d'élaboration sur la variabilité des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques d'usage de la fonte de référence, plusieurs coulées de mise au point ont été réalisées afin d'évaluer les pertes au feu des éléments chimiques qui constituent le lit de fusion. Après coulée et attente pour laisser le temps à la fonte de se solidifier et de refroidir, le système d'alimentation et les pièces métalliques forment une grappe qui est récupérée en enlevant le sable qui l'entoure. La figure 2.3(a) présente un exemple de grappe avec les 10 Y-blocks de taille I (outillage A) et la figure 2.3(b) un exemple de grappe avec les 4 Y-blocks de taille I, II, III et IV (outillage B).

Les compositions chimiques mesurées par spectrométrie d'étincelle pour la coulée D et les coulées J, K, L sont respectivement reportées dans les tableaux 2.2 et 2.3. Les valeurs moyennes obtenues sont proches des valeurs cibles. De plus, les faibles valeurs d'écarts-types obtenus par rapport aux valeurs moyennes obtenues pour l'ensemble des éléments chimiques montrent que le procédé d'élaboration commun pour toutes les coulées est répétable. Il est à noter que les teneurs de silicium des coulées J, K, L sont légèrement plus élevées que celle de la coulée D.



(a) ; **(b)**

Figure 2.3 – *Grappes issues d'un moule avec (a) l'outillage A et avec (b) l'outillage B*

%C	**%Si**	**%Mo**	**%Cr**	**%Ni**	**%Mg**	**%Mn**	**%S**	**%P**
2,94	4,79	0,63	0,72	0,31	0,07	0,12	0,009	0,026
%Al	**%Cu**	**%Nb**	**%Ti**	**%V**	**%Co**	**%Sn**	**%Fe**	
0,027	0,014	0,0125	0,017	0,0265	0,01	0,012	90,76	

Tableau 2.2 – *Composition chimique obtenue pour la coulée D (en % massique)*

ID Coulée	%C	%Si	%Mo	%Cr	%Ni	%Mg	%Mn	%Fe	%Al, %Cu, %Ti, %V, %Nb, %Sn, %P, %S
J	2,99	5,04	0,62	0,70	0,34	0,044	0,14	89,94	<0,05
K	3,02	5,10	0,49	0,68	0,33	0,063	0,16	89,96	<0,05
L	3,03	4,92	0,55	0,69	0,33	0,063	0,16	90,07	<0,05
Moyenne	3,01	5,02	0,56	0,69	0,33	0,057	0,15	89,99	
Ecart Type	0,02	0,09	0,06	0,01	0,005	0,011	0,01	0,07	

Tableau 2.3 – *Composition chimique obtenue pour les coulées J, K et L (en % massique)*

2.1.3 Caractérisations des propriétés mécaniques d'usage

Les différentes tailles de Y-blocks qui ont été coulées sont visibles à la figure 2.4. La partie supérieure de la forme en Y de ces blocs correspond à leur masselotte. Cette dernière sert à alimenter la partie inférieure, dite partie utile, du Y-block afin d'y empêcher la formation de retassures (porosités). Assurément, plus le volume du Y-block est grand, plus le temps de refroidissement sera long. Le tableau 2.4 présente les temps de solidification au centre de la partie utile des Y-blocks estimés par simulation à l'aide du logiciel Novaflow&Solid. Afin d'observer la variabilité des propriétés mécaniques au sein d'un même Y-block, des échantillons ont été prélevés dans différentes zones de la partie utile de celui-ci selon les préconisations de la norme NF EN 1563 [AFNOR, 2018]. Ces zones de prélèvement sont représentées avec des hachures pour chaque type d'Y-block dans la figure 2.5.

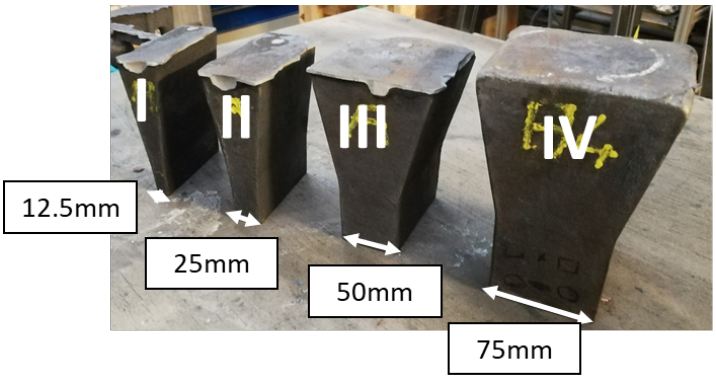


Figure 2.4 – *Présentation des différentes tailles des Y-blocks élaborés*

Taille de Y-block	I	II	III	IV
Temps de solidification obtenus par NF&S	100s (1min40s)	220s (3min40)	450s (7min30)	680s (11min30s)

Tableau 2.4 – *Temps de solidification obtenus à l'aide de Novaflow&Solid au centre des différentes tailles de Y-block*

Pour la grappe de 10 Y-blocks de taille I issus de la coulée D, les prélèvements ont été effectués de façon à avoir :

— 5 Y-blocks avec une éprouvette de traction en bas et une éprouvette de résilience en haut de la partie utile,

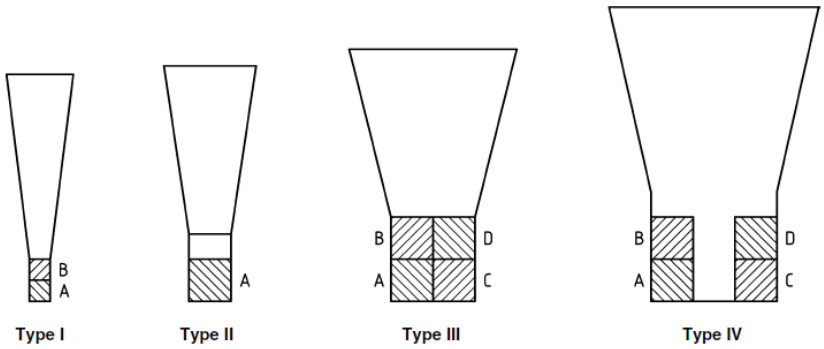


Figure 2.5 – *Zones de prélèvement des éprouvettes sur les Y-blocks selon la norme EN 1563 :2018 [AFNOR, 2018]*

— 5 Y-blocks avec une éprouvette de traction en haut et une éprouvette de résilience en bas de la partie utile.

La figure 2.6 montre le plan utilisé pour le prélèvement des éprouvettes dans les 5 Y-blocks avec éprouvettes de traction prélevées en bas de la partie utile. Sur ce plan, la lettre A spécifie la position de l'attaque de coulée en haut de la masselotte.

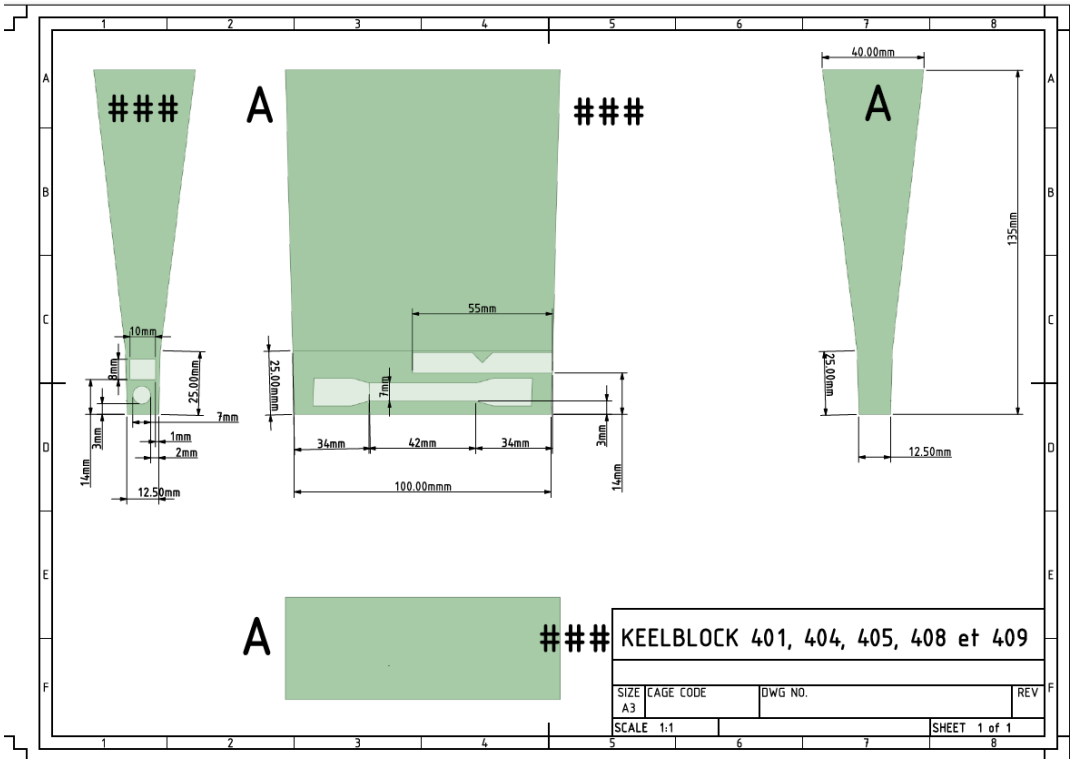


Figure 2.6 – *Plan utilisé pour le prélèvement des éprouvettes de traction et de résilience dans 5 des Y-blocks de la coulée D. La lettre A spécifie la position de l'attaque de coulée.*

Pour les grappes de 4 Y-blocks de taille I, II, III et IV issus des coulées J, K et L, les prélèvements ont été effectués de façon à avoir :

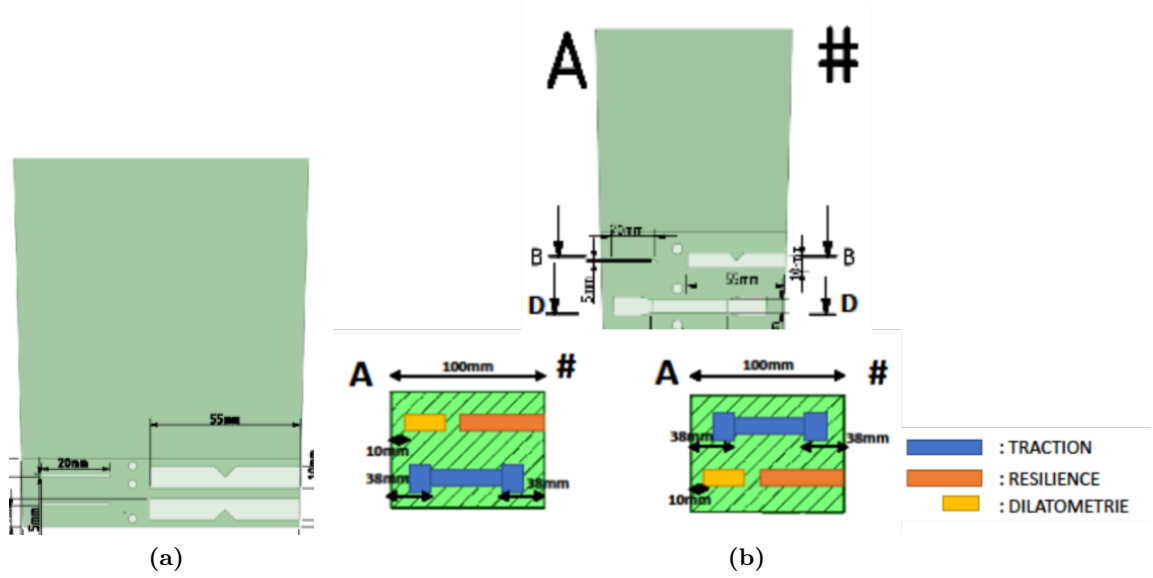
— 2 éprouvettes de résilience et 2 éprouvettes de dilatomètrie pour étudier la variabilité des propriétés en fonction de la hauteur pour le Y-block de taille I,

— 1 éprouvette de résilience en partie haute et 1 éprouvette de traction en bas de la partie utile pour les Y-blocks de taille II,

— 2 éprouvettes de traction et 2 éprouvettes de résilience pour étudier la variabilité des propriétés en fonction de la hauteur et la largeur des Y-blocks de taille III,

— 2 éprouvettes de traction, 2 éprouvettes de résilience et 2 éprouvettes de dilatomètrie pour étudier la variabilité des propriétés en fonction de la hauteur et la largeur des Y-blocks de taille IV.

Les figures 2.7(a) et 2.7(b) présentent les zones de prélèvements des éprouvettes pour les Y-blocks respectivement de taille I et de taille IV. La figure 2.7(a) présente également, la localisation de thermocouples (un en haut, un en bas et un à mi-hauteur de la partie utile) pour instrumenter des moules pour ces deux Y-blocks de modules de refroidissement très différents. Ces thermocouples permettront de tracer des courbes d'analyse thermique pour étudier dans le chapitre suivant la solidification en fonction de la vitesse de refroidissement. Les éprouvettes de traction et de résilience présentées dans la figure 2.8 ont été dimensionnées selon la norme NF EN ISO 1563 [AFNOR, 2018]. L'usinage des éprouvettes et les essais mécaniques de traction et de résilience ont été sous-traités à l'entreprise AUEM basée à Thiant près de Valenciennes pour être effectués selon les normes NF EN ISO 1563 et ISO 6892-1. Les essais ont été réalisés sur une machine de traction équipée d'une cellule d'effort de 100kN et en utilisant une vitesse de déformation de 5%/min. Seuls les essais de dureté Brinell ont été effectués au LaMcube avec l'appareil NEXUS 7500 d'INNOVATEST. Les duretés ont été effectuées sur la partie supérieure des éprouvettes de résilience avec une bille de tungstène de 2,5mm et une force de 187,5kgf, soit ce qui était préconisé par la norme EN ISO 1563 [AFNOR, 2018]. Un grossissement de 2,5X a été utilisé pour observer et mesurer les empreintes de dureté.



(a) (b)

Figure 2.7 – *Zone de prélèvement des éprouvettes de traction, de résilience et de dilatomètrie pour les Y-blocks de tailles I (a) et IV (b) pour les coulées J, K, et L dans des moules instrumentés.*

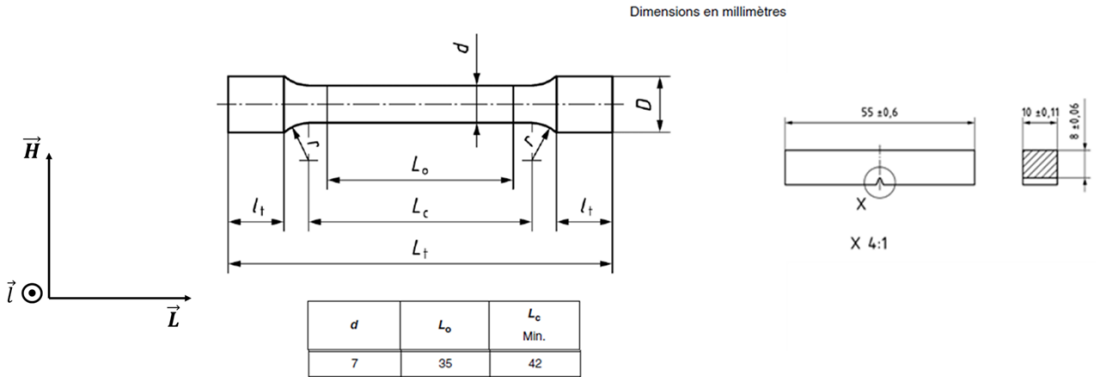


Figure 2.8 – *Dimensions des éprouvettes de traction (à gauche) et de résilience (à droite).*

2.1.4 Caractérisations microstructurales

Préparations métallographiques

Les échantillons ont été prélevés dans les chutes récupérées après usinage des éprouvettes des essais mécaniques par l'entreprise AUEM. Les figures 2.9 à 2.11 présentent les différentes positions considérées pour les prélèvements d'échantillons dans chaque type d'Y-block. Pour chaque Y-block, ces positions sont repérées au moyen d'une indexation et la position de l'attaque de coulée est indiquée par une flèche orange sur la figure correspondante. A titre d'exemple, pour les Y-blocks de taille I et II, les surfaces analysées étaient indexées :

— H BAS : Surface de normale H située en bas de la partie utile juste au-dessus de la surface inférieure du Y-block (= Surface « en peau » de Y-block) et côté attaque de coulée.

— H MOYEN : Surface de normale H située à mi-hauteur de la partie utile du Y-block et côté attaque de coulée.

— H HAUT : Surface de normale H située en haut de la partie utile du Y-block juste en dessous de la masselotte et côté attaque de coulée.

— L0 BAS : Surface de normale L située en bas de la partie utile du Y-block et côté attaque de coulée.

— LX BAS : Surface de normale L située en bas du Y-block et à l'opposé de l'attaque de coulée.

— L0 HAUT : Surface de normale L située en haut de la partie utile du Y-block juste en dessous de la masselotte et côté attaque de coulée

— LX HAUT : Surface de normale L située en haut de la partie utile du Y-block juste en dessous de la masselotte et à l'opposé de l'attaque de coulée.

Comme cela a été mentionné précédemment, les éprouvettes prélevées au sein des Y-blocks de taille I diffèrent entre la coulée D et les coulées J, K et L. Ainsi, pour les coulées J, K et L, les chutes où sont observés H BAS et H MOYEN sont plus petites que celles de la coulée D et donc les surfaces d'observation aussi.

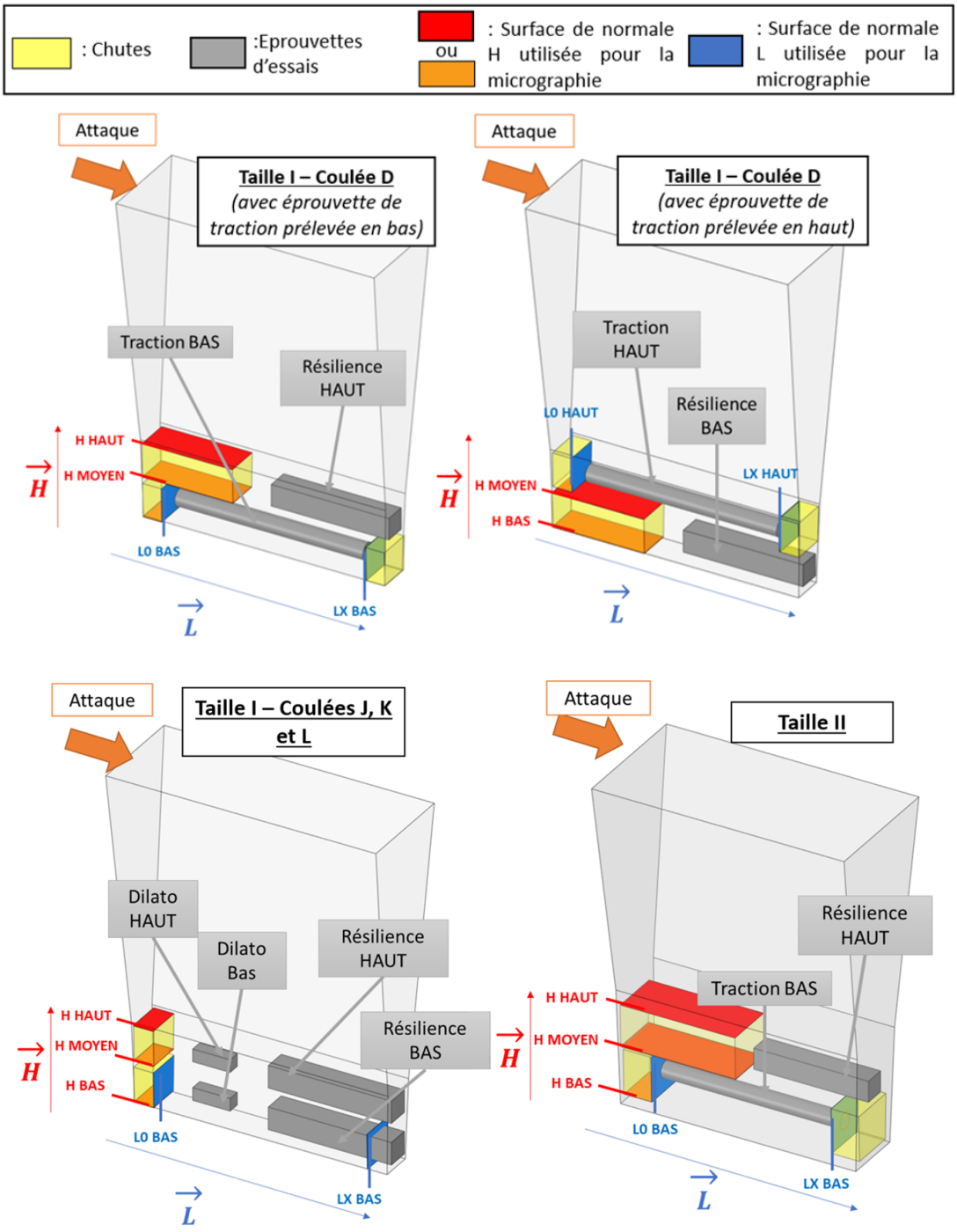


Figure 2.9 – *Surfaces analysées pour les Y-block de tailles I et II. Les surfaces d'analyses des Y-blocks de taille I varient selon la coulée. Les coulées correspondantes aux prélèvements sont indiquées en haut de chaque figure.*

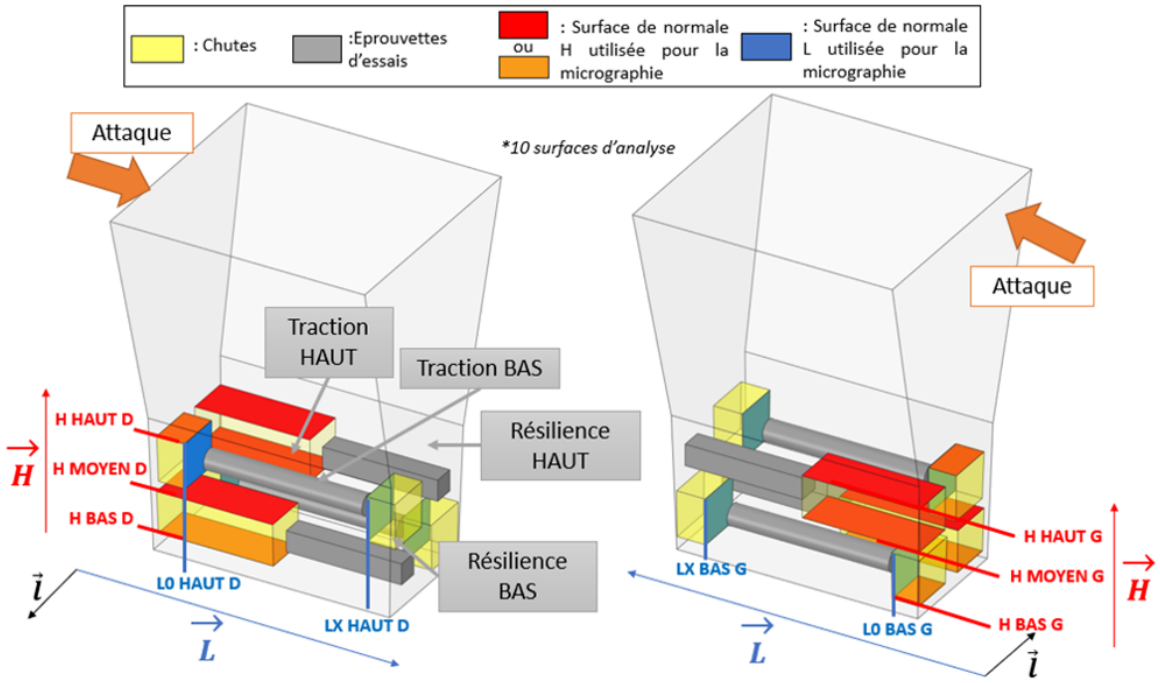


Figure 2.10 – *Surfaces analysées pour le Y-block de taille III. Le Y-block est représenté selon 2 vues différentes.*

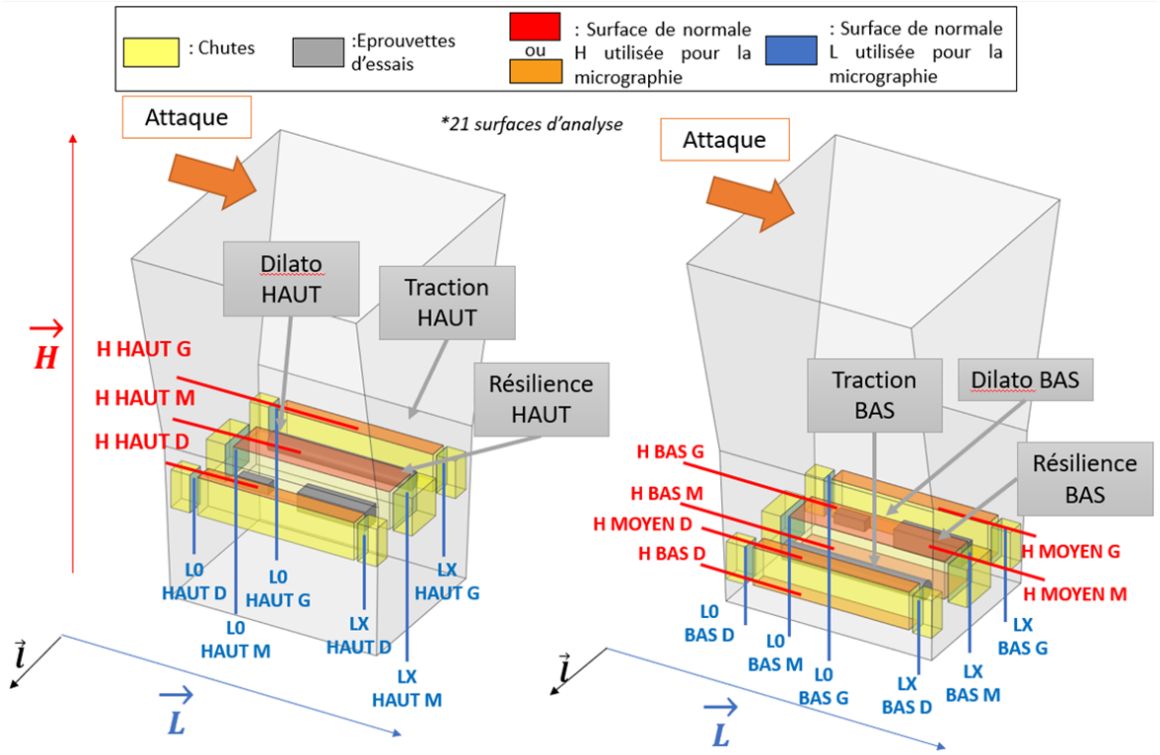


Figure 2.11 – *Surfaces analysées pour le Y-block de taille IV. Seules certaines surfaces sont visibles sur ces vues.*

Détermination des pourcentages de constituants et caractéristiques morphologiques du graphite.

Après prélèvement dans la chute, chaque échantillon est enrobé avant d'être poli dans un premier temps avec des papiers de différentes grades : 50, 220, 500, 1000, 2000. Puis dans un second temps, chaque échantillon est poli à l'aide d'une suspension diamantée de 6 microns, 3 microns, puis 1 micron. L'état de l'art a montré que les principaux constituants des fontes GS alliées au chrome et au molybdène sont le graphite, la perlite, la ferrite et les carbures [Delprete et Sesana, 2014; Riebisch et al., 2020]. Pour observer les constituants de chaque surface analysée, un microscope NIKON ECLIPSE MA200 a été utilisé et les micrographies ont été réalisées selon les préconisations de la norme NF-EN-ISO-945-1 (AFNOR, 2018a), en sélectionnant un grossissement x100. Comme montré sur un exemple de micrographie de cette thèse dans la figure 2.12, le graphite est observable sans qu'une quelconque attaque chimique soit nécessaire. Le pourcentage de graphite peut alors être obtenu par analyses d'images en binarisant (noir et blanc) la micrographie enregistrée et en calculant la fraction de surface recouverte par l'ensemble des particules. Le logiciel Image J a été utilisé pour faire toutes les analyses d'images de cette thèse. Il est également possible à l'aide du logiciel Image J d'extraire de nombreuses caractéristiques morphologiques qui serviront à la classification des particules de graphite.

La figure 2.13 montre quant à elle un exemple de micrographie où la perlite a été révélée par une attaque classique au NITAL 5%. L'attaque au NITAL colore la perlite en sombre et laisse la ferrite et les carbures en blanc. Pour la mesure des pourcentages des différents constituants, la micrographie attaquée au NITAL est transformée en image 8 bits. Le pourcentage de ferrite + carbures peut être obtenu en calculant la fraction de surface claire de l'image traitée : chaque pixel possède une valeur de niveau de gris allant de 0 à 255 (0 correspondant un pixel totalement noir, 255 totalement blanc) et c'est en fixant une valeur limite de ce paramètre qu'on définit ce qu'est la « fraction claire ». Le pourcentage de surface colorée correspond à la somme des pourcentages de perlite et de graphite. Connaissant le pourcentage de graphite déterminé en amont par analyse d'images de la même surface avant attaque au NITAL, il est alors possible par différence de calculer le pourcentage de perlite. A noter que les carbures apparaissent en gris plus ou moins foncé après l'attaque au NITAL. Selon les micrographies, ils peuvent donc être classés en tant que ferrite ou perlite, induisant ainsi une faible erreur.

Afin de pouvoir faire des analyses statistiques suffisamment fiables sur les pourcentages de constituants et sur les caractéristiques morphologiques des particules, 5 micrographies ont été réalisées avant attaque au NITAL et 5 autres après pour chaque surface analysée.

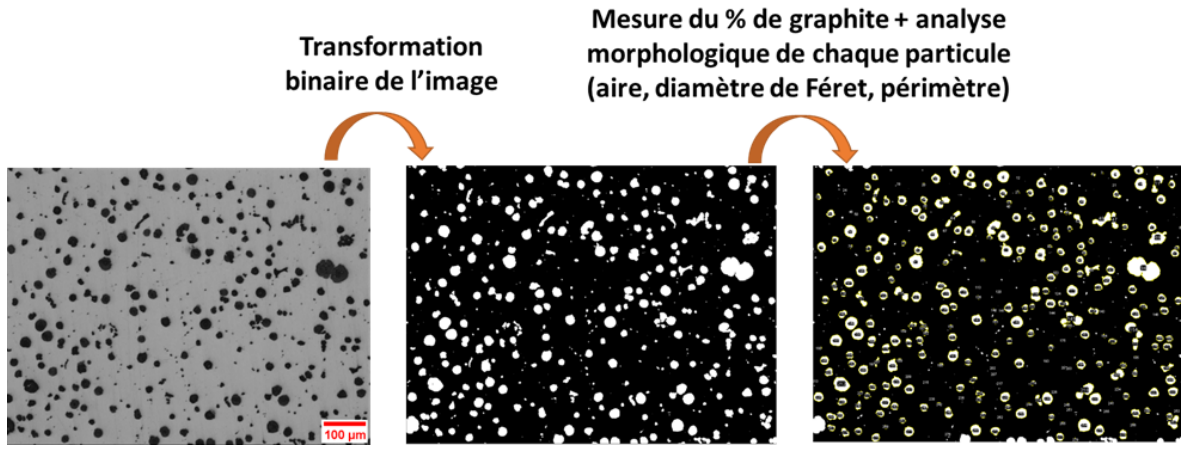


Figure 2.12 – *Méthodologie pour obtenir le pourcentage de graphite et les caractéristiques morphologiques de chaque particule avec le logiciel ImageJ.*

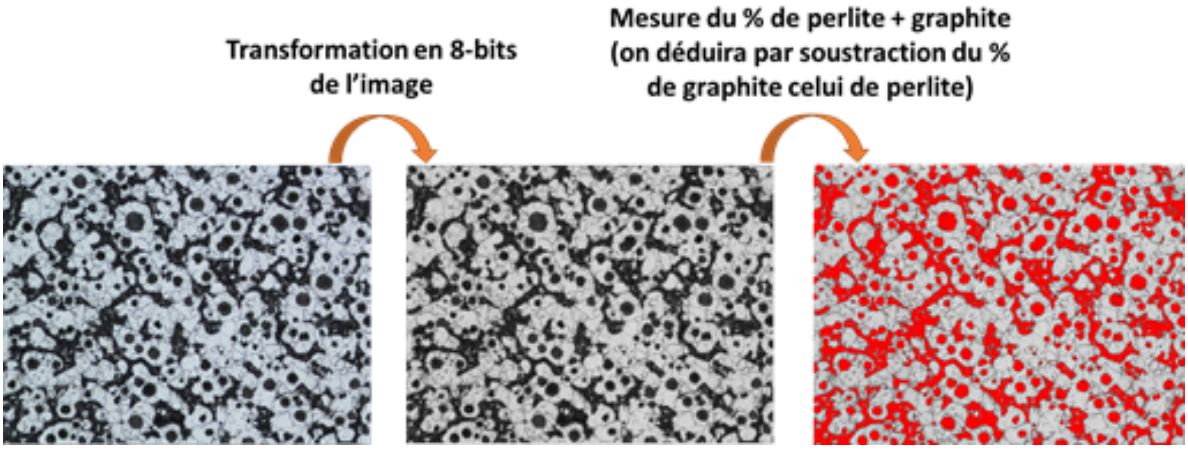


Figure 2.13 – *Méthodologie pour obtenir le pourcentage de ferrite et de perlite avec le logiciel ImageJ.*

Critères d'identification des nodules : comparaison des méthodes existantes et choix d'une valeur de diamètre d'analyse minimum

Les calculs de la nodularité et de la densité de nodules présents sur une micrographie nécessitent en premier lieu d'identifier les particules pouvant être considérées comme des nodules. L'étude bibliographique de cette thèse a montré l'existence de plusieurs méthodes de classification : la norme européenne EN ISO 945-4 [ISO Central Secretary, 2019], la norme américaine ASTM E2567A [ASTM, 2016], la norme française NF A04 197 [AFNOR, 2017], la méthode utilisée par González-Martínez et al. [2018b] et la méthode utilisée par Velichko et Mücklich [2006]. La comparaison de ces 5 méthodes et une valeur seuil de diamètre d'analyse entre 2.5, 5 et 10μm a été effectué, les résultats ont été reportés à l'ANNEXE A.1. A noter que c'est le diamètre de Féret maximal qui sera utilisé pour fixer la valeur seuil de diamètre d'analyse comme préconisé dans la norme ISO 945-2 [ISO Central Secretary, 2011].

Les résultats de l'ANNEXE A.1 ont conduit à choisir la méthode suggérée par Velichko

et Mücklich [2006] ; méthode utilisée entre autres par Weiß et al. [2018] qui donne les mêmes résultats que les normes ISO 945-4 et ASTM E2567A pour le nombre de nodules mais permet en plus de connaitre le pourcentage de graphite sous forme III. On considérera de la même manière que González-Martínez et al. [2018b] le graphite classé sous forme III comme étant du graphite chunky. La valeur seuil retenue de diamètre d'analyse déterminée à l'aide du diamètre de Féret maximal est de 5μm. Sachant que les images analysées présentent des pixels mesurant 2,73μm, il est nécessaire de ne pas prendre une valeur seuil trop proche de la taille de pixel. A noter qu'une seconde classification visuelle est faite sur les particules de graphite classées comme forme « IV » ; on reclassera toutes particules de graphite chunky comme étant du graphite de forme III lorsque la méthode numérique ne l'aura pas détecté. Le tableau 2.5 résume la méthode de classification adoptée. ***A noter que dans la suite de ce manuscrit, on nommera le graphite classé sous forme III comme étant du graphite chunky.***

Forme du graphite	Diamètre de Féret MAX	Circularité ("roundness")	Compacité ("compactness")
VI (nodulaire)	0 -60	0,6 - 1	0,8 -1
	60 - 120	0,572 - 1	0,708 – 1
	>120	0,486 - 1	0,623 – 1
III (graphite compact / graphite chunky)	0 - 15	0,205 - 0,44	0,458 - 0,717
	15 - 30	0,138 - 0,432	0,364 - 0,692
	30 - 60	0,065 - 0,391	0,244 - 0,611
	60 - 120	0,035 - 0,314	0,173 - 0,484
	>120	0,037 - 0,248	0,142 - 0,38
IV (autres formes de graphite)	On classe ici visuellement une seconde fois le reste des particules. On extrait les particules de graphite chunky mal classées pour les reclasser en tant que forme III		

Tableau 2.5 – *Méthode de classification adoptée en utilisant une valeur seuil de diamètre d'analyse de 5 μm*

2.1.5 Traitement statistique des données

Afin d'analyser les effets des facteurs du procédé d'élaboration sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques, plusieurs méthodes statistiques basée sur l'analyse de la variance (ANOVA) seront considérées. Ce traitement statistique des données a été effectué avec le logiciel MINITAB. L'analyse de la variance a pour but de comparer les moyennes de plusieurs populations (2 ou plus). Cette méthode permet donc d'évaluer l'importance d'un facteur (ex : la position dans le moule) en comparant les moyennes des variables de réponses (ex : la proportion de ferrite) pour les différents niveaux de facteurs (ex : au début ou à la fin de la grappe de coulée). Les deux hypothèses à poser durant ce test sont les suivantes :

— H0 : Toutes les moyennes des niveaux de facteurs de la population sont égales

— H1 : Au moins une des moyennes diffère des autres

A chaque ANOVA réalisée, on extrait du logiciel de statistiques, MINITAB, une probabilité appelée p-valeur qui indique si on peut ou non rejeter l'hypothèse nulle, H0. Si la p-valeur est inférieure au risque α pris (ici α=0,05), alors on peut rejeter l'hypothèse H0 et conclure qu'il y a bien un effet du facteur. Dans le cas contraire, on conclura que les moyennes sont

égales et que le facteur n'a pas d'effet. Afin de savoir entre quels niveaux de facteur la variable de réponse varie, il est nécessaire de procéder à une comparaison de moyennes multiples en utilisant le test de Tukey-Cramer. A noter que l'ANOVA repose sur 3 hypothèses : indépendance des données, homoscédasticité (égalité des variances) et normalité des résidus. Il existe des tests statistiques pour vérifier ces hypothèses : test de Lévène pour l'égalité des variances et test de Shapiro-Wilk pour vérifier la normalité des résidus. Si jamais l'hypothèse d'égalité des variances n'est pas respectée, alors on procède à une ANOVA de WELCH qui permet de s'affranchir de cette hypothèse (la comparaison de moyenne associée se basera alors sur le test de Games-Howell). Par contre, si l'hypothèse de normalité des résidus n'est pas respectée, on procède alors à une transformation de BOX-COX des données (la méthode est décrite à l'ANNEXE A.3). Malgré tout, si on ne respecte pas les hypothèses malgré la transformation de Box-Cox, on utilisera une ANOVA de WELCH qui est plus robuste aux hypothèses d'homoscédasticité et de normalité des résidus que l'ANOVA classique. La figure 2.14 résume la méthode de sélection d'une méthode statistique en fonction de la vérification ou non de ces hypothèses. L'ANOVA permettra également de ressortir des intervalles de confiance à 95% pour la moyenne des caractéristiques mesurées. Les détails des différentes méthodes statistiques sont présentés dans l'ANNEXE A.3.

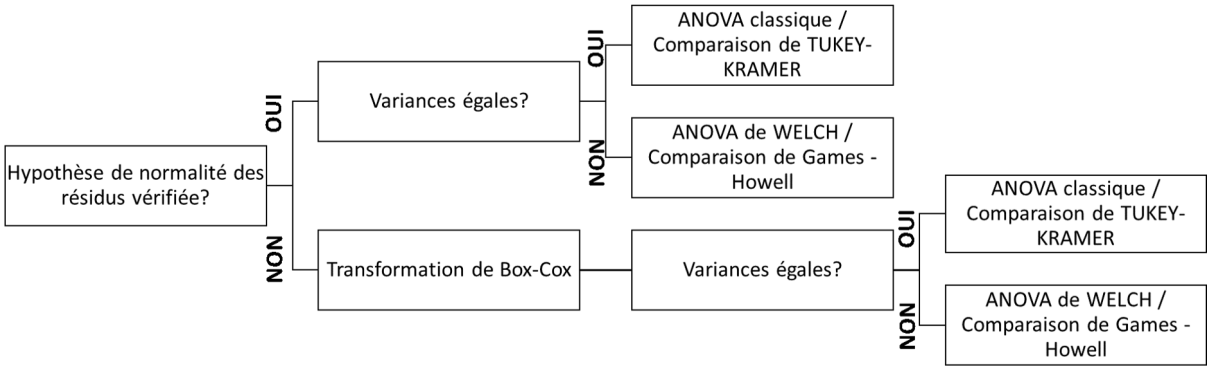


Figure 2.14 – *Méthodes statistiques utilisées en fonction des données analysées*

2.2 Étude des transformations de phases de la fonte de référence

2.2.1 Moules instrumentés

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de refroidissement, les moules utilisés pour les coulées K, L et M [1] ont été instrumentés en insérant des thermocouples dans les empreintes des Y-blocks de tailles I et IV possédant respectivement les modules de refroidissement le plus petit et le plus grand. L'outillage B a toutefois dû être modifié grâce à l'ajout de nouveaux modèles destinés à permettre l'insertion des thermocouples Six tiges en acier et un bloc de polystyrène ont ainsi

1. Dû à une erreur d'acquisition des mesures de la coulée J, il a été nécessaire d'effectuer une coulée M supplémentaire de même composition que la coulée J afin d'obtenir une troisième courbe de refroidissement expérimentale.

été ajoutés comme le montre la figure 2.15(a). Le bloc de polystyrène est destiné à réduire localement l'épaisseur du futur moule. Les tiges en acier, qui traversent le cadre en bois et le bloc de polystyrène et qui viennent en butée sur les modèles des Y-blocks de tailles I et IV fixés sur la plaque modèle, sont destinées à permettre la future insertion des thermocouples. Une fois le caisson (plaque modèle + cadre en bois) rempli avec le sable à prise chimique, les tiges en acier sont retirées et laissent des passages libres pour faire passer les thermocouples comme le montre la figure 2.15(b).

Les thermocouples ont été insérés dans des gaines en silice qui sont positionnées dans les passages libres laissés après retrait des tiges en acier après fabrication du moule. Trois thermocouples sont insérés dans un Y-block de taille I et trois autres dans l'Y-block de taille IV. Pour chaque Y-block, un thermocouple dans sa gaine est inséré en position basse de la partie utile et débouchant en peau, un autre à mi-hauteur de la partie utile et glissé jusqu'à mi largeur du Y-block et un dernier en haut de la partie utile juste en dessous de la masselotte et glissé jusqu'au quart de la largeur du Y-block. La figure 2.16 montre le positionnement des thermocouples dans l'empreinte d'un Y-block de taille I (à gauche) et de taille IV (à droite). Les mesures ont été effectuées avec une période d'échantillonnage d'1 seconde pendant une durée de 5000s.

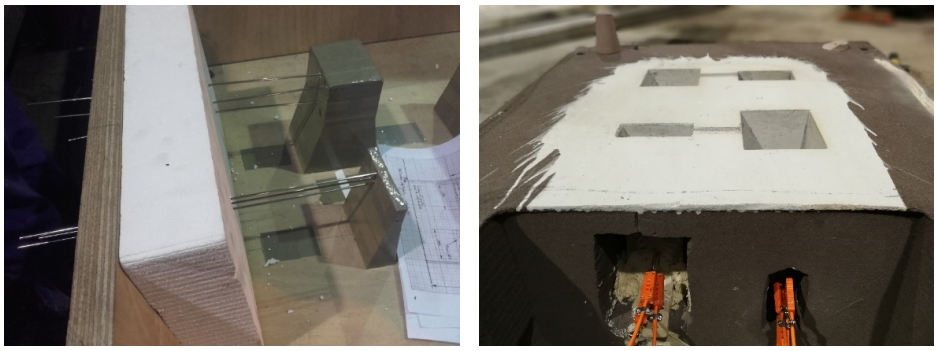


Figure 2.15 – *(a) Préparation pré-moulage pour l'insertion des thermocouples au sein des empreintes des Y-blocks de tailles I et IV et (b) présentation du moule ouvert avec les thermocouples installés. Noter que les empreintes sont recouvertes d'une couche réfractaire d'environ 200 µm d'épaisseur pour limiter les réactions entre le moule et le métal liquide pendant la coulée.*

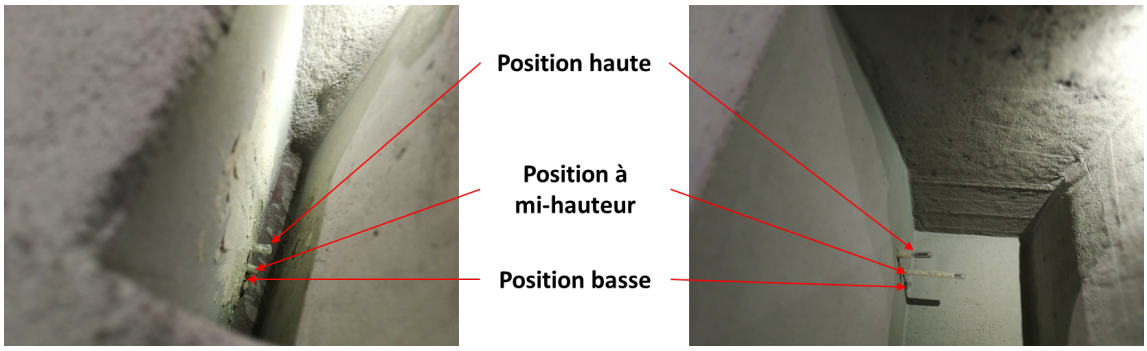


Figure 2.16 – *Positionnement des thermocouples dans les empreintes des Y-blocks de tailles I et IV*

2.2.2 Traitements des données par la méthode de Savitzky-Golay

Pour étudier les transformations de phases qui se produisent au cours du refroidissement, il est d'usage de tracer la dérivée première sur une courbe d'analyse thermique pour identifier les températures de transformations caractéristiques. Ces températures caractéristiques sont la température du liquidus TL (TAL pour une fonte GS hypoeutectique et TGL pour une fonte GS hypereutectique), la température de début de transformation eutectique T_{eut}, les températures minimale Tmin (ou TElow) et maximale Tmax (ou TEhigh) de solidification eutectique, la température du solidus TS et les températures associées au début, au moment où la vitesse de refroidissement est maximale et à la fin de la transformation eutectoïde T_{start}, T_{trans} et T_{end} [Sertucha et al., 2010; Lacaze et al., 2012; Lacaze et Sertucha, 2016].

Ainsi Stan et al. [2018b] ont utilisé la dérivée première de la courbe de refroidissement pour étudier les transformations de phase d'une fonte hypoeutectique comme illustré dans la figure 2.17. Il importe de noter que la dérivée première en tout point correspond physiquement à la vitesse de refroidissement de l'alliage à la température instantanée. Dans le cas de fontes hypereutectiques, il serait selon Lesoult et al. [1997] impossible de déceler la température TGL correspondant à la formation du graphite dans le liquide car la fraction formée, et par conséquent l'énergie libérée lors de la transformation, est très faible. Il serait ainsi uniquement possible d'extraire les températures T_{eut} (ou TSEF sur les courbes de Stan et al. [2018b]), Tmin (ou TEU), Tmax (ou TER) et TS (ou TES). En plus de ces températures, il serait également possible de connaitre le temps de solidification en déduisant la différence de temps écoulé entre la température TL et TS (ou T_{eut} et TS s'il n'est pas possible de détecter TL) [Stan et al., 2018b].

Pour déterminer les températures eutectoïdes T_{start}, T_{trans} et T_{end}, la méthode proposée par Sertucha et al. [2010]; Lacaze et al. [2016] et illustrée à la figure 2.18 sera utilisée dans la présente thèse. Les températures de début et de fin de transformation sont déterminées en traçant la dérivée première de la courbe de refroidissement : on considère les températures de début et de fin de transformation comme étant celles où la courbe de vitesse respectivement s'éloigne et revient sur sa courbe de base (figure 2.18(a)). Comme expliqué au chapitre 1, pour une fonte ferrito-perlitique, on considère la température de début de transformation, $T_{\alpha,exp}$, comme étant celle à partir de laquelle se forme la ferrite. Sertucha et al. [2010]; Lacaze et al. [2012] considèrent de plus la température minimum avant recalescence, $T_{p,exp}$ et la température T_{trans} pour laquelle la vitesse de refroidissement est maximale et la température $T_{p,exp}$, correspondant à un minimum. Les auteurs considèrent que la recalescence est associée à la croissance de la perlite qui se forme à partir de $T_{p,exp}$. Quand il n'y a pas de recalescence la température T_{trans} peut-être associée à la formation de perlite. Lacaze et al. [2012] précisent toutefois que cela est pertinent si la fonte contient une proportion significative de perlite mais peut ne pas être approprié pour des vitesses très lentes. Les trois températures $T_{\alpha,exp}$, $T_{p,exp}$, et T_{trans} sont illustrées à la figure 2.18(b).

La méthode de Savitzky-Golay qui sera utilisée dans cette thèse est une méthode de traitement numérique dont l'objectif est de lisser les données expérimentales ou de ses différentes dérivées à l'aide de polynômes [Rutan, 1989; Rinnan et al., 2009]. Une courbe expérimentale est représentée par un ensemble discret de points Mi de coordonnées (Xi, Yi=f(Xi)). Il est possible

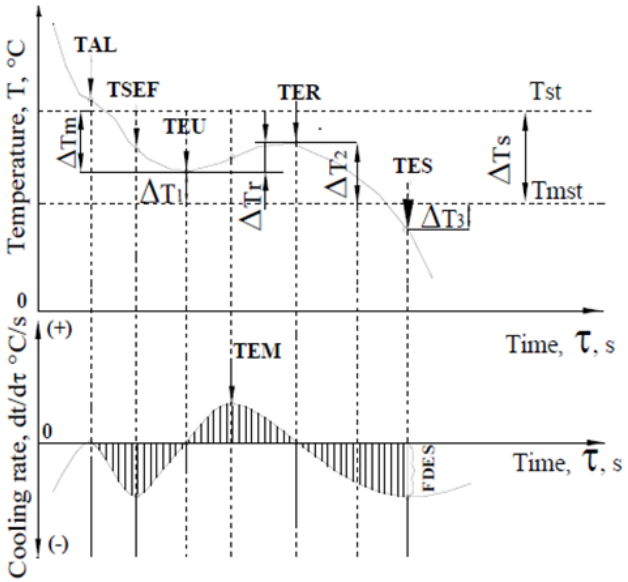


Figure 2.17 – *Obtention des températures caractéristiques à l'aide de la dérivée première pour une fonte hypoeutectique [Stan et al., 2018b].*

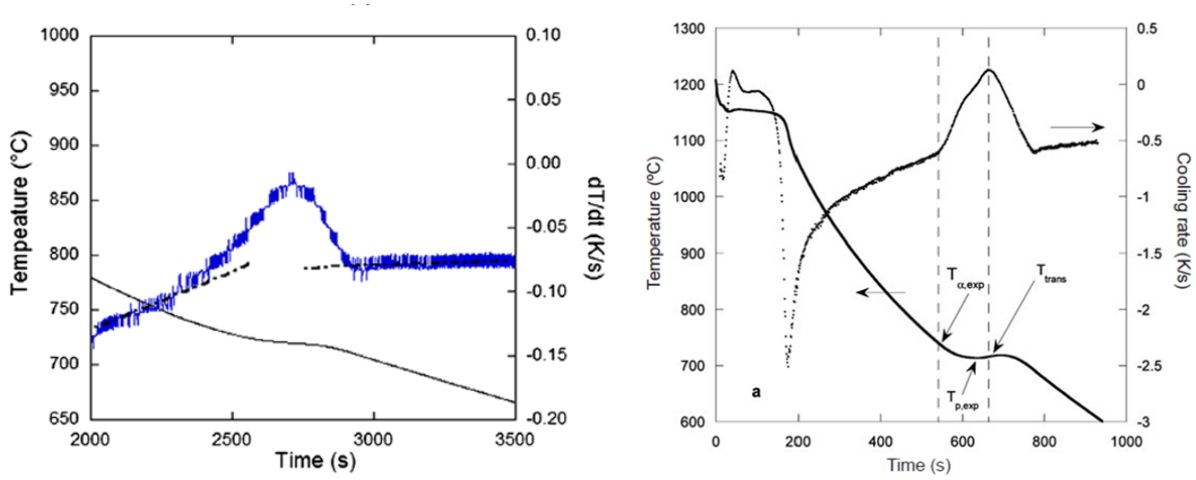


Figure 2.18 – *Méthode utilisée par Sertucha et al. [2010]; Lacaze et al. [2016] pour la détermination des températures eutectoïdes T_{start} (ou $T_{\alpha,exp}$), T_{trans} et T_{end} et éventuellement $T_{p,exp}$. Les températures T_{start} (nommée $T_{\alpha,exp}$ sur la figure 2.18(b)) et T_{end} correspondent aux températures où la courbe de vitesse respectivement s'éloigne et revient sur la courbe de base (telle qu'illustrée à la figure 2.18(a)).*

de calculer les dérivées numériques première et seconde en chacun des points. Comme ces calculs numériques peuvent induire des variations notoires, il est nécessaire de lisser la courbe de dérivée obtenue. Pour ce faire, il est possible d'utiliser la méthode classique de la moyenne glissante mais celle-ci peut supprimer ces variations notoires et diminuer l'amplitude des extremums des courbes.

La méthode de Savitzky-Golay est une alternative à celle de la moyenne glissante pour

calculer numériquement la dérivée d'un vecteur avec une étape de lissage. Afin de calculer la dérivée en un point Mi, les étapes suivantes sont effectuées :

— On considère 2M+1 points parmi les N centrés autour du point Mi

— Après avoir fixé un degré d < M, on cherche un polynôme de degré d et de coefficient a_k minimisant l'erreur quadratique moyenne (équation 2.1) :

$$\epsilon_d = \sum_{n=n_0-M}^{n_0+M} (\sum_{k=0}^{d} a_k n^k - x(n))^2 \tag{2.1}$$

— Les valeurs du polynôme obtenu seront utilisées pour estimer ensuite les dérivées successives en chaque point Mi.

Il est donc nécessaire de fixer les paramètres M et d. Le paramètre d sera égal au degré de dérivation qui nous intéresse, et le paramètre M peut prendre des valeurs plus ou moins grandes selon que l'on souhaite plus ou moins lisser la courbe. Dans notre cas, nous utiliserons une valeur de d=2 ou 3 (2 correspondant à une dérivée première, 3 à une dérivée seconde) et on fera varier le paramètre M pour obtenir la courbe la plus exploitable. Afin de traiter les données mesurées, le logiciel R© a été utilisé dans ce travail. Il permettra de tracer les données d'analyse thermique mais aussi de calculer les dérivées des polynômes issus des données en utilisant la méthode de Savitzky-Golay.

Les différentes températures extraites des courbes d'analyse thermique à l'aide de la méthode de Stan et al. [2018b] s'appuyant sur le tracé de la dérivée première sont énumérées ci-dessous ; les valeurs que prennent la dérivée seconde ont été ajoutées :

— **Température du liquidus TL** pour laquelle **la valeur de dérivée seconde est nulle** ; la dérivée première atteignant un maximum,

— **Température de début de la transformation eutectique** T_{eut} pour laquelle la valeur de **la dérivée seconde est de nouveau nulle** ; la dérivée première atteignant un minimum,

— **Température eutectique basse Tmin** pour laquelle **la valeur de la dérivée première est nulle**,

— **Température eutectique haute Tmax** pour laquelle **la valeur de la dérivée première est nulle**,

— **Température du solidus TS** pour laquelle **la valeur de la dérivée seconde est nulle**,
-

— **Température de début transformation eutectoïde $\mathbf{T_{start}}$** pour laquelle on observe un **changement de pente de la dérivée première**,

— **Température à laquelle la vitesse de transformation est maximale $\mathbf{T_{trans}}$** pour laquelle **la dérivée seconde est nulle**, au moment où la dérivée première atteint un maximum.

— **Température de fin de transformation eutectoïde $\mathbf{T_{end}}$** pour laquelle **la dérivée première revient sur sa courbe de base**.

2.2.3 Dilatomètrie

Les essais de dilatomètrie permettent de mesurer non seulement le coefficient de dilatation d'un métal mais aussi les températures de transformation de phases à l'état solide qu'il est susceptible de subir. En effet, de par les différences de compacité des phases solides mises en jeu, les transformations induisent des variations de volume de l'échantillon testé. Dans cette thèse, ces essais permettront ainsi de mesurer les températures de transformation eutectoïde au chauffage et au refroidissement des différentes fontes GS élaborées.

Principe et description des essais

La dilatomètrie est un essai qui consiste à chauffer un échantillon de longueur initiale L0 et de mesurer l'augmentation de sa longueur ΔL en fonction de la température. En l'absence de transformation de phase, il est possible de définir alors un coefficient de dilatation thermique linéaire telle que l'équation 2.2.

$$\alpha = 1/L_0 * \Delta L/\Delta T \tag{2.2}$$

Quand une transformation de phase se produit à une certaine température, celle-ci engendre une variation de volume de l'échantillon qui induit alors un changement de pente sur la courbe enregistrée. De plus, d'autres phénomènes peuvent engendrer un gonflement des échantillons :

— **La graphitisation :** elle provient de la décomposition de la cémentite, qu'elle soit sous forme de carbures libres ou au sein de la perlite. Le carbone relâché va diffuser au sein de la matrice et se déposer sur les particules de graphite présentes, ce qui entraine un gonflement. Dans le cas de fontes entièrement perlitiques, cette graphitisation peut entrainer un gonflement volumique de 1%. La graphitisation peut se déclencher dès 550°C [Hervas, 2013]. Toutefois comme mentionné au chapitre 1, le chrome forme avec le fer et le carbone une cémentite alliée ; la perlite résultante est ainsi stabilisée [Gao et al., 2013].

— **Décomposition des carbures de molybdène :** ces derniers se décomposent à des températures dépassant 925°C [Black et al., 2002]. Toute comme pour la graphitisation, le carbone relâché issue de la décomposition des carbures se déposent sur les particules de graphite, ce qui entraine un gonflement.

— **Décohésion entre matrice et nodules :** il est possible également s'observer des phénomènes de décohésion entre matrice et nodules de fontes ferritiques avant la transformation eutectoïde [Schissler et al., 1993].

La figure 2.19 illustre une courbe type de dilatomètrie d'une fonte GS. Cinq températures caractéristiques sont en général considérées [Quintero, 1983; Chavez, 2011] :

— **TG (T1h) :** premier changement lors de la montée en température avec accentuation de la pente positive, elle correspond à la température de graphitisation (décomposition totale ou partielle de la cémentite de la perlite en graphite)

— $\mathbf{T^c_{start}}$ **(T2h) :** second changement lors de la montée en température avec passage d'une pente positive à une pente négative, elle correspond à la température de début de transformation de la ferrite et de la perlite restante si la graphitisation n'est pas totale en austénite+ graphite,

— $\mathbf{T^c_{end}}$ **(T3h) :** dernier changement lors de la montée en température avec passage d'une pente négative à une pente positive, elle correspond à la température de fin de transformation de la ferrite en austénite et au début de la phase de dilatation de l'austénite et du graphite

— $\mathbf{T^r_{start}}$ **(T3c) :** second changement pendant le refroidissement avec passage d'une pente négative à une pente positive correspondant à la transformation eutectoïde de l'austénite en ferrite + graphite, ferrite + perlite ou perlite en fonction de la vitesse de refroidissement.

— $\mathbf{T^r_{end}}$ **(T2c) :** dernier changement lors du refroidissement avec passage d'une pente négative à une pente positive correspondant à la température de fin de la transformation eutectoïde de l'austénite.

A noter que les auteurs considèrent également la température T4c qui peut aussi être associée au début de la transformation de l'austénite en ferrite. Toutefois, cette température n'est pas toujours détectable sur les courbes de dilatomètrie.

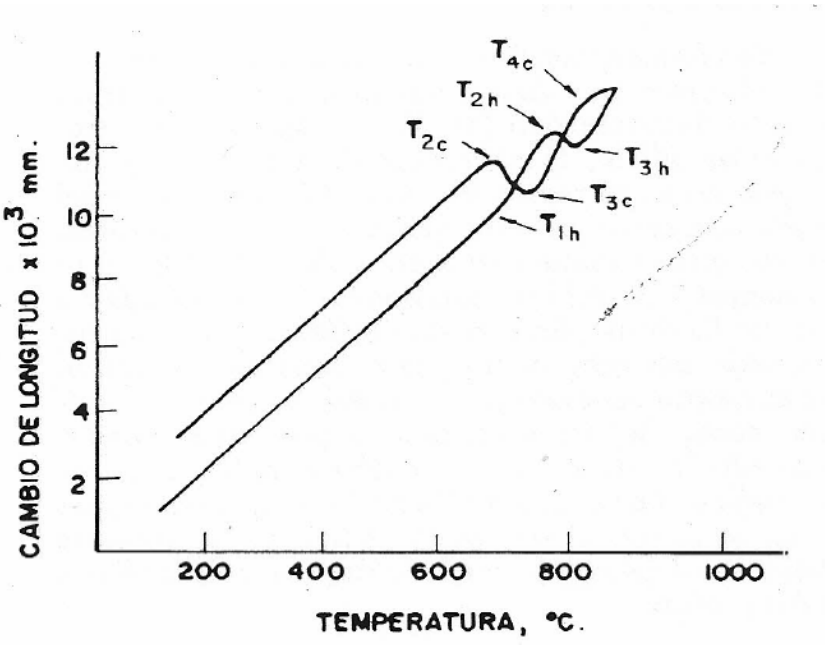


Figure 2.19 – *Courbe type de dilatomètrie d'une fonte GS [Quintero, 1983]*

Paramètres expérimentaux et traitement des données

Les essais ont été effectués avec un dilatomètre NETZCH DIL 402. Le dispositif expérimental est illustré à la figure 2.20. Les dimensions des échantillons sont 5x5x20mm. A noter que les essais sont réalisés sous argon pour éviter l'oxydation des échantillons. Les vitesses de chauffe/refroidissement utilisées sont les suivantes :

— Au chauffage : 1°C/min

— Au refroidissement : 0.5°C/min

Pour obtenir le coefficient de dilatation linéaire, noté α(T), de la fonte testée, il faut considérer la déformation du dispositif expérimental, qui est en alumine, en plus de la déformation du matériau testé. Il est possible via le logiciel de l'appareil de directement ajouter la déformation du support en alumine à celle mesuré sur notre échantillon. De cette façon, en calculant le coefficient directeur de la courbe sur la plage de températures qui nous intéresse (ici de 100 à 700°C) et en le divisant par la longueur initiale de l'échantillon, on obtient le coefficient de dilatation de la fonte.

Pour obtenir les températures de début et fin de transformation eutectoïde au chauffage et au refroidissement, la méthode Savitzky-Golay a été utilisée afin de tracer la dérivée qui nous permettra d'obtenir les températures caractéristiques (voir figure 2.21). La température TG correspond à une variation de pente positive facilement détectable sur la courbe dérivée tout comme les températures T^c_{start} , T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end} pour lesquelles la valeur de la dérivée première s'annule.

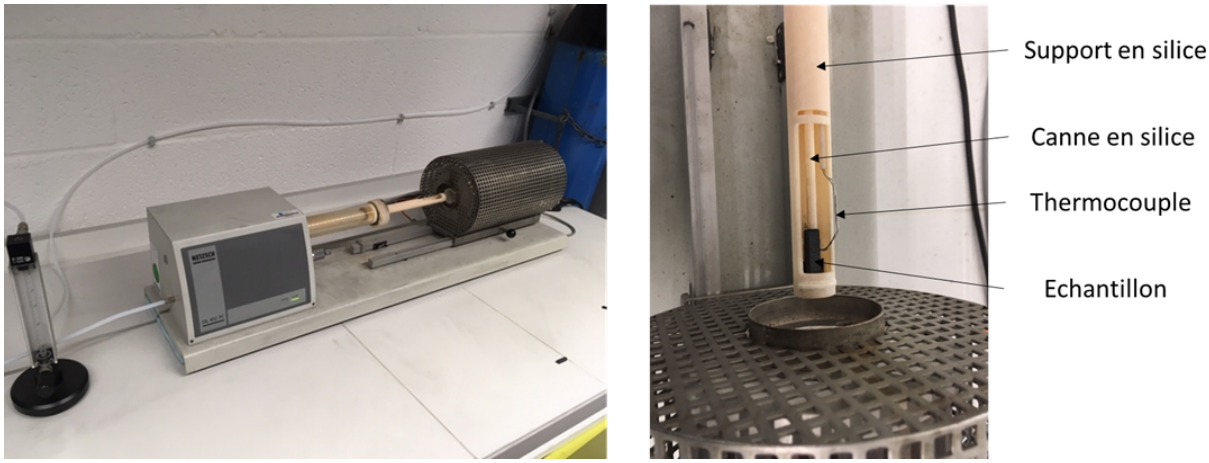


Figure 2.20 – *Dilatomètre – dispositif expérimental*

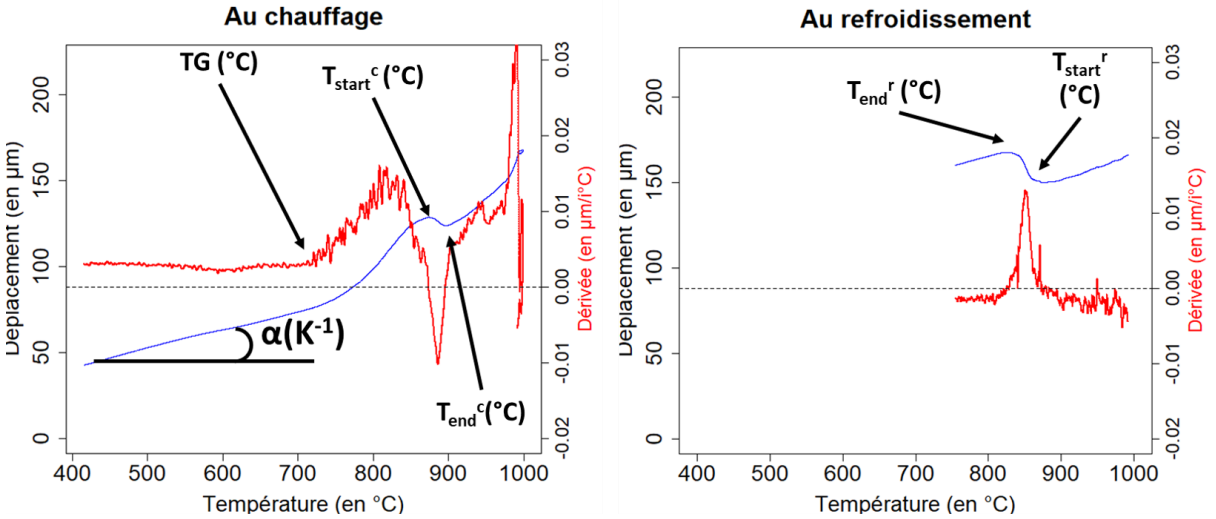


Figure 2.21 – *Méthode utilisée pour la détermination des températures caractéristiques (TG, T^c_{start} , T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end})*

2.2.4 Essais Laser Flash Analysis (LFA)

Les essais LFA ont pour objectif d'évaluer l'évolution de la conductivité thermique k(T) et la capacité calorifique Cp(T) en fonction de la température de la fonte GS de référence mais aussi du sable pour simuler ensuite le refroidissement et les courbes d'analyse thermique en différents points dans les Y-blocks. Ces essais seront effectués sur deux échantillons de fonte GS de référence SiMoCrNi et deux échantillons de sable ALPHASET.

Description du principe des essais LFA

La figure 2.22 présente le schéma du dispositif expérimental. Le principe de l'essai est d'envoyer un rayonnement infrarouge au moyen d'un faisceau laser sur la surface d'un échantillon de faible épaisseur placé dans un four. L'énergie du faisceau augmente la température de la surface de l'échantillon testé et la chaleur diffuse alors en volume dans celui-ci en direction de la surface opposée. L'arrivée d'un flux de chaleur sur cette surface opposée induit une élévation de sa température ΔT par rapport à la température de consigne T du four.

Pendant ces essais, l'élévation de la température ΔT(t) de la surface opposée est enregistrée en fonction du temps comme illustré dans la figure 2.23. La courbe d'élévation de température ΔT(t) peut être modélisée par l'équation 2.3 :

$$\Delta T* = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp(-\frac{(n^2\pi^2 a(T)t)}{d^2}) \tag{2.3}$$

Avec ΔT l'augmentation de température, $\Delta Tmax$ l'élévation de température maximale atteinte, a(T) la diffusivité thermique à la température T imposée par le four, t le temps et d l'épaisseur de l'échantillon.

En appliquant l'équation précédente au temps moitié, $t_{0.5}$ la valeur de temps à la mi-hauteur du signal, il vient l'équation 2.4 :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} = 0.5 \rightarrow a(T) = 0,1388 * \frac{d^2}{t_{0.5}} \tag{2.4}$$

Avec ΔT l'augmentation de température, ΔT_{max} l'élévation de température maximale atteinte, a(T) la diffusivité thermique à la température T imposée par le four, $t_{0.5}$ le temps moitié et d l'épaisseur de l'échantillon.

Ainsi, l'équation 2.4 permet d'évaluer la diffusivité thermique a(T) à la température T, la consigne du four, d'un échantillon d'épaisseur connue d en mesurant le temps moitié $t_{0.5}$ obtenu à cette température

La capacité calorifique de l'échantillon est obtenue en réitérant l'essai LFA dans les mêmes conditions expérimentales mais avec cette fois un échantillon de référence. En connaissance des valeurs des propriétés de l'échantillon de référence, on peut alors déduire la capacité calorifique de l'échantillon à caractériser en utilisant la formule suivante 2.5 :

$$C_p^{\text{Sample}}(T) = \frac{\Delta T_{\infty}^{\text{Ref.}}}{\Delta T_{\infty}^{\text{Sample}}} * \frac{Q^{\text{Sample}}}{Q^{\text{Ref.}}} * \frac{V^{\text{Sample}}}{V^{\text{Ref.}}} * \frac{\rho^{\text{Ref.}} * d^{\text{Ref.}}}{\rho^{\text{Sample}} * d^{\text{Sample}}} * \frac{d_{\text{orifice}}^{2,\text{Sample}}}{d_{\text{orifice}}^{2,\text{Ref.}}} * C_p^{\text{Ref.}}(T) \tag{2.5}$$

Avec ${C_p}^{Sample}(T)$ et ${C_p}^{Ref}$ (T) les capacités calorifiques de l'échantillon et de la référence mesurées à la température T imposée, $\Delta {T_{\infty}}^{Ref.}$ et $\Delta {T_{\infty}}^{(Sample.)}$ les élévations de températures maximales de la référence et de l'échantillon par rapport à cette température, $Q^{Ref.}$ et Q^{Sample} les chaleurs émises sur l'échantillon et la référence (toutes deux obtenues en procédant à l'intégrale du signal pulsé par le laser), $V^{Ref.}$ et V^{Sample} les volumes de l'échantillon et de la référence, ρ^{Ref} et ρ^{Sample} les masses volumiques de la référence et de l'échantillon, d^{Ref} et d^{sample} les épaisseurs de la référence et de l'échantillon, ${d_{Orifice}}^{(2,Sample)}$ et ${d_{Orifice}}^{(2,réf)}$ la surface que frappe le laser de l'échantillon et de la référence.

L'évolution de la masse volumique en fonction de la température est obtenue à l'aide de l'équation 2.6 :

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{(1 + \frac{\Delta L}{L_0}(T))^3} \tag{2.6}$$

Avec $\rho(T)$ la masse volumique à la température T imposée, ρ_0 la masse volumique initiale à température ambiante, $\Delta L/L_0$ le coefficient de dilatation thermique de l'échantillon à la température T.

Enfin, après avoir déterminé a(T), Cp(T) et ρ(T), la conductivité thermique k(T) à une température T peut être calculée à l'aide de l'équation 2.7 :

$$k(T) = a(T) * \rho(T) * C_p(T) \tag{2.7}$$

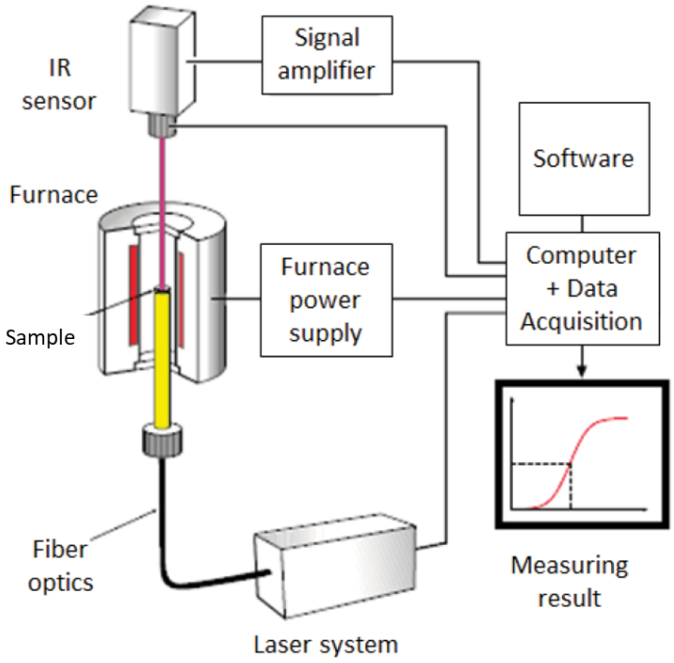


Figure 2.22 – *Schéma du dispositif expérimental pour les essais LFA.*

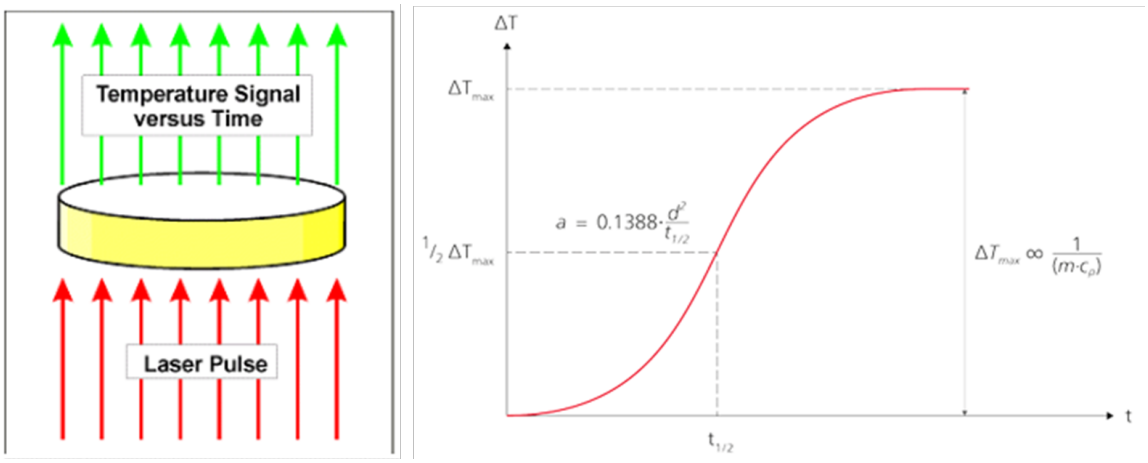


Figure 2.23 – *Courbe de la température en fonction du temps obtenue avec la méthode LFA.*

Conditions d'essais

Pour déterminer les évolutions de la capacité calorifique et la conductivité thermique en fonction de la température, des mesures ont été effectuées tous les 100˚C jusqu'à 1000˚C sur des échantillons de dimensions 5x5x3mm. Les essais ont été effectués sur 3 échantillons de fonte GS de référence SiMoCrNi et 2 échantillons de sable ALPHASET. Pour chaque température, 3 mesures ont été effectuées. Dans le cas du 3ème échantillon de fonte GS, des mesures supplémentaires à des températures intermédiaires entre 700˚C et 1000˚C ont été réalisées. La valeur de la masse volumique à température ambiante a été obtenue à l'aide de plusieurs pesées. Les valeurs

obtenues pour la fonte et le sable ALPHASET sont respectivement de $\rho_0{}^{\text{fonte}} = 6{,}72\text{kg.cm}^{-3}$ et $\rho_0{}^{\text{sableA7}} = 1{,}69\text{kg.cm}^{-3}$. Dans le cas du sable, la masse volumique a été considérée comme constante en fonction de la température. A noter qu'en réalité, la mise en chauffe conduit à une évaporation de la résine (appelée communément la perte au feu du sable). Toutefois, le maintien à 900°C pendant 45min d'échantillon de sable ALPHASET conduit à une perte de masse inférieure à seulement 1% (source : PTP INDUSTRY). Pour la fonte, en combinant les résultats issus des pesées et ceux issus des essais de dilatomètrie, il a été possible de calculer la masse volumique en fonction de la température, de 0 à 1000°C, à l'aide de l'équation 2.6.

2.2.5 Simulations

Une fois les courbes expérimentales d'analyse thermique traitées, les résultats seront confrontés à ceux obtenus par simulation avec le logiciel Novaflow&Solid. Ce logiciel de simulation de remplissage et de solidification utilisé par PTP INDUSTRY permet en particulier de vérifier que le remplissage soit uniforme mais aussi qu'il n'y ait pas de défauts (porosités, retassures) au sein des pièces dus au retrait de solidification de la fonte. Les simulations permettent de plus d'obtenir les temps de remplissage, de solidification, les températures et les courbes de refroidissement en chaque point d'une pièce.

Système d'équations finales résolus par NF&S [Kumruoglu et Özer, 2008]

Le système d'équations résolu par méthode des volumes finis par le logiciel Novaflow&Solid est composé de :

— La loi de conservation des volumes (équations 2.8a et 2.8b) est telle que :

$$L(r,t) + S(r,t) + P(r,t) = 1 \tag{2.8a}$$

$$\frac{\partial L(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = 0 \tag{2.8b}$$

Avec L(r,t) la fraction volumique de liquide, S(r,t) la fraction volumique solide, P(r,t) la fraction volumique de vide, r la coordonnée spatiale, t le temps, $\rho_L(T)$ la masse volumique de la phase liquide et $\rho_S(T)$ celle de la phase solide.

— La loi de conservation de la masse totale de métal (équation 2.9) s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{\text{L}}(T) L}{\partial t} + \rho_S(T) * \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \tag{2.9}$$

De même, la loi de conservation de la masse des éléments chimiques constituant le métal (équation 2.10) s'exprime :

$$\frac{\partial C_L^i(T) * \rho_L(T) * L}{\partial t} + C_S^i(T) * \rho_S(T) * \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \tag{2.10}$$

Avec i=1, 2, . . . , n ; n étant le nombre total d'espèces chimiques.

— La loi de transfert de chaleur par conduction avec les sources de chaleur et transfert de chaleur par convection au sein du métal exprimée telle que l'équation 2.11 :

$$S*\rho_S(T)*C_\rho^s(T)*\frac{\partial T}{\partial t}+L*\rho_L(T)*C_\rho^L(T)*(\frac{\partial T}{\partial t}+V\nabla T)-q*\rho_S(T)*\frac{\partial S}{\partial t}=\mathrm{div}(k(T)\nabla T) \tag{2.11}$$

Avec C_p^L (T), $C_p^S(T)$ qui sont respectivement la capacité calorifique du liquide et celle du solide en fonction de la température, q la chaleur latente de cristallisation, k(T) la conductivité thermique en fonction de la température et V la vitesse de percolation du liquide.

La vitesse de percolation du liquide est proportionnelle au gradient de pression et à la pénétrabilité du métal. Elle est définie telle qu'exprimée dans l'équation 2.12 :

$$V=-P(S)\nabla p \tag{2.12}$$

Avec P(S) la pénétrabilité du liquide et p la pression. La pénétrabilité du liquide est fonction de la fraction de phase solide (égale à 0 lorsque la fraction solide dépasse une valeur critique entrée par l'utilisateur appelée "Critical Liquid Fraction" : CLF)

— La loi de transfert de chaleur par conduction au sein du moule (équation 2.13) :

$$\rho_M(T)*C_p^M(T)*\frac{\partial T}{\partial t}=\mathrm{div}(k_M(T)\nabla T) \tag{2.13}$$

Avec $\rho_M(T)$ la masse volumique du moule, $C_p^M(T)$ sa capacité calorifique et $k_M(T)$ sa conductivité thermique.

Ce sont ces équations qui forment le système d'équations résolu par Novaflow&Solid pour obtenir les valeurs de L(r,t), S(r,t), P(r,t) et T(r,t).

Bilan des sources de chaleur pendant la solidification et le refroidissement

Lors de la solidification et du refroidissement du métal, plusieurs sources de chaleur sont considérées :

— La chaleur stockée dans le liquide Q_0 (en J) entre la température initiale T_0 de coulée et la température du solidus T_S (équation 2.14) :

$$Q_0=m*C_p^L(T)*(T_0-T_S) \tag{2.14}$$

Avec m la masse du métal, C_p^L (T) la capacité calorifique du liquide, T_0 la température de coulée (température initiale) et T_S la température du solidus.

— La chaleur latente Q_1 (en J) due à la transformation du liquide en phase solide primaire entre la température du liquidus T_L et la température du solidus T_S (équation 2.15) :

$$Q_1\equiv m_1*Q_S \tag{2.15}$$

Avec m_1 la masse de phase solide primaire qui s'est solidifiée et Q_S la chaleur latente massique de cristallisation de la phase solide primaire.

— La chaleur latente Q_2 (en J) due à la transformation de la solidification eutectique du liquide (équation 2.16) :

$$Q_2 \equiv m_{eut} * Q_{eut} \tag{2.16}$$

Avec m_{eut} la masse de constituant eutectique formé et Q_{eut} la chaleur latente massique de cristallisation du constituant eutectique.

— La chaleur stockée Q_3 (en J) dans le solide entre la température du solidus TS de coulée et la température ambiante Ta (équation 2.17) :

$$Q_3 = m * C_p^S(T) * (T_S - T_a) \tag{2.17}$$

Avec m la masse du métal, $C_p^S(T)$ la capacité calorifique du solide, T_S la température du solidus et T_a la température de l'air ambiant.

A noter que le logiciel ne prend pas en compte la chaleur générée au moment de la transformation eutectoïde. Il est toutefois possible d'incorporer des bases de données expérimentales ou issues d'autres logiciel afin d'en faire état.

La solidification et le refroidissement du métal sont conditionnées par l'extraction des quantités de chaleur de ces différentes sources par conduction à travers le moule et par convection et radiation au contact de l'air. Dans les moules fabriqués pour cette thèse, le contact avec l'air se fait au niveau des évents et de la descente de coulée dont les surfaces sont de taille réduite par rapport à la surface de contact entre le métal et le moule. L'extraction par convection et par radiation sera négligée ; seule la chaleur extraite par conduction à travers le moule sera ainsi considérée. Le flux de chaleur à l'interface moule/métal, J_1, peut s'exprimer à l'aide de l'équation 2.18 :

$$J_1 \equiv \frac{A * k_M * (T_m - T_{0M})}{d_{\text{Heat Layer}}(t)} \tag{2.18}$$

Avec A la surface d'échange moule/métal, T_m la température du métal, T_{0M} la température initiale du moule et $d_{Heat\ Layer}(t)$ l'épaisseur de moule chauffée en fonction du temps t.

Si l'épaisseur de la zone du moule chauffée est inférieure à l'épaisseur du moule (ce qui est le cas dans cette étude), on peut exprimer l'épaisseur de moule chauffé en fonction du temps et de la diffusivité thermique du moule à l'aide de l'équation 2.19 [NOVACAST®, 2020] :

$$d_{\text{Heat Layer}}(t) = 2 * \sqrt{\frac{k_M * t}{\rho_M * C_p^M}} = 2 * \sqrt{a_M * t} \tag{2.19}$$

Avec a_M la diffusivité thermique du moule.

Enfin, pour connaitre l'influence des différents paramètres sur le temps de solidification, t_S, on peut faire l'approximation reportée à l'équation 2.20 [NOVACAST®, 2020] :

$$\mathrm{t}_S = \frac{Q_0 + Q_1 + Q_2}{J_1} \tag{2.20}$$

Il apparait donc que :

— **Si Cp, $\mathbf{k_M}$ et ρ_M du sable augmente, le temps de solidification diminue,**

— **Si Cp, $\mathbf{Q_{eut}}$ ou $\mathbf{Q_S}$ du métal augmente, le temps de solidification augmente.**

Paramètres d'entrée et démarche utilisés

Il existe un très grand nombre de paramètres d'entrées intrinsèques et extrinsèques dans le logiciel Novaflow&Solid, dont les plus importants sont :

- Pour les paramètres intrinsèques :
  - Conductivité thermique du métal, k(T), et du moule, k_M(T), en fonction de la température
  - Capacité calorifique du métal en fonction de la température, C_p(T)
  - masse volumique du métal en fonction de la température ρ(T)
  - Fraction liquide, L(r,t), en fonction de la température
  - Température du liquidus T_L
  - Température eutectique stable T_{eut}
  - Chaleur latente de formation de phase primaire Q_S
  - Chaleur latente de formation de l'eutectique Q_{eut}
  - Composition chimique du métal
  - Fractions liquide critiques [2] (valeurs par défaut CLFup =70% / CLFdown=30%)
  - Viscosité du métal en fonction de la température ; elle est considérée constante au sein de la phase solide.
- Pour les paramètres extrinsèques :
  - La température de coulée T_0 = 1400°C
  - La température du moule T_{0M}=20°C
  - La température de l'air ambiant T_{0Air}=20°C
  - Le diamètre du jet de coulée d
  - La taille du maillage utilisé pour les simulations. Cette valeur est choisie de sorte à dénombrer au moins 100 000 mailles pour tout le volume formé par la fonte selon la préconisation de la documentation de Novaflow&Solid. A noter que le maillage est régulier au sein de l'espace et évolutif.
  - L'épaisseur de couche réfractaire appliquée sur le moule e fixée à 0,2 mm pour notre procédé.
  - Dimensions du moule

Novaflow&Solid proposent des valeurs pour les propriétés thermophysiques d'un large panel d'alliages métalliques et de sables de fonderie. De plus, il est possible de paramétrer soi-même ces propriétés thermophysiques intrinsèques. Nous utiliserons dans ce travail deux manières de paramétrer les propriétés thermophysiques intrinsèques de l'alliage métallique dans le logiciel Novaflow&Solid en utilisant le module de calculs « by-phases » ou le module « by mushy-zone ».

2. Fraction de liquide critique : CLFup est la fraction liquide à partir de laquelle le liquide a des difficultés pour s'écouler et CLFdown la fraction à partir de laquelle il ne peut plus s'écouler d'une partie à l'autre du moule, ce qui engendre une "poche" de métal liquide qui ne peut plus être alimentée et va mener à une retassure. Ces paramètres influent donc sur les porosités observées.

Avec le module de calculs « by-phases », les propriétés thermophysiques du matériau sont calculées pour chaque constituant (austénite, liquide, eutectique, cémentite) à partir de la composition chimique de l'alliage métallique saisie par l'utilisateur. Le logiciel établit alors un diagramme de phase Fe-C modifié. La base de données des diagrammes de phases et des valeurs des propriétés thermophysiques de Novaflow&Solid proviennent à la fois de données mesurées par NOVACAST [3] et de données issues de la littérature scientifique. En utilisant ce module, il n'est pas possible de modifier les températures caractéristiques de l'alliage (température du liquidus, de l'eutectique bas et du solidus). Il est tout de même possible de changer les valeurs de chaleur latente de formation de l'austénite, la cémentite et le graphite ; les trois prenant par défaut les valeurs 130kJ.kg^{-1}, 330kJ.kg^{-1} et 5900kJ.kg^{-1}. La courbe de fraction liquide est déterminée à l'aide des équations de Scheil modifiées qui font le lien entre la fraction liquide et les teneurs massiques en éléments des phases liquide et solide. Les teneurs massiques en éléments de ces deux phases dépendant de la température, cela permet d'obtenir une courbe de fraction liquide en fonction de la température.

Avec le module de calculs « by mushy-zone “, les valeurs des propriétés thermophysiques sont obtenues après avoir saisi la composition chimique et les valeurs des températures caractéristiques de solidification issues d'une courbe d'analyse thermique (température du liquidus, température de l'eutectique bas, température du solidus) ainsi que les chaleurs latentes massiques de formation de phase primaire Q_S et de constituant eutectique Q_{eut}. Les valeurs par défaut de Q_{eut} et Q_S sont respectivement de 160 kJ.kg^{-1} et de 240 kJ.kg^{-1}. Il est possible ensuite de remplacer les valeurs des propriétés (conductivité thermique, capacité calorifique, etc.) par des valeurs obtenues expérimentalement [4]. La courbe de fraction liquide est tracée à partir des données d'analyse thermique indiquées (températures caractéristiques, chaleurs latentes).

A noter que pour le sable Alphaset, il n'y a bien sûr pas de module « by-phases » et « mushy-zone ». Des données sont existantes par défaut au sein du logiciel et il est possible de modifier ou d'ajouter des valeurs pour les trois propriétés thermophysiques suivantes : masse volumique, conductivité thermique et capacité calorifique.

La figure 2.24(a) illustre certains paramètres extrinsèques d'entrée choisis pour nos simulations sachant que le diamètre de jet de coulée est de 25mm et la taille de maille choisie de 3,45mm. Pour ces simulations, des thermocouples virtuels ont été placés dans les Y-blocks de tailles I et IV comme illustré dans la figure 2.24(b). Pour chaque Y-block, ces thermocouples virtuels sont placés dans des positions identiques à celles des thermocouples insérés dans les moules instrumentés (en bas en peau, à mi-hauteur au centre et en haut au quart de la largeur de la partie utile). Ainsi, il sera possible de confronter les courbes d'analyse thermique simulées à celles mesurées expérimentalement par les thermocouples pendant les coulées K, L et M de la fonte GS de référence SiMoCrNi. On comparera notamment les valeurs obtenues pour les temps de solidification et les vitesses à 900°C avant la transformation eutectoïde. Plusieurs simulations

3. Entreprise commercialisant le logiciel Novaflow&Solid.

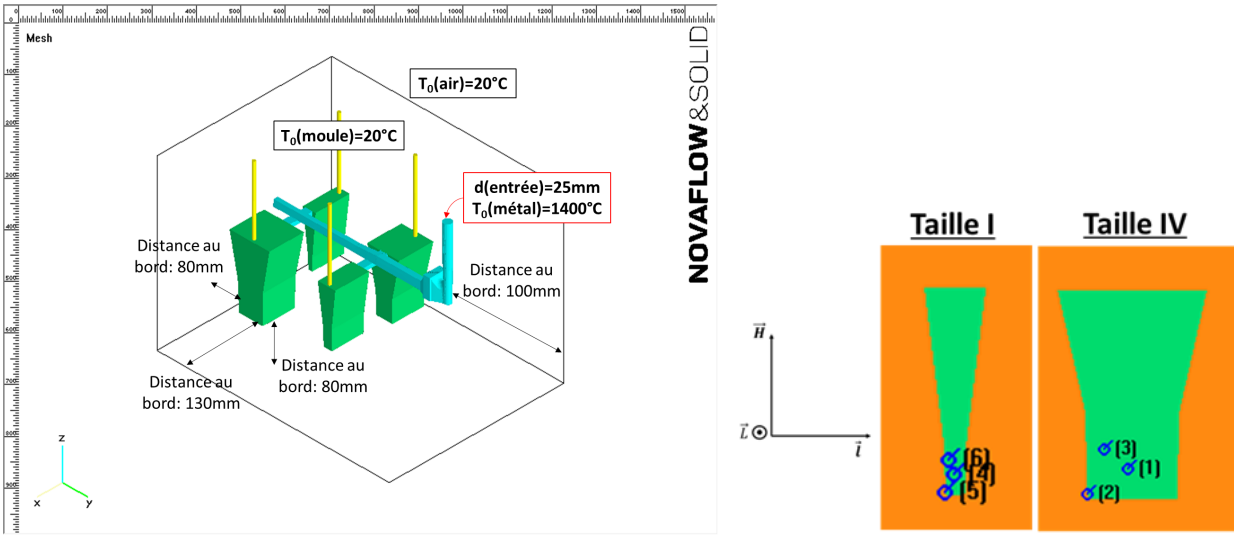
4. A noter qu'il est possible avec Novaflow&Solid de calibrer la courbe de masse volumique en fonction de la température en entrant plusieurs paramètres dont les pourcentages d'austénite primaire, de graphite formé aux différentes étapes de la solidification (avant, au début et à la fin de solidification eutectique). Il est possible d'obtenir ces valeurs directement depuis le système d'analyse thermique ATAS (tout comme les valeurs de CLF) proposé par NOVACAST ou de les entrer manuellement. Cela dit, aucun de ces paramètres n'a été modulé dans cette étude.

avec différents paramétrages seront ainsi effectuées :

(1) En premier lieu, des simulations seront effectuées en utilisant le module de calcul « by-phases » et en conservant les paramètres extrinsèques proposés par défaut dans Novaflow&Solid.

(2) Dans un second temps, une série de simulations sera effectuée en intégrant uniquement les mesures expérimentales des essais LFA pour le sable. A noter que pour les températures supérieures à 1000˚C, soit on considérera que les propriétés thermophysiques du sable sont constantes, soit on extrapolera les valeurs mesurées pour les températures dépassant 1000˚C.

(3) Enfin, une dernière série de simulations intégrera les mesures expérimentales LFA de la fonte en plus de celles du sable. Les températures caractéristiques obtenues par analyse thermique seront aussi intégrées au module « mushy-zone ». Cela permettra de générer une courbe de masse volumique du métal en fonction de la température et les propriétés thermophysiques de la fonte pour les températures dépassant 1000˚C.



(a) (b)

Figure 2.24 – *(a) Paramètres extrinsèques d'entrée utilisés pour la simulation. (b) Positionnement des thermocouples virtuels dans le plan médian de normale L des Y-blocks de tailles I et IV.*

2.3 Étude de l'influence des éléments d'alliage Si, Mo, Cr en lien avec la vitesse de refroidissement

2.3.1 Plan d'expériences

Afin d'étudier l'influence de la composition chimique, le plan d'expériences présenté à la figure 2.25 a été mis en place. Les fontes issues des coulées Q, T, S, R, pour lesquelles les teneurs en silicium seront les moins élevées seront nommées les fontes "BSi" ; les fontes O, U, P, V dont les teneurs en silicium seront les plus élevées seront nommées les fontes "HSi". Le tableau 2.6 montre

les compositions chimiques obtenues pour les différentes fontes coulées. A noter que les teneurs en silicium des fontes issues des coulées Q et R sont relativement élevées en comparaison avec celles des autres fontes nommées "BSi". De manière similaire, la teneur en silicium de la fonte issue de la coulée O est relativement faible en comparaison avec celles des autres fontes nommées "HSi". La teneur en chrome de la fonte issue de la coulée V est plus élevée en comparaison avec celles des autres fontes contenant du chrome. La teneur en molybdène, lorsqu'elle est élevée, est relativement stable. Il convient aussi de mentionner que la teneur en carbone est plus faible au sein de la fonte SiMo BSi, qui par conséquent est une fonte légèrement hypoeutectique.

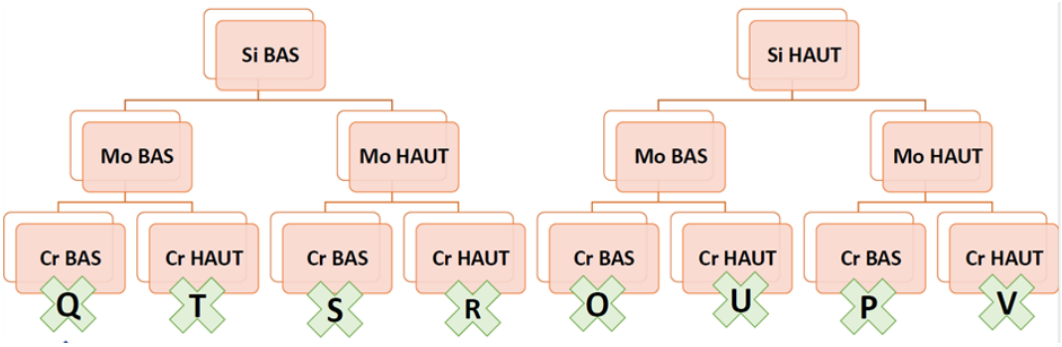


Figure 2.25 – *Plan d'expériences retenu et compositions chimiques visées.*

COULEE	NUANCE	%C	%Si	Céq(%)	%Mn	%Cr	%Mo	%Mg
Q	SSFDI BSi	2,99	4,35	**4,44**	0,13	0,025	0,029	0,046
T	SiCr BSi	3,04	4,04	**4,39**	0,13	0,662	0,021	0,041
S	SiMo BSi	2,62	4,08	**3,98**	0,14	0,026	0,611	0,038
R	SiMoCr BSi	2,94	4,26	**4,36**	0,14	0,659	0,578	0,034
O	SSFDI HSi	3,07	4,62	**4,61**	0,15	0,062	0,041	0,045
U	SiCr HSi	3,04	4,79	**4,64**	0,12	0,685	0,019	0,04
P	SiMo HSi	2,92	4,8	**4,52**	0,11	0,033	0,573	0,047
V	SiMoCr HSi	3,06	4,86	**4,68**	0,13	0,869	0,585	0,046

Tableau 2.6 – *Compositions chimiques obtenues pour les différentes fontes*

2.3.2 Effets sur les propriétés mécaniques

De la même manière que pour les coulées J à L, quatre Y-blocks de quatre tailles différentes ont été élaborés pour chacune des fontes O à V. A l'exception de celles prélevées au sein des Y-blocks de taille I, les éprouvettes des essais mécaniques ou de dilatomètrie sont prélevées de la même manière que pour les coulées J, K et L. Pour les Y-blocks de taille I, une éprouvette de traction est prélevée en bas (à la place de l'éprouvette de résilience initialement prélevée en bas des coulées J, K et L), une éprouvette de résilience et une éprouvette de dilatomètrie sont prélevées en haut. L'usinage des éprouvettes et les essais mécaniques de traction et de résilience ont été de nouveau sous-traités à l'entreprise AUEM et effectués selon la norme NF EN ISO 1563. Les essais de dureté ont été effectués au LaMcube de la même manière que pour les coulées J, K et L.

Pour analyser l'effet de la composition chimique et de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques, il a été établi un plan d'expériences avec 4 facteurs : 3 à 2 niveaux (%Si, %Mo, %Cr) et un à 4 niveaux (taille de Y-block). Ce plan d'expérience sera analysé à l'aide du logiciel MINITAB. Les moyennes des résistances mécaniques, de dureté et d'allongement à la rupture seront ainsi calculées puis tracées afin d'apprécier visuellement les effets des différents facteurs. Pour chaque facteur plusieurs ANOVA seront réalisées selon la même méthode que pour les coulées D, J, K et L afin de confirmer la significativité statistique ou non de leurs effets. Les p-valeurs des différents tests statistiques seront aussi estimées.

2.3.3 Effets sur la microstructure

Les positions des micrographies sont les mêmes que pour les coulées J, K et L pour les tailles II, III et IV de Y-block (voir figures 2.9 à 2.11). Les chutes issues de chaque Y-block de taille I diffèrent des coulées J, K et L, étant donné qu'on prélève cette fois une éprouvette de traction, mais les surfaces où sont observées les micrographies sont similaires. La figure 2.26 présente les positions des surfaces de micrographies au sein des Y-block de taille I des coulées O à V. Les micrographies et l'analyse des microstructures ont été effectuées au microscope optique de la même façon que pour les coulées J, K et L. Les effets des différents éléments d'alliage et de la vitesse de refroidissement sur les proportions des constituants et les caractéristiques du graphite ont été mis en évidence en s'appuyant sur des analyses statistiques (ANOVA).

Il a été effectué en plus des observations et des analyses chimiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une sonde EDS. Ces observations et analyses permettent d'identifier les carbures en présence et d'apprécier les phénomènes de ségrégation des éléments d'addition au sein de la ferrite et de la perlite. Le microscope électronique à balayage utilisé était le S-3600N de la marque HITACHI.

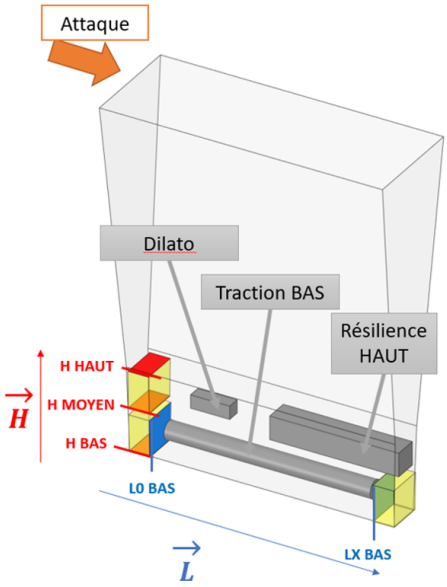


Figure 2.26 – *Surfaces analysées pour les Y-block de taille I des coulées O à V*

2.3.4 Influence des éléments d'alliage sur les températures de transformation eutectoïde

Les essais de dilatomètrie ont été effectués dans les mêmes conditions que celles des coulées J, K et L à l'exception du fait que les éprouvettes de dilatomètrie étaient légèrement moins longues. Les dimensions des éprouvettes des coulées O à V étaient de 5x5x15mm. La méthode de détermination des températures TG, T^c_{start} , T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end} était aussi la même que celle employée pour les coulées J, K et L.

2.3.5 Effet du temps de solidification, de la vitesse de refroidissement et des éléments d'alliage - Régression

A l'aide des résultats de simulation obtenus, il sera possible de connaitre les temps de solidification et les vitesses de refroidissement en fin de solidification mesurés au centre des différents sites de micrographies. Ainsi il sera possible de décrire les caractéristiques du graphite en fonction du temps de solidification et de la vitesse instantanée. Il sera possible de mettre en parallèle les résultats des chapitres 3 et 4. Plusieurs modèles permettant de décrire les caractéristiques du graphite en fonction du temps de solidification seront ainsi proposés à l'aide de régression linéaire, de type puissance ou de type sigmoïde.

Il sera effectué de plus plusieurs régressions multiples à l'aide du logiciel MINITAB pour confirmer les effets des éléments d'alliage observés lors de l'analyse statistique.

2.4 Bilan

L'analyse de la variabilité des propriétés mécaniques et des caractéristiques microstructurales effectuée sur la fonte de référence SiMoCrNi au chapitre 3 permettra de valider les méthodes de caractérisation microstructurale et mécanique employées. De plus, cela permettra d'étudier la variabilité existante au sein d'une même coulée (coulée D) ou entre différentes coulées (coulées J, K et L). En rappel, les travaux de Grenier et Labrecque [2011], évoqués au chapitre 1, ont mis en évidence que la densité de nodules variait fortement entre le bord et le centre d'éprouvettes de forte épaisseur. Le choix des positions de prélèvement des éprouvettes permettra d'étudier la variabilité des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques au sein d'un même Y-block. Les différentes tailles de Y-blocks de plus permettront une première analyse de l'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques et microstructurales de la fonte de référence SiMoCrNi.

Les transformations de phases se produisant pendant la solidification et le refroidissement de la fonte de référence SiMoCrNi seront étudiées au chapitre 4. A l'aide des techniques expérimentales d'analyse thermique et de dilatomètrie, les températures caractéristiques de solidification (TL, TEU, Tmin, Tmax, TS) et de transformation eutectoïde (T_{start}, T_{trans}, T_{end}, TG, T^c_{start} , T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end}) seront ainsi mesurées. Les températures caractéristiques de solidification et de transformation eutectoïde mesurées pourront ainsi être comparées aux températures des diagrammes stable (TE GREY, $T_\alpha{}^0$, T_α) et métastable (TE WHITE, $T_p{}^0$, T_p) ; températures présentées au chapitre 1 [Gerval et Lacaze, 2000; Stan et al., 2018a]. L'analyse thermique permettra de plus de confronter les mesures expérimentales aux résultats de simulation du logiciel Novaflow&Solid. L'intégration des températures issues de l'analyse thermique et des mesures de conductivité thermique issues des essais LFA permettra d'optimiser la simulation.

Les méthodes statistiques employées dans le chapitre 4 permettront d'étudier l'influence des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques et les caractéristiques microstructurales en fonction de la vitesse de refroidissement de fontes GS à haute teneur en silicium dans le chapitre 5. Par ailleurs, les essais de dilatomètrie permettront de connaitre l'influence des éléments Si, Mo, Cr sur les températures de transformation eutectoïde. Les valeurs obtenues pour le temps de solidification et la vitesse en fin de solidification aux différents sites de micrographie seront estimées grâce à la simulation optimisée. Cela permettra à l'aide de régressions simple ou multiple de prédire le pourcentage de perlite, la densité de nodules, la nodularité et le pourcentage de graphite chunky en fonction de la composition chimique et/ou le temps de solidification.In fine, il sera possible de faire le lien entre les caractéristiques microstructurales, la vitesse de refroidissement et certaines des propriétés mécaniques (limite élastique $Rp_{0.2}$ et allongement à la rupture A%).

CHAPITRE 3

ANALYSE DE LA VARIABILITÉ DU PROCÉDÉ, DE LA MICROSTRUCTURE ET DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'UNE FONTE DE RÉFÉRENCE

Les objectifs de ce chapitre sont d'étudier la variabilité des propriétés mécaniques et des caractéristiques microstructurales : 1) au sein d'un même moule et à différentes positions au sein d'un Y-block et 2) entre différentes coulées et différentes tailles de Y-blocks.

Avant d'étudier les effets des éléments d'alliage et de la vitesse de refroidissement, il est nécessaire d'évaluer l'influence du procédé d'élaboration sur la variabilité des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques d'usage d'une fonte de référence GS de composition chimique fixée. La fonte choisie est une fonte GS SiMoCrNi à haute teneur en silicium. La variabilité est étudiée en coulant la fonte liquide au sein d'un même moule pour fabriquer des grappes d'Y-blocks soit de tailles identique soit de tailles différentes ; selon la méthodologie présentée au chapitre 2. En d'autres termes, la variabilité est étudiée entre des Y-blocks possédant soit un module de refroidissement identique soit des modules de refroidissement différents.

La variabilité de la microstructure et des propriétés mécaniques d'usage a été quantifiée en prélevant des échantillons au sein de 10 Y blocks de taille I d'une même coulée (coulée D) dans un premier temps ; puis dans un second temps au sein de 4 Y blocks de tailles I à IV de 3 coulées différentes (coulées J, K et L). La variabilité a ainsi été évaluée entre les Y-blocks d'un même moule, entre différentes coulées et à l'intérieur des Y-blocks. Les propriétés mécaniques évaluées sont la limite d'élasticité $Rp_{0.2}$, la résistance à la traction Rm, l'allongement à la rupture A%, la résilience K et la dureté Brinell HB. Les caractéristiques microstructurales évaluées par analyses d'images sont les pourcentages de constituants (ferrite, perlite et graphite) mais aussi la densité de nodules, la nodularité, le pourcentage de graphite chunky et le diamètre des nodules.

Sommaire

3.1 Étude de la variabilité pour la coulée D sur les 10 Y-blocks de taille I **81**
3.1.1 Variabilité des propriétés mécaniques 81
3.1.2 Variabilité des caractéristiques microstructurales 83
3.2 Étude de la variabilité pour les coulées J, K, L **93**
3.2.1 Variabilité des propriétés mécaniques 93
3.2.2 Variabilité des caractéristiques microstructurales dans les Y-blocks de taille I 95
3.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement 99
3.3 Bilan **112**

3.1 Étude de la variabilité pour la coulée D sur les 10 Y-blocks de taille I

3.1.1 Variabilité des propriétés mécaniques

Les résultats des essais mécaniques sont présentés dans la figure 3.1. Le tableau 3.1 présente les moyennes et écarts-types obtenus pour les propriétés de traction en fonction de la position du Y-block dans le moule par rapport à la descente de coulée le long du canal d'alimentation. Les valeurs des moyennes et écarts-types montrent que, si la limite d'élasticité $Rp_{0.2}$ ne dépend pas ou peu de la zone de prélèvement, les valeurs de résistance maximale à la traction Rm et d'allongement à la rupture A% sont supérieures quand les éprouvettes de traction sont prélevées en bas de la partie utile des Y blocks ; zone où les vitesses de refroidissement sont les plus élevées. Les valeurs d'allongement restent toutefois globalement faibles et traduisent le caractère fragile de cette fonte de référence ; ce que confirment les très faibles valeurs de résilience. D'un autre côté, les valeurs de dureté Brinell HB sont en parallèle élevées, et sensiblement équivalentes en haut comme en bas de la partie utile du Y-block. On notera tout de même que la moyenne de dureté est légèrement supérieure en haut du Y-block. Excepté pour l'allongement à la rupture dont la valeur est très faible pour notre fonte GS de référence très fragile, il est à noter que les valeurs d'écart-type relatif à la moyenne (obtenu en divisant les deux quantités et noté ETR dans la suite de cette thèse) sont très faibles pour les trois indicateurs de résistance mécanique (limite élastique, résistance maximale à la traction et dureté). La méthode d'estimation de ces trois indicateurs est donc particulièrement reproductible.

La figure 3.2 présente les résultats de l'analyse statistique de l'effet de la position sur les caractéristiques mécaniques : résistance maximale à la traction Rm, limite élastique $Rp_{0.2}$, allongement à la rupture A% et dureté HB. Aucune analyse n'a été effectuée sur la résilience toujours égale à 2J. ***A noter que ce sont des intervalles de confiance à 95% pour la moyenne, calculés selon les formules reportées à l'ANNEXE A.3, qui sont représentés sur cette figure tandis que ce sont les valeurs des écart types qui sont indiquées dans le tableau 3.1. Il en sera de même pour le reste des figures et tableaux de ce chapitre résultants des différentes analyses de la variance (ANOVA).*** Cette figure 3.2 montre que les intervalles de confiance associés aux valeurs moyennes de la résistance mécanique pour les positions basses et hautes ne se recouvrent pas. Ceci confirme qu'il y a bien un effet statistiquement significatif de la position selon la hauteur dans les Y-blocks sur la résistance mécanique ; effet traduit également par une p-valeur de 0.001 largement inférieure à 5%. Les analyses statistiques confirment également un effet statistiquement significatif de la position selon la hauteur dans les Y-blocks sur l'allongement à la rupture et la dureté ; effets traduits par des p-valeurs de 0.006 et 0.023 respectivement. Par contre, elles montrent qu'il n'y pas d'effet de la position sur la limite élastique mais cette conclusion doit être prise avec précaution dans la mesure ou la p-valeur de 0.058 est légèrement supérieure à 5% ; valeur qui correspond au risque de se tromper dans la conclusion émise.

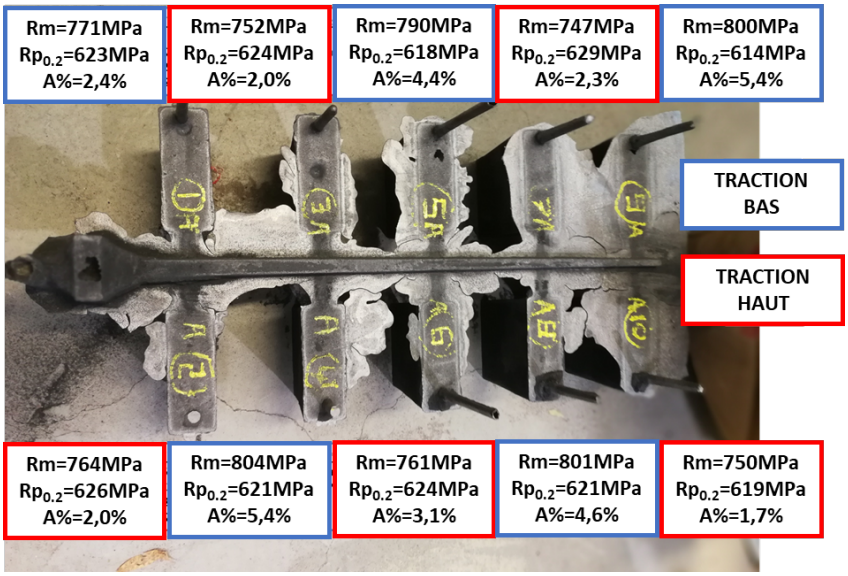


Figure 3.1 – *Résultats obtenus pour les essais mécaniques de la coulée D*

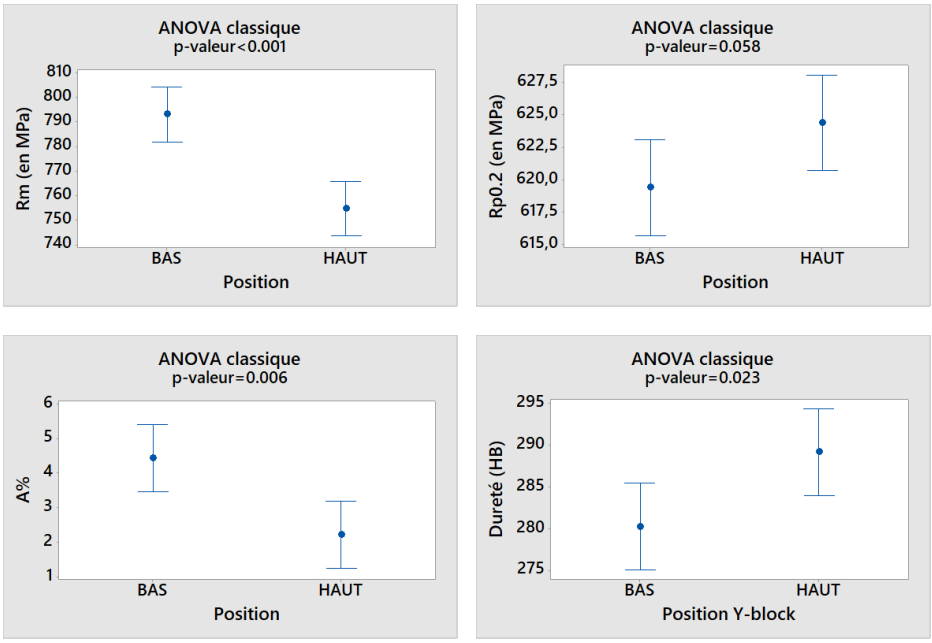


Figure 3.2 – *Effet de la hauteur sur les propriétés mécaniques usuelles des 10 Y-blocks de la coulée D*

	$Rp_{0.2}$(MPa)	Rm (MPa)	A (%)	K (J)	Dureté (HB)
Position haute	624±4	755±8	2,2±0,5	**2**	289±5
Position basse	619±4	793±14	4,4±1,2	**2**	280±8

Tableau 3.1 – *Propriétés mécaniques usuelles des 10 Y-blocks de la coulée D*

3.1.2 Variabilité des caractéristiques microstructurales

Proportions des différents constituants

L'effet de la position du Y block le long du canal d'alimentation sur les proportions moyennes des différents constituants (ferrite, graphite et perlite) et les intervalles de confiance a été étudiée dans un premier temps en considérant l'ensemble des micrographies prises dans le volume des Y blocks. Comme il a été observé précédemment des valeurs d'allongement à la rupture et de résistance à la traction différentes selon le lieu de prélèvement des éprouvettes de traction, l'effet de la position dans le volume de ces dernières sur les proportions des constituants a également été évalué dans un second temps en considérant l'ensemble des Y blocks.

La figure 3.3 présente des exemples de micrographies avant et après attaque au NITAL obtenues dans des plans H MOYEN (plans à mi-hauteur de normale H) pour différents Y-blocks de la coulée D positionnés proche de la descente de coulée D2, au centre D6 et au bout du canal d'alimentation D10. Il est possible de constater visuellement qu'avant attaque la microstructure du Y-block D2 semble contenir plus de nodules que celle du Y-block D10. Par contre, il est plus difficile de différencier les microstructures observées après attaque entre les différents Y-blocks.

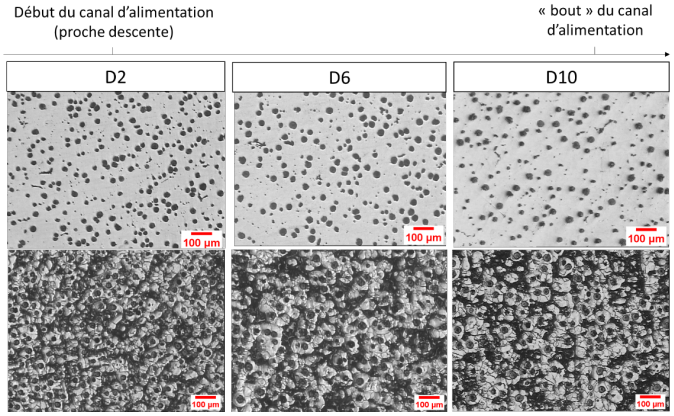


Figure 3.3 – *Résultats obtenus pour les essais mécaniques de la coulée D*

Il est possible de constater sur la figure 3.4 que, quel que soit le constituant, les moyennes sont semblables et les intervalles de confiance se recouvrent pour chaque paire d'Y-blocks symétriquement de chaque côté du canal d'alimentation ; ce que confirment les p-valeurs comprises entre 0.088 et 0.932 toutes supérieures à 5%. Ainsi, les microstructures peuvent donc être considérées comme semblables pour deux Y blocks situés symétriquement par rapport au canal d'alimentation.

Le pourcentage moyen de ferrite est identique quelle que soit la position du Y-block le long du canal d'alimentation comme le montre la figure 3.4 et le confirme la p-valeur de 0.462 supérieure à 5%. De même, l'analyse statistique a permis de déceler des différences de pourcentage moyen de graphite comme le montre cette figure et le confirme la p-valeur inférieure à 0.001. En effet, les pourcentages moyens de graphite des deux Y-blocks D1 et D2 situés au début du canal d'alimentation sont supérieurs à ceux des autres Y blocks du reste de la grappe. Il est à noter

que, pour les Y blocks D3 à D10, les intervalles de confiance se recouvrent ; ce que confirme la p-valeur de 0.128 qui permet de conclure que le pourcentage moyen de graphite peut être considéré comme identique dans ces 8 Y blocks. On peut donc conclure que, en accord avec les observations micrographiques, il y a bien une différence du pourcentage moyen de graphite selon que le Y block est en début du canal d'alimentation proche de la descente de coulée ou plus éloigné de celle-ci.

Pour ce qui est du pourcentage moyen de perlite, les intervalles de confiance obtenus pour les Y-blocks situés proche de la descente ne semblent pas recouvrir ceux des Y-blocks les plus éloignés. La p-valeur de 0.024, inférieure à 5% confirme ce résultat. Ainsi, il est possible de constater sur la figure que les pourcentages moyens de perlite des deux Y blocks D1 et D2 sont inférieurs à ceux des autres Y-blocks D3 à D10. Pour ces derniers, les intervalles de confiance se recouvrent et la p-valeur de 0.679 associée permet alors de conclure que le pourcentage moyen de perlite peut être considéré comme identique dans ces 8 Y blocks. De plus, l'analyse statistique effectuée en regroupant les mesures effectuées sur les Y blocks D1 et D2 d'une part et les Y blocs D3 à D10 d'autre part conduit à une p-valeur 0.001 très inférieure à 5% permettant de conclure qu'il existe bien une différence du pourcentage moyen de perlite selon que le Y block est en début du canal d'alimentation proche de la descente de coulée ou plus éloigné. Par ailleurs, le pourcentage de perlite est obtenu par calcul à partir des valeurs de pourcentages mesurés de ferrite et de graphite. Il semble donc logique d'observer des variations sur les pourcentages moyens inversement similaires à celles observées sur le pourcentage moyen de graphite dans la mesure ou le pourcentage moyen de ferrite ne dépend pas de la position du Y block le long du canal d'alimentation.

En résumé, on n'observe pas de différence du pourcentage moyen de ferrite selon la position du Y-block le long du canal d'alimentation. Ce pourcentage de ferrite est de 66±5%. Par contre, des différences statistiquement significatives sont notées pour les pourcentages moyens de graphite et de perlite. En effet, il semble que les deux Y-blocks situés proches de la descente diffèrent du reste de la grappe. La différence entre les pourcentages moyens de graphite et de perlite n'est pas négligeable. Pour le pourcentage de graphite, on obtient 18±4% en regroupant les Y-blocks D1 et D2 et 14±2% en regroupant le reste ; la différence relative entre les moyennes (notée DRM dans la suite de cette thèse) des deux groupes est de (18-14) /14 *100 = 29%. Le pourcentage de perlite passe quant à lui de 17±5% pour les Y-blocks D1 et D2 à 20±4% pour le reste de la grappe ; la différence relative entre les moyennes des deux groupes est de (20-17) / 17 *100 = 18%. Ces résultats statistiques sont en accord avec les observations micrographiques pour la ferrite et le graphite mais restent plus difficiles à appréhender pour la perlite.

Même si les analyses révèlent l'existence de différences statistiquement significatives sur l'estimation des moyennes des pourcentages pour le graphite et la perlite entre les Y blocks D1 + D2 et les autres Y-blocks de la grappe, le tableau 3.2 qui résume l'ensemble des résultats permet de constater que, quel que soit le constituant, le fait toutefois de regrouper l'ensemble des Y-blocks n'impacte que peu les moyennes et les valeurs d'écart-type relatif à la moyenne (ETR). Ces valeurs d'ETR sont respectivement de l'ordre de 8%, 20% et 26% pour l'estimation des pourcentages de ferrite, de graphite et de perlite. ***La méthode d'estimation du pourcentage élevé de ferrite est donc reproductible et celles des pourcentages moindres de graphite et perlite sont manifestement entachées de plus de variabilité.***

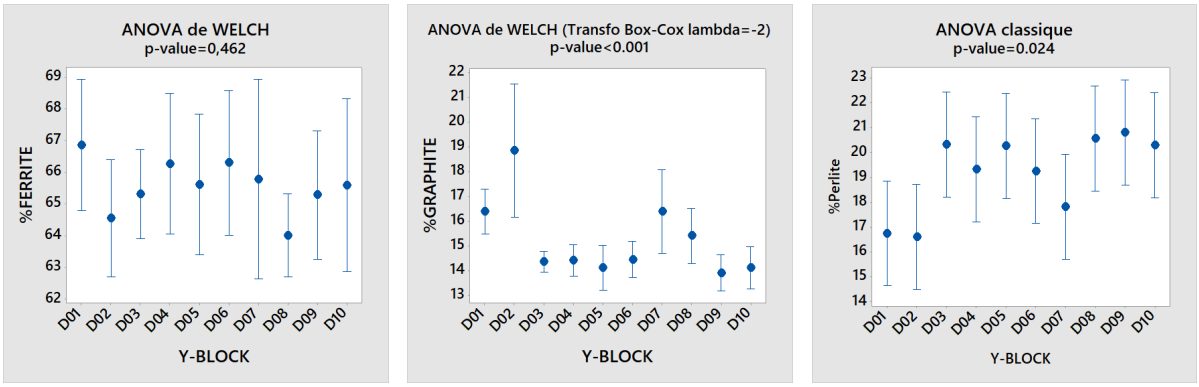


Figure 3.4 – *Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les pourcentages des différents constituants*

Position	Ferrite (%)	ETR (%)	Graphite (%)	ETR (%)	Perlite (%)	ETR (%)
D1 + D2	65±4	6,2	18±4	22	17±5	29
D3 à D10	66±5	7,6	14±2	14	20±4	20
D1 à D10	66±5	7,6	15±3	20	19±5	26

Tableau 3.2 – *Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les pourcentages de constituants estimés à partir de l'ensemble des micrographies des 10 Y-blocks.*

Après avoir étudié l'influence de la position d'un Y block le long du canal d'alimentation sur la moyenne et les intervalles de confiance des pourcentages de constituants, il est nécessaire de s'intéresser à la variabilité dans le volume d'un même Y-block. La figure 3.5 présente les micrographies avant et après attaque au NITAL aux différentes positions à l'intérieur d'un Y-block. Il est possible de constater sur les micrographies avant attaque que les nodules sont moins nombreux et légèrement plus gros en haut des Y-blocks. Par contre, il est une fois de plus difficile de distinguer des différences de microstructures sur les micrographies après attaque.

Sachant que des différences ont été observées entre les propriétés mécaniques de traction entre le bas et le haut des Y blocks, l'effet de l'influence de la position à l'intérieur d'un Y-block a été analysée statistiquement en considérant deux groupes de Y-blocks : un premier groupe (D1, D4, D5, D8, D9) et un deuxième groupe (D2, D3, D6, D7, D10) dans lesquels les éprouvettes de traction ont respectivement été prélevées en bas et en haut des Y-blocks. Les figures 3.6 et 3.7 présentent les moyennes et intervalles de confiance pour les proportions des différents constituants aux différentes positions des deux groupes d'Y-blocks. Les valeurs des moyennes, écart types et ETR des pourcentages des constituants des différentes positions sont reportées dans le tableau 3.3.

La figure 3.6 montre que, quel que soit le constituant, le pourcentage moyen ne dépend pas de la position dans le volume des Y-blocks du premier groupe ; ce que confirme les trois p-valeurs supérieures à 5% précisées sur les graphiques et associées à des intervalles de confiance qui se recouvrent. Les pourcentages de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 66±4%, 15±2% et 20±5%. A contrario, la figure 3.7 montre que, quel que soit le constituant, le pourcentage moyen dépend de la position à l'intérieur des Y-blocks du second groupe ; ce que confirme les trois p-valeurs inférieures à 5% précisées sur les graphiques et associées à des intervalles

de confiance qui ne se recouvrent pas tous. Il est possible de constater sur cette figure que la différence de moyennes provient de la position H BAS pour la ferrite et pour la perlite ; les trois autres positions possédant des moyennes égales comme le confirme les p-valeurs de 0.078 et 0.258 respectivement pour la ferrite et la perlite. Pour ces trois dernières positions, le pourcentage de ferrite est de 64±4% et celui de la perlite de 20±5%. Pour le graphite, les moyennes des positions L0 HAUT et LX HAUT sont égales (p-valeur de 0.788) et le pourcentage de graphite associé est de 18±4%. De même, les moyennes des positions H BAS et H MOYEN sont égales (p-valeur de 0.097) et le pourcentage de graphite associé est de 13±1%. Toutefois, il est clair que ces deux groupes de positions sont différents entre eux comme le confirme la p-valeur inférieure à 0.001.

Cependant, même s'il existe des différences statistiquement significatives entre ces mesures locales, les ETR sont semblables et les différences relatives entre moyennes, DRM, restent faibles. Ceci peut être noté en regroupant toutes les positions basses (H BAS, L0 BAS, LX BAS) et toutes les positions hautes (H HAUT, L0 HAUT, LX HAUT). En comparant les estimations faites sur l'ensemble des positions à celles en positions basses des 10 Y-blocks (D1 à D10), les DRM sont respectivement de 1%, 0% et 5% pour la ferrite, le graphite et la perlite. En comparant cette fois-ci aux estimations faites sur les positions hautes, les DRM sont respectivement de 2%, 13% et 0% pour la ferrite, le graphite et la perlite. Alors qu'ils ont été estimés à partir de positions différentes, excepté pour la position H MOYEN qui est commune, les pourcentages moyens de ferrite et de perlite sont ainsi très proches pour les Y-blocks du premier groupe et du deuxième groupe ; excepté peut-être pour la position H BAS qui correspond à des plans en peau de pièce. Pour cette position associée à une vitesse de refroidissement très rapide, le pourcentage moyen de ferrite est plus important que pour les autres positions et celui de la perlite plus faible.

Concernant la position H MOYEN commune, la figure 3.8 montre que, quel que soit le constituant, les pourcentages moyens sont égaux pour les deux groupes de Y-blocks comme le confirment les p-valeurs précisées sur les graphiques supérieures à 5%. Les pourcentages de ferrite, graphite et perlite estimés en ne considérant que les micrographies effectuées à la position H MOYEN sont respectivement de 66±4%, 14±2% et 20±5% avec des valeurs d'écart-type relatif à la moyenne (ETR) respectivement de 6%, 14% et 25%. Comme le montre les résultats reportés dans le tableau 3.3, il est possible de constater que, quel que soit le constituant, les valeurs des moyennes, des écarts-types et des écarts-types relatifs aux moyennes (ETR) sont très proches que l'estimation soit faite à partir de l'ensemble des micrographies ou à partir uniquement des micrographies effectuées à la position H MOYEN. De plus, il est intéressant de noter que les différences relatives entre moyennes (DRM) des pourcentages estimés à partir des deux méthodes sont respectivement de 0%, 7% et 5% pour la ferrite, le graphite et la perlite. ***En résumé, quelle que soit la méthode d'estimation des pourcentages des constituants, celle utilisée pour estimer le pourcentage élevé de ferrite est très reproductible alors que celle utilisée pour estimer les pourcentages moindres de graphite et de perlite sont entachées de plus de variabilité. Toutefois, quel que soit le constituant, les deux méthodes d'estimation fournissent des valeurs moyennes reproductibles dans la mesure où les différences relatives entre moyennes sont inférieures à 10%.***

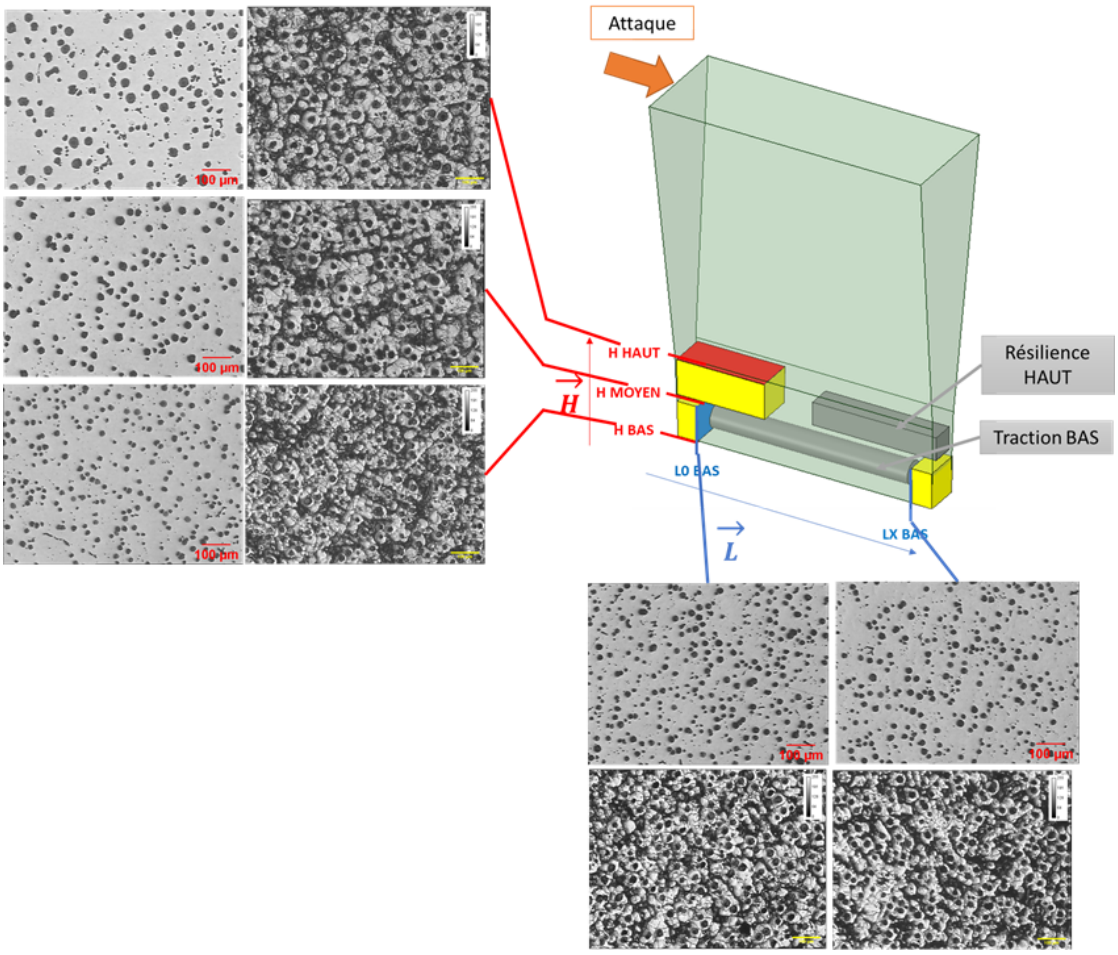


Figure 3.5 – *Micrographies aux différentes positions des Y-blocks issues de la coulée D avant et après attaque au NITAL*

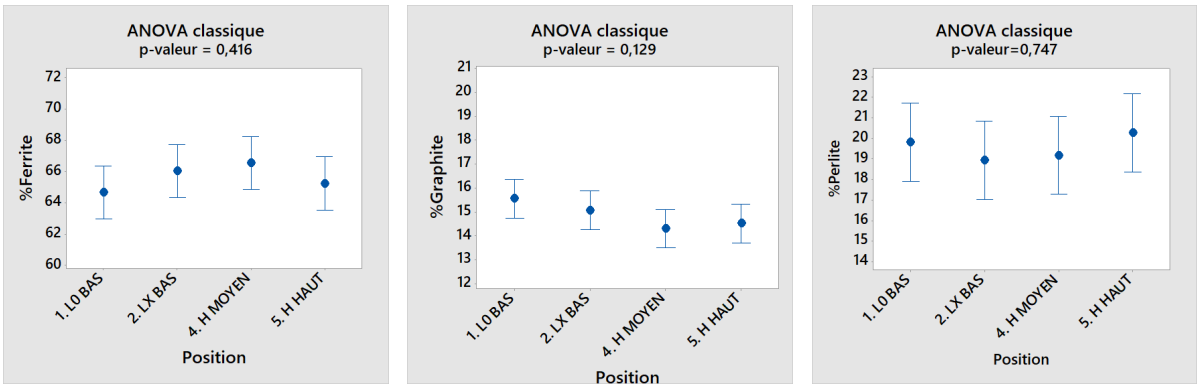


Figure 3.6 – *Effet de la position des micrographies sur l'estimation des pourcentages des différents constituants pour les Y-blocks D1, D4, D5, D8 et D9 de la coulée D*

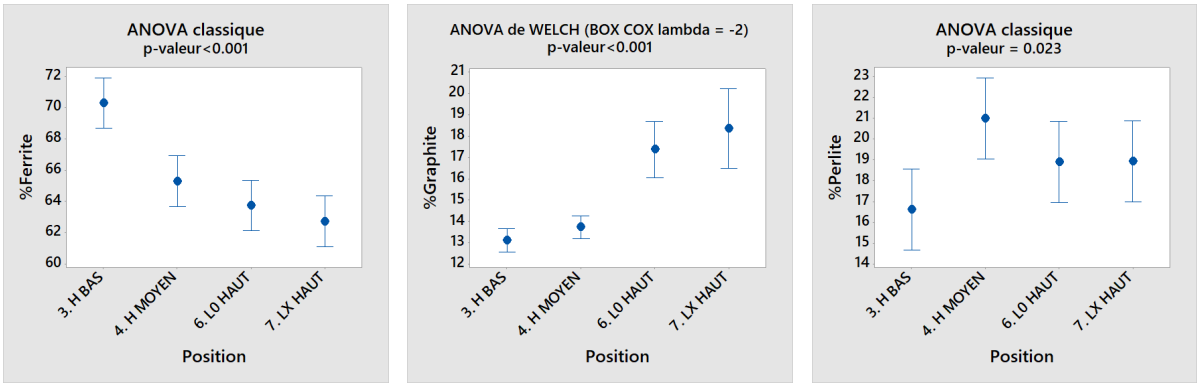


Figure 3.7 – *Effet de la position des micrographies sur l'estimation des pourcentages des différents constituants pour les Y-blocks D2, D3, D6, D7, D10 de la coulée D.*

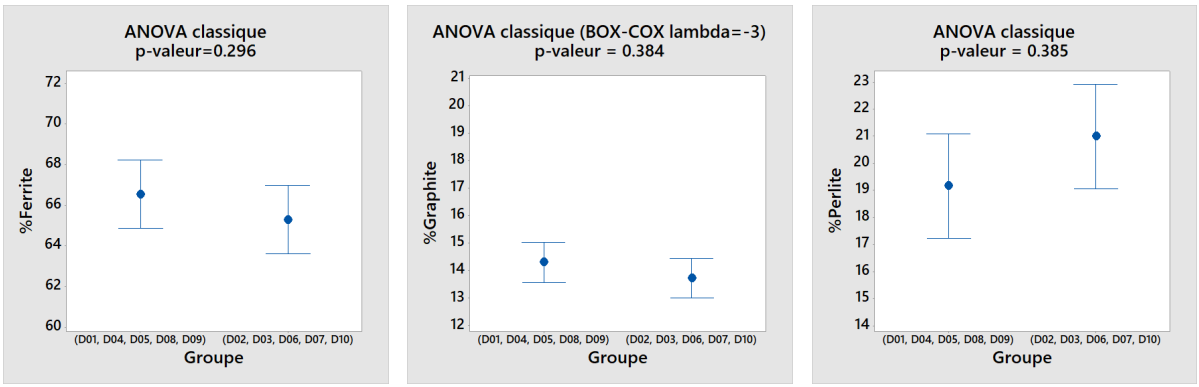


Figure 3.8 – *Effet du groupe de Y-blocks sur l'estimation des pourcentages des différents constituants en ne considérant que les micrographies effectuées à la position H MOYEN commune aux 10 Y blocks.*

Position	Ferrite (%)	ETR (%)	Graphite (%)	ETR (%)	Perlite (%)	ETR (%)
D1 à D10	66±5	7,6	15±3	20	19±5	26
BAS (H BAS, L0 BAS, LX BAS)	67±5	7,5	15±2	13	18±4	22
HAUT (H HAUT, L0 HAUT, LX HAUT)	64±4	6,2	17±4	24	19±5	26
H MOYEN (D1, D4, D5, D8, D9)	67±4	6	14±2	14	19±5	26
H MOYEN (D2, D3, D6, D7, D10)	65±4	6,2	14±1	7	21±4	19
H MOYEN (D1 à D10)	66±4	6,1	14±2	14	20±5	25

Tableau 3.3 – *Effet de la position des micrographies sur la proportion des constituants pour la coulée D*

Caractéristiques du graphite

La figure 3.9 présente l'évolution des moyennes et les intervalles de confiance estimés pour les différentes caractéristiques du graphite (densité de nodules, nodularité et diamètre équivalent) en fonction de la position du Y block le long du canal d'alimentation. De la même manière que pour les pourcentages de constituants, quelle que soit la caractéristique du graphite, les moyennes estimées sont égales pour chaque paire de Y-blocks situés symétriquement de chaque côté du canal d'alimentation. C'est ce que confirment les p-valeurs associées à ces comparaisons

comprises entre 0.051 et 0.836.

La figure 3.9 montre une différence entre les valeurs de densité moyenne des Y-blocks situés proche de la descente et ceux les plus éloignés ; ce qui est en accord avec ce qui est observé visuellement à la figure 3.3. La comparaison des proportions de densité moyenne de nodules du groupe D1 + D2 et du groupe D3 à D10 donne une p-valeur inférieure à 0.001 alors que la comparaison du seul groupe D3 à D10 donne une p-valeur de 0.076. Ce résultat montre que ce sont les deux Y-blocks situés proches de la descente qui présentent une densité moyenne de nodules différente de celle des autres. Les densités des groupes D1 et D2 et D3 à D10 sont respectivement de 441±85 nodules.mm^{-2} et de 372±89 nodules.mm^{-2} ; soit une DRM de 19%.

La figure 3.9 montre que la nodularité est plus faible pour les Y-block D1 et D2 que pour les Y-block D9 et D10, bien que cela était indétectable visuellement à la figure 3.3. Cette différence est confirmée par la p-valeur inférieure à 0.001 obtenue en comparant les deux groupes D1+D2 et D3 à D10 sachant que celle du seul groupe D3 à D10 est de 0.220 . La nodularité est de 72±6% pour les deux Y-blocks situés proches de la descente de coulée et de 77±6% ; soit une DRM de seulement 7%. La figure 3.9 montre également que les valeurs de diamètres équivalents moyens des nodules sont égaux pour tous les Y-blocks ; ce que confirme la p-valeur de 0.127. Le diamètre équivalent des nodules pour l'ensemble des Y-blocks est de 17±2μm.

Même si les analyses révèlent l'existence de différences statistiquement significatives sur l'estimation des moyennes de la densité de nodules et la nodularité entre les Y blocks D1 + D2 et les autres Y-blocks de la grappe, le tableau 3.4 qui résume l'ensemble des résultats permet de constater que, quel que soit la caractéristique du graphite, le fait de regrouper l'ensemble des Y-blocks n'impacte que peu les valeurs d'écart-type relatif à la moyenne (ETR). Ces valeurs sont respectivement de l'ordre de 24%, 9% et 12% pour l'estimation de la densité de nodules, de la nodularité et du diamètre moyen équivalent. ***Si la méthode d'estimation de la nodularité et du diamètre équivalent est donc reproductible, celle de la densité de nodules est manifestement entachée de plus de variabilité.***

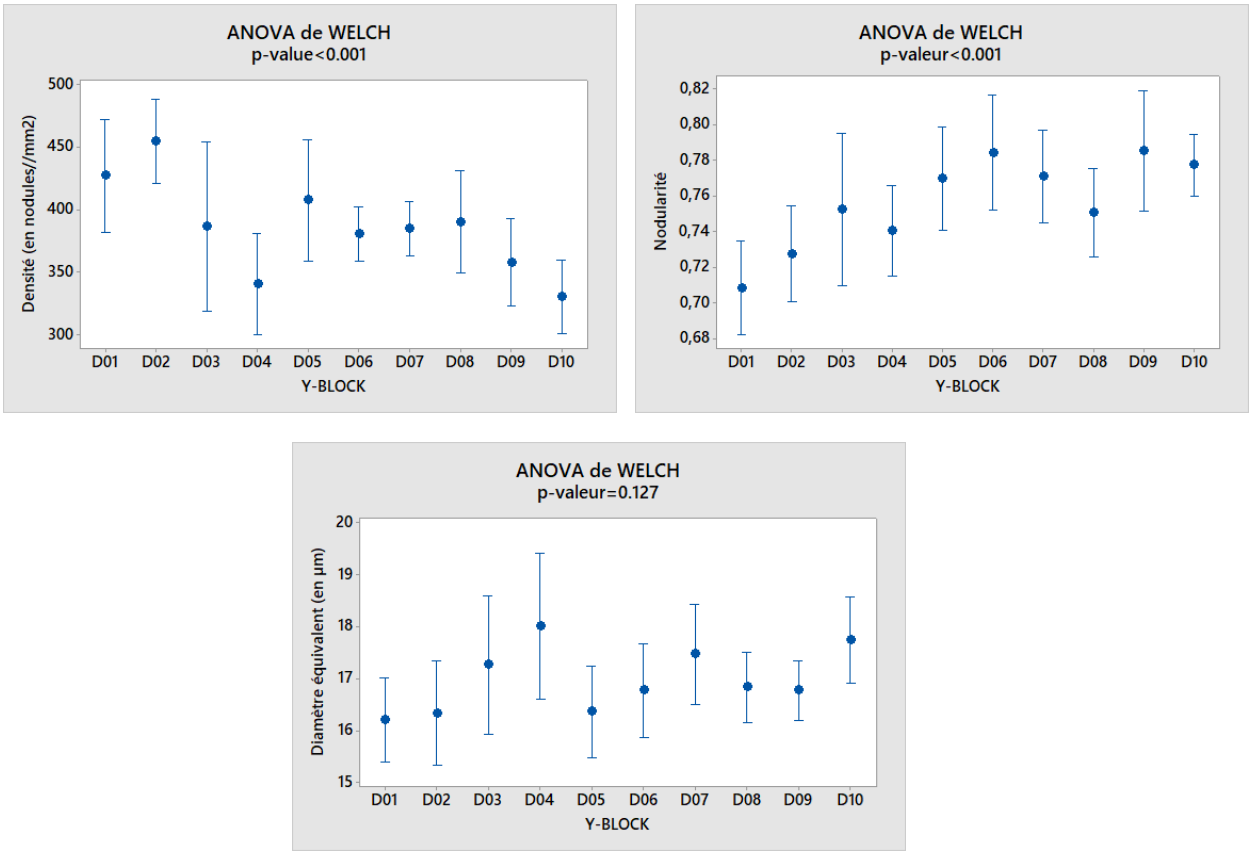


Figure 3.9 – *Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les caractéristiques du graphite.*

Position	Densité (nodules/mm²)	ETR (%)	Nodularité (%)	ETR (%)	Diamètre (μm)	ETR (%)
D1 + D2	445±82	18	72±6	8	16±2	12
D3 à D10	372±89	24	77±6	8	17±2	12
D1 à D10	386±92	24	76±7	9	17±2	12

Tableau 3.4 – *Effet de la position du Y-block le long du canal d'alimentation de la coulée D sur les caractéristiques du graphite estimés à partir de l'ensemble des micrographies des 10 Y-blocks.*

Les figures 3.10 et 3.11 présentent les moyennes et intervalles de confiance des caractéristiques morphologiques du graphite en fonction de la position pour les deux groupes d'Y-blocks (D1, D4, D5, D8, D9) et (D2, D3, D6, D7, D10). Les valeurs des moyennes, écart types et d'ETR sont annotées au tableau 3.5. Les deux figures confirment ce qui est observé visuellement sur les micrographies non attaquées de la figure 3.5, à savoir que les nodules sont moins nombreux et légèrement plus gros en haut des Y-blocks.

Selon les figures, les densités moyennes de nodules des positions basses L0 BAS, LX BAS, H BAS sont égales (recouvrement des intervalles de confiance et p-valeur de 0.334). Celles-ci diffèrent toutefois des autres positions comme le montrent les p-valeurs inférieures à 0.001 obtenues en comparant ce groupe de trois positions basses avec chacune des autres positions considérées individuellement. La densité de nodules de ces trois positions basses est de 459±73nodules.mm^{-2} ;

la densité moyenne étant supérieure aux densités moyennes des autres positions comprises entre 307 et 404 nodules.mm^{-2}. Les diamètres équivalents moyens des positions basses L0 BAS, LX BAS sont égales (p-valeur de 0.242). Celles-ci diffèrent toutefois des autres positions comme le montrent les p-valeurs inférieures à 0.001 obtenues en comparant ce groupe de deux positions basses avec chacune des autres positions considérées individuellement. Le diamètre équivalent de ces deux positions basses est de 16±1μm. Le diamètre équivalent moyen de ces deux positions est supérieur à celui de la position H BAS située plus bas en peau de pièce qui vaut 15μm. Il est de plus inférieur aux diamètres équivalents moyens des autres positions situées plus haut dont les valeurs sont comprises entre 17 et 19μm. Selon ces mêmes figures, les valeurs de nodularité sont égales pour toutes les positions exceptée la position L0 HAUT (p-valeurs de 0.001 et 0.063 respectivement avec et sans la position L0 HAUT). La nodularité de la position L0 HAUT est de 80±6% et celles des autres positions de 75±6% ; la différence relative entre les deux valeurs moyennes n'étant toutefois que de 6%.

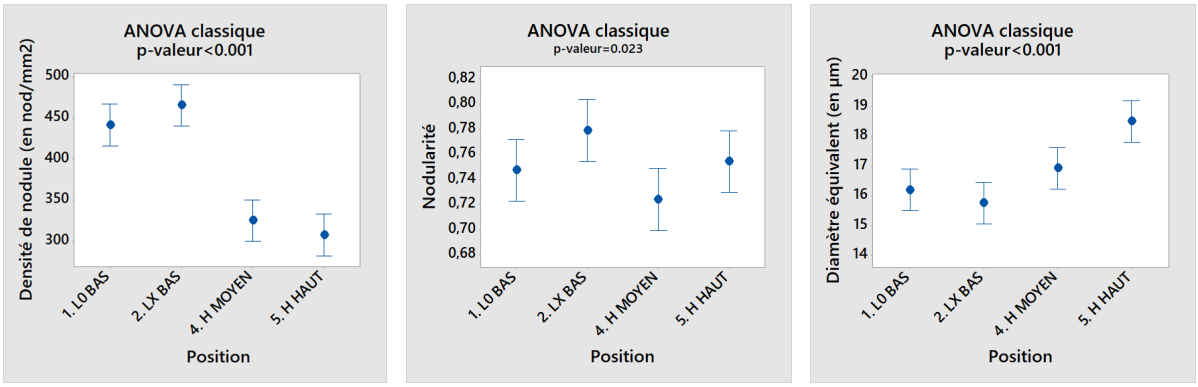


Figure 3.10 – *Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour les Y-blocks D1, D4, D5, D8 et D9 de la coulée D.*

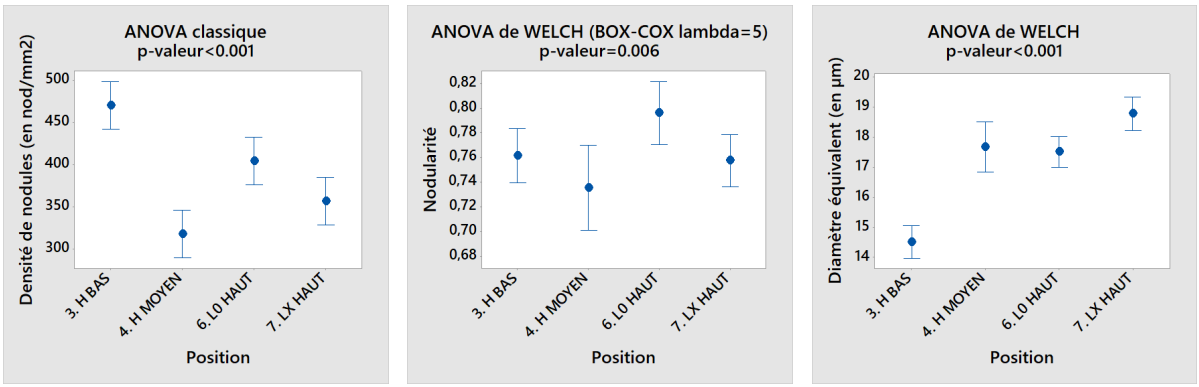


Figure 3.11 – *Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour les Y-blocks D2, D3, D6, D7, D10 de la coulée D.*

Concernant la position H MOYEN commune, il est intéressant de noter également sur la figure 3.12 que, quel que soit la caractéristique du graphite, les pourcentages moyens sont

égaux pour les deux groupes de Y-blocks comme le confirment les p-valeurs précisées sur les graphiques. La densité de nodules, la nodularité et de diamètre équivalent de nodules pour la position H MOYEN sont respectivement de 321±65 nodules.mm^{-2}, 73±7% et 17±2μm avec des valeurs d'ETR respectivement de 20%, 10% et 12%. Comme le montre les résultats reportés dans le tableau 3.5, il est possible de constater que, quelle que soit la caractéristique du graphite, les valeurs des ETR sont très proches que l'estimation soit faite à partir de l'ensemble des micrographies ou à partir uniquement des micrographies effectuées à la position H MOYEN. De plus, il est intéressant de noter que les DRM des pourcentages estimés à partir des deux méthodes sont respectivement de 23%, 3% et 0% pour la densité de nodules, la nodularité et le diamètre équivalent des nodules. En résumé, quelle que soit la méthode d'estimation des caractéristiques du graphite, celle utilisée pour estimer la nodularité et le diamètre équivalent des nodules est reproductible alors que celle utilisée pour estimer la densité de nodules est entachée de plus de variabilité. Il en est de même pour la comparaison des deux méthodes d'estimation qui fournissent des valeurs moyennes reproductibles pour la nodularité et le diamètre équivalent de nodules dans la mesure où les DRM sont inférieures à 10% alors que celle pour la densité de nodules est supérieure à 20%. Ce dernier résultat traduit un effet significatif de la hauteur sur la densité de nodules.

Quelle que soit la caractéristique du graphite, en groupant les positions basses, hautes ou en ne considérant que la position H MOYEN pour les deux groupes d'Y-blocks, les valeurs d'ETR dans le tableau 3.5 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en considérant l'ensemble des micrographies des 10 Y-blocks. ***Une fois encore, les estimations de nodularité et de diamètre équivalent sont reproductibles mais l'estimation de la densité de nodules est entachée de plus de variabilité.***

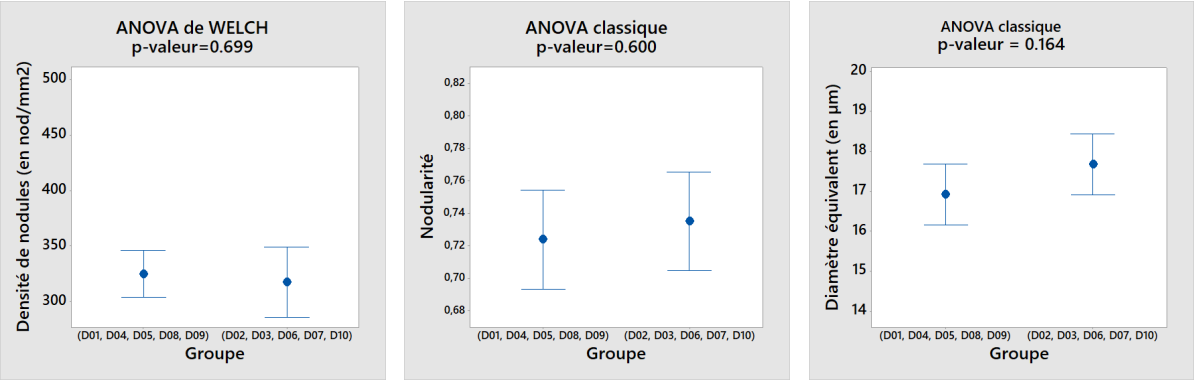


Figure 3.12 – *Effet du groupe de Y-blocks de la coulée D sur les caractéristiques du graphite pour la position des micrographies H MOYEN commune.*

Position	Densité (nodules/mm^2)	ETR (%)	Nodularité (%)	ETR (%)	Diamètre (μm)	ETR (%)
D1 à D10	386±92	24	76±7	9	17±2	12
BAS (H BAS, L0 et LX BAS)	459±73	16	76±6	8	15±1	7
HAUT (H HAUT, L0 et LX HAUT)	356±74	21	77±6	8	18±2	11
H MOYEN (D1, D4, D5, D8, D9)	325±51	16	72±7	10	17±2	12
H MOYEN (D2, D3, D6, D7, D10)	318±77	20	74±8	9	18±2	12
H MOYEN	321±65	20	73±7	10	17±2	12

Tableau 3.5 – *Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour la coulée D*

3.2 Étude de la variabilité pour les coulées J, K, L

Avant de présenter les résultats, il convient de rappeler qu'aucune variation significative de composition chimique n'a été observée entre les différentes coulées montrant la grande répétabilité du procédé d'élaboration mis au point dans le cadre de cette thèse.

3.2.1 Variabilité des propriétés mécaniques

La figure 3.13 et le tableau 3.6 résument les propriétés mécaniques usuelles obtenues sur les éprouvettes prélevées dans les Y-blocks de tailles I, II, III et IV des coulées J, K et L .

La figure 3.14 présente les résultats de l'analyse statistique de l'effet de la taille sur les propriétés mécaniques usuelles. Cette figure montre une diminution de la limite d'élasticité avec la taille du Y-block. Les valeurs moyennes des limites élastiques des Y-blocks de tailles I et II, d'une part, de tailles III et IV, d'autre part, sont égales (p-valeurs respectives de 0.843 et 0.457). La limite élastique est de 622±4MPa pour les Y-blocks de tailles I et II, et de 607±7MPa pour les Y-blocks de taille III et IV.

La figure montre également une diminution de la résistance à la traction avec la taille du Y-block. Les valeurs moyennes de résistance à la traction Y-blocks de taille III et IV sont égales (p-valeur de 0.342). La résistance à la traction est de 627±19MPa, tandis qu'elle est de 774±23MPa et 701±9MPa pour les Y-blocks de taille I et II respectivement. Cette diminution de la résistance à la traction s'accompagne d'une diminution de l'allongement à la rupture. Les résultats montrent cependant que notre fonte GS de référence SiMoCrNi est globalement fragile à température ambiante et que cette fragilité est très prononcée pour les Y-blocks de taille II, III et IV. En effet, l'allongement à la rupture moyen ne dépasse jamais 1% pour ces derniers et l'énergie de rupture des éprouvettes de résilience est l'ordre du Joule. Par ailleurs, les courbes de traction associées ne présentent pas de point de striction.

Finalement, les duretés moyennes sont égales pour les Y-blocks de tailles II, III et IV (p-valeur de 0.355) mais différentes de la dureté moyenne du Y-block de taille I (p-valeur inférieure à 0.001). La dureté pour le groupe des Y-blocks de tailles II, III et IV est de 262±4HB. De la même façon que pour la coulée D, on observe des valeurs de dureté plus élevées en haut des Y-blocks de taille I qu'en bas. La dureté est de 276±3HB en bas des Y-blocks de taille I et de 293±6HB en hauteur.

Excepté pour l'allongement à la rupture et l'énergie de rupture dont les valeurs sont très faibles pour notre fonte GS de référence SiMoCrNi très fragile, il est à noter dans le tableau 3.6 que les valeurs des ETR sont très faibles pour les trois indicateurs de résistance (limite élastique, résistance maximale à la traction et dureté). ***La méthode d'évaluation de ces trois indicateurs est donc particulièrement reproductible pour toutes les tailles de Y-blocks.***

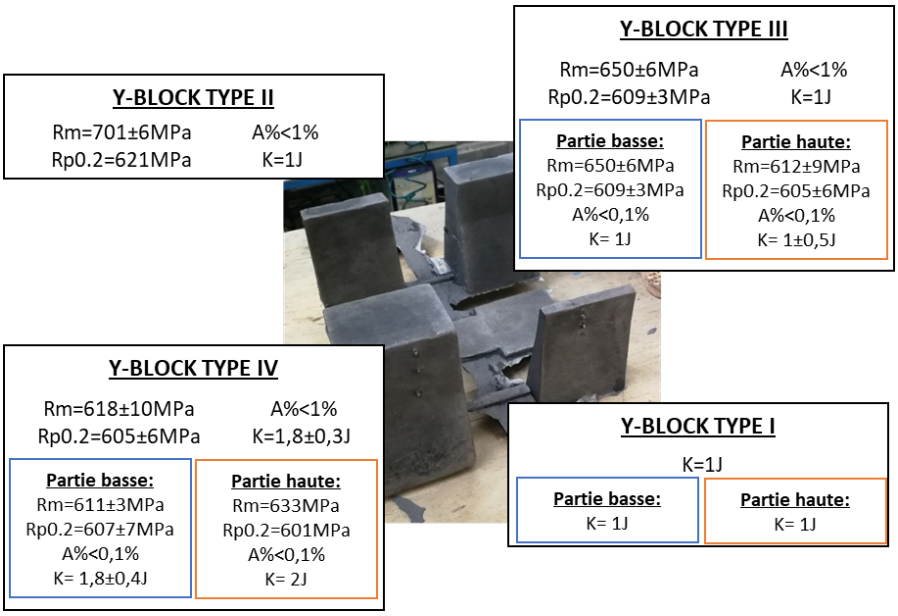


Figure 3.13 – *Propriétés mécaniques usuelles obtenues pour les Y-blocks des coulées J, K et L*

Coulée	$Rp_{0.2}$ (MPa)	Rm (MPa)	A% (%)	K (J)	Dureté (HB)
I BAS	624±4 (D)	793±14 (D)	4,4±1,2 (D)	1	276±3
I HAUT	619±4 (D)	755±8 (D)	2,2±0,5 (D)	1	293±6
II BAS	621±4	701±9	0,9±0,4	1	266±7
III BAS	609±3	650±6	0,5±0,2	1	263±3
III HAUT	604±6	612±9	0,5±0,1	1,3±0,5	260±7
IV BAS	607±7 (1 RE)	611±3	0,3±0,3	1,7±0,4	262±5
IV HAUT	601 (2 RE)	633	0,1	2	261±5

Tableau 3.6 – *Effet de la taille sur les propriétés mécaniques usuelles des Y-blocks issues des coulées J, K et L (R.E.=Rupture dans le domaine Elastique). Pour les Y-blocks de taille I, les propriétés mécaniques de traction se réfèrent à la coulée D.*

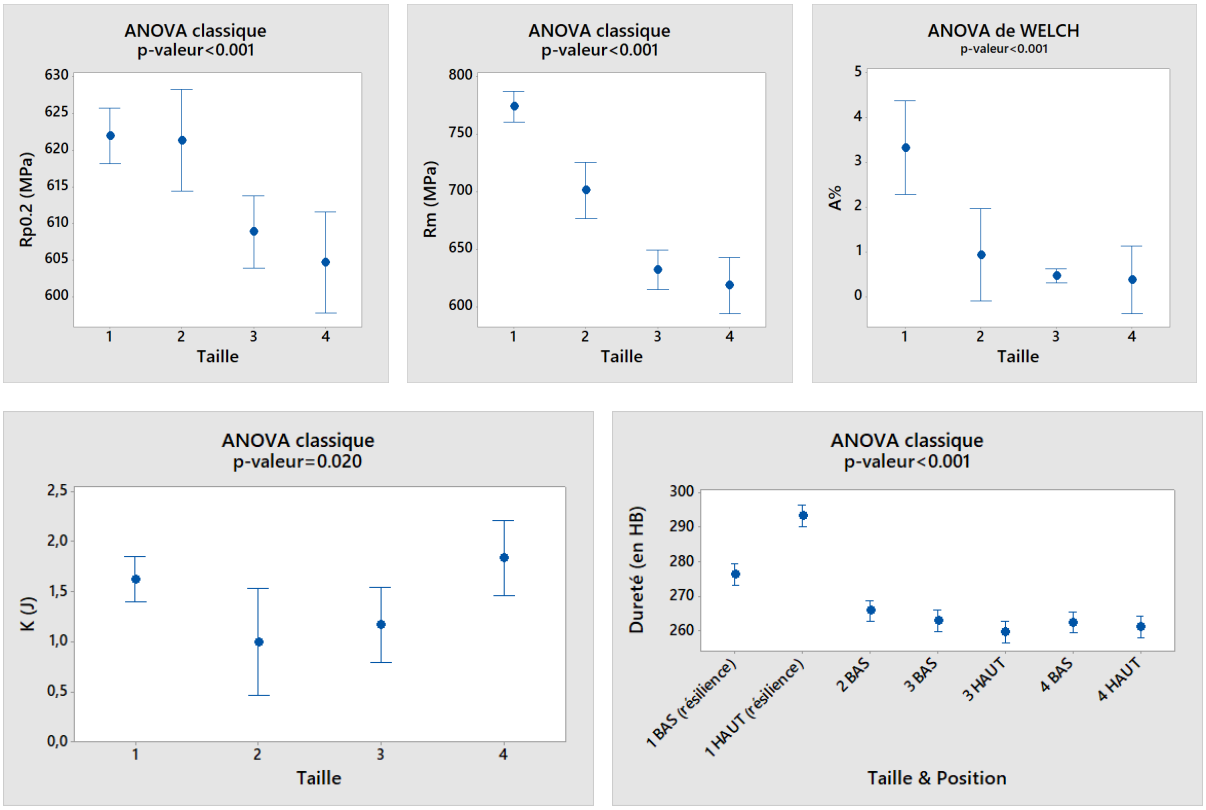


Figure 3.14 – *Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur les propriétés mécaniques usuelles*

3.2.2 Variabilité des caractéristiques microstructurales dans les Y-blocks de taille I

Proportions des différents constituants

La figure 3.15 présente plusieurs micrographies attaquées des différents Y-blocks de taille I pour la position H MOYEN. Aucune différence majeure n'est constatée d'une coulée à l'autre. Les graphiques de la figure 3.16 présentent les moyennes et intervalles de confiance pour les proportions des différents constituants en considérant l'ensemble des micrographies dans les Y-blocks de taille I. L'ANNEXE A.4 présente les moyennes et intervalles de confiance pour les proportions des constituants en fonction de la coulée des Y-blocks de taille II, III et IV aux figures A.4.1, A.4.2,A.4.3.

La figure 3.16 montre que les intervalles de confiance pour le pourcentage de ferrite ne se recouvrent que partiellement. La p-valeur de 0.021 traduit le fait que les estimations des moyennes du pourcentage de ferrite ne peuvent pas être considérées comme statistiquement égales. Il en est de même pour les pourcentages de graphite et de perlite. Ainsi même si une répétabilité notable est notée sur les compositions chimiques entre les trois coulées J, K et L, celle-ci ne se répercute pas nécessairement sur l'évaluation des pourcentages de constituants. Les différences d'estimation des pourcentages de constituants entre les trois coulées peuvent provenir de diffé-

rents facteurs expérimentaux liés à l'élaboration (temps de solubilisation des différents éléments d'alliage et maintien en température du bain liquide, rendement et temps de maintien après traitement GS, ...) et/ou à la caractérisation des microstructures (polissage, temps d'attaque par le réactif...) et/ou à la méthode de traitements des données (nombre d'observations, choix des zones d'observation, ...). ***Si l'estimation du pourcentage élevé de ferrite est très reproductible avec de faibles valeurs d'ETR, celles sur les pourcentages plus faibles de graphite et de perlite sont entachées de plus de variabilité comme le montre le tableau 3.7.***

Le tableau 3.7 résume les pourcentages des différents constituants estimés en considérant l'ensemble des micrographies effectuées dans le volume des Y-blocks de taille I et en groupant les coulées J, K, L. Même si les estimations des moyennes ne sont pas toutes statistiquement égales comme le montrent les p-valeurs sur la figure 3.16, les résultats dans le tableau montrent que les valeurs de la moyenne et de l'ETR sont proches de celles estimées pour les 10 Y-blocks de la coulée D quel que soit le constituant (I vs I(D)). ***Cela atteste ainsi d'une reproductibilité du protocole d'élaboration, de réalisation des mesures et de traitement des données.*** Les DRM pour les estimations des pourcentages de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 11%, 50% et 7% (I vs I(D)). Si la DRM est importante pour le graphite, il faut toutefois garder à l'esprit que le pourcentage estimé de ce constituant est toutefois faible.

Quel que soit le constituant, les mêmes conclusions peuvent être tirées en ne considérant que les micrographies effectuées à la position H MOYEN pour estimer les valeurs moyennes. Les DRM pour les estimations des pourcentages de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 11%, 56% et 11% (I(H MOYEN) vs H MOYEN (D)). Comme pour la coulée D, il est possible de constater que, quel que soit le constituant, les estimations des valeurs des moyennes et des ETR effectuées soit à partir de l'ensemble des micrographies soit à partir uniquement des micrographies effectuées à la position H MOYEN sont semblables. Ainsi, les DRM pour les estimations des pourcentages de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 2%, 11% et 0% (I vs I(H MOYEN)). ***Comme pour les 10 Y-blocks de taille I de la coulée D, quel que soit le constituant, les deux méthodes d'estimation fournissent des valeurs moyennes reproductibles dans la mesure où les DRM sont inférieures à 11%.***

	Ferrite (%)	**ETR (%)**	**Graphite (%)**	**ETR (%)**	**Perlite (%)**	**ETR (%)**
I	72±4	5,6	10±2	20	18±5	28
I (D)	65±5	7,7	15±3	20	19±5	26
I (H MOYEN)	73±4	5,5	9±3	33	18±5	28
H MOYEN (D)	66±4	6,1	14±2	14	20±5	25

Tableau 3.7 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des pourcentages des constituants en groupant les coulées J, K et L et en considérant soit l'ensemble des positions des micrographies dans le volume soit uniquement la position H MOYEN des Y-blocks de taille I. Les résultats des analyses statistiques équivalentes sont reportés pour la coulée D pour comparaison (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne)*

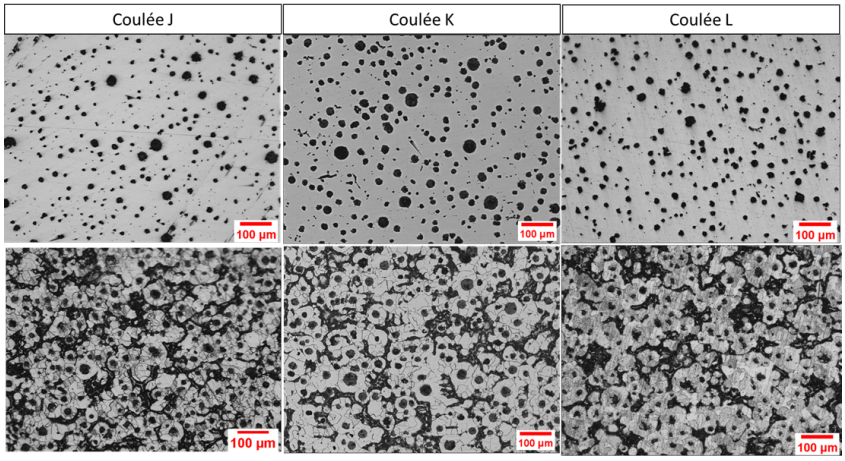


Figure 3.15 – *Micrographies au plan H MOYEN des Y-blocks de taille I des coulées J, K, L avant et après attaque.*

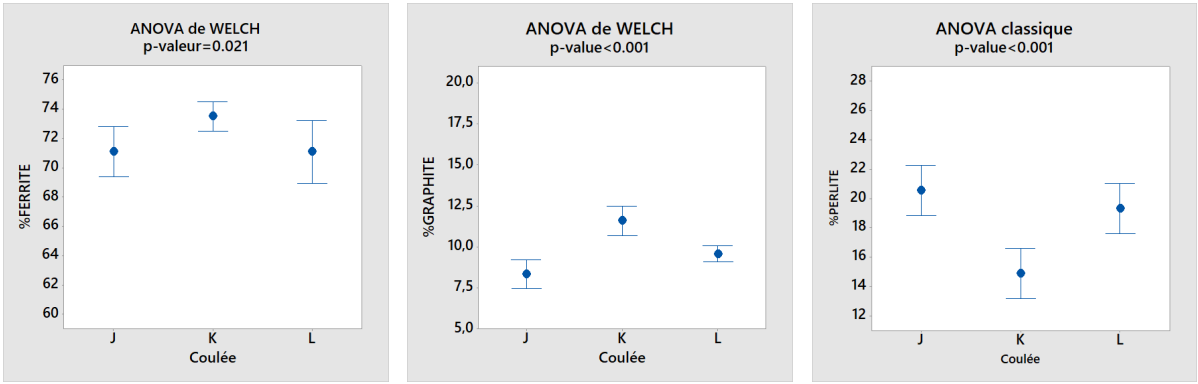


Figure 3.16 – *Pourcentage des différents constituants des Y-blocks de taille I des coulées J, K et L.*

Caractéristiques du graphite

La figure 3.17 présente les intervalles de confiance des caractéristiques du graphite pour les Y-blocks de taille I des coulées J, K et L. L'ANNEXE A.4 présente les moyennes et intervalles de confiance pour les caractéristiques du graphite en fonction de la coulée des Y-blocks de taille II, III et IV aux figures A.4.3, A.4.4, A.4.5 et A.4.6.

La figure 3.17 montre que les intervalles de confiance pour la densité de nodules ne se recouvrent que partiellement pour les Y-blocks de taille I des coulées J, K et L. La p-valeur de 0.075 traduit le fait que les moyennes peuvent être considérées comme statistiquement égales. Les p-valeurs de 0.001 et de 0.005 traduisent le fait que les moyennes ne peuvent pas être considérées comme toutes statistiquement égales pour la nodularité et pour le diamètre équivalent respectivement. Ainsi, comme pour l'estimation des pourcentages des constituants et pour les mêmes raisons invoquées, même si une répétabilité notable est notée sur les compositions chimiques moyennes entre les trois coulées J, K et L, celle-ci ne se répercute pas nécessairement sur l'estimation locale des caractéristiques du graphite.

Le tableau 3.8 résume les résultats obtenus pour les différentes caractéristiques du graphite estimées en considérant les micrographies effectuées dans tout le volume et en groupant les coulées J, K, L. Ce tableau montre que les valeurs d'ETR sont comprises entre 14% et 27% pour la densité de nodules, entre 9% et 11% pour la nodularité, 12% et 14% pour le diamètre équivalent des nodules. ***Ainsi, comme pour les 10 Y-blocks de taille I de la coulée D, seules les estimations de la nodularité et du diamètre équivalent des nodules dans les Y-blocks de taille I du groupe des coulées J, K et L sont reproductibles et celle de la densité de nodules est entachée de plus de variabilité.***

Même si les estimations des moyennes ne sont pas toutes statistiquement égales comme le montrent les p-valeurs sur la figure 3.17, les résultats du tableau 3.8 montrent qu'en groupant les trois Y-blocks de taille I des coulées J, K, L et en considérant toutes les micrographies effectuées dans le volume, les valeurs de la moyenne et de l'ETR sont proches de celles estimées pour les 10 Y-blocks de taille I de la coulée D quelle que soit la caractéristique du graphite (I vs I(D)). ***Ainsi, comme pour l'estimation des pourcentages des constituants, cela atteste de la reproductibilité du protocole d'élaboration, de réalisation des mesures et de traitement des données.*** Les DRM pour les estimations de la densité de nodules, de la nodularité et du diamètre équivalent des nodules sont respectivement de 11%, 0% et 21% (I vs I(D)). Si la DRM est importante pour le diamètre équivalent des nodules, il faut toutefois garder à l'esprit que le pourcentage estimé de cette caractéristique du graphite est toutefois faible.

Quel que soit la caractéristique du graphite, les mêmes conclusions peuvent être tirées en ne considérant que les micrographies effectuées à la position H MOYEN pour estimer les valeurs moyennes. Les DRM pour les estimations de la densité de nodules, la nodularité et le diamètre équivalent des nodules sont respectivement de 10%, 3% et 13% (I(H MOYEN) vs H MOYEN (D)). Comme pour la coulée D, il est possible de constater que les estimations des valeurs des moyennes et des ETR effectuées, soit à partir de l'ensemble des micrographies soit à partir uniquement des micrographies effectuées à la position H MOYEN, sont proches pour la nodularité et le diamètre équivalent mais plus éloignées pour la densité de nodules. Les DRM pour les estimations de la densité de nodules, de la nodularité et du diamètre équivalent des nodules sont respectivement de 24%, 0% et 7% (I vs I(H MOYEN)). ***Ainsi, comme pour les 10 Y-blocks de taille I de la coulée D, les deux méthodes d'estimation fournissent des valeurs moyennes reproductibles pour la nodularité et le diamètre équivalent de nodules dans la mesure où les DRM sont inférieures à 10% alors que celle pour la densité de nodules est supérieure à 20%.***

	Densité (nodules/mm²)	**ETR (%)**	**Nodularité (%)**	**ETR (%)**	**Diamètre (μm)**	**ETR (%)**
I	430±115	27	76±8	11	14±2	14
I (D)	386±92	24	76±7	9	17±2	12
I (H MOYEN)	346±51	14	76±8	11	15±2	13
H MOYEN (D)	315±68	22	74±8	11	17±2	12

Tableau 3.8 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite en groupant les coulées J, K et L et en considérant soit l'ensemble des positions des micrographies dans le volume soit uniquement la position H MOYEN des Y-blocks de taille I. Les résultats des analyses statistiques équivalentes sont reportés pour la coulée D pour comparaison (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne)*

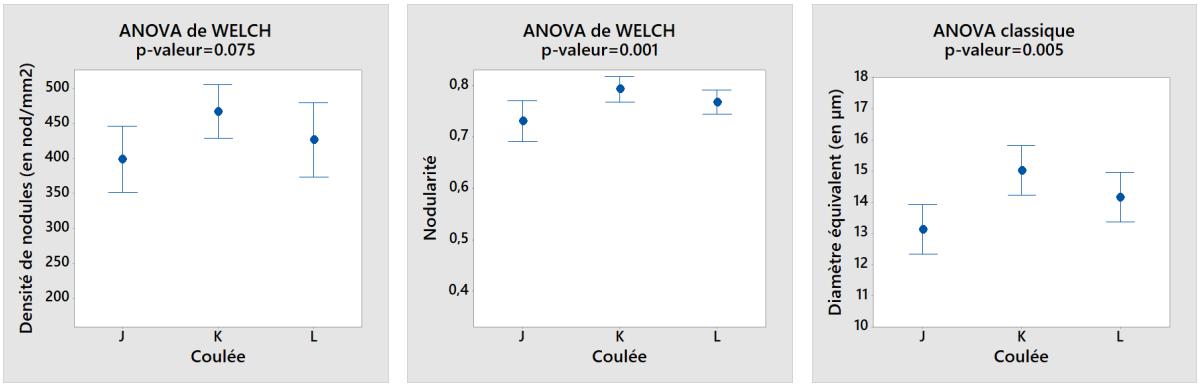


Figure 3.17 – *Caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille I des coulées J, K et L*

3.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement

L'effet de la vitesse de refroidissement sera évalué en considérant la taille du Y-block mais aussi la position dans le volume des micrographies dans un Y-block sachant que les surfaces externes, dites en peau de pièce, refroidissent plus vite que le cœur.

La figure 3.18 présente plusieurs micrographies effectuées à la position H MOYEN avant et après attaque pour les différentes tailles de Y-blocks. On observe des proportions de constituants similaires mais répartis différemment. De plus l'augmentation de la taille du Y-block, donc du module de refroidissement, s'accompagne clairement d'une baisse de la densité de nodules couplée à une augmentation de graphite sous forme morcelé (graphite chunky).

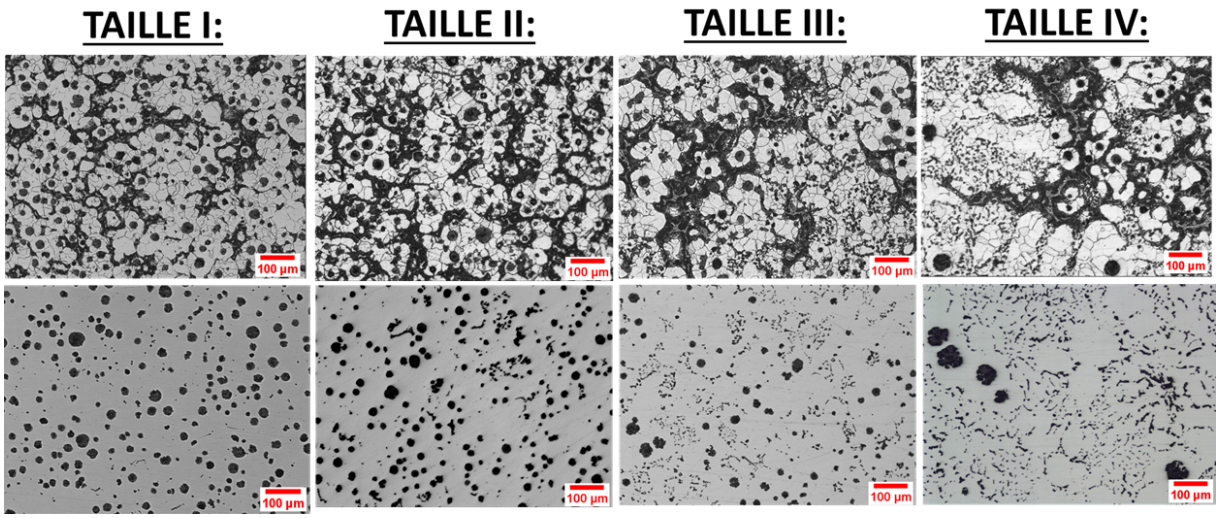


Figure 3.18 – *Micrographies des différentes tailles à la position H MOYEN avant (positionnées en bas de la figure) et après attaque (positionnées en haut de la figure) .*

Proportions des constituants

La figure 3.19 présente les valeurs moyennes et les intervalles de confiance pour les pourcentages des différents constituants estimés en groupant les coulées J, K, L et en considérant l'ensemble des positions des micrographies dans le volume pour les Y-blocks de tailles I à IV.

Le tableau 3.9 résume les proportions de constituants des différentes tailles de Y-blocks. Ce tableau montre que, quel que soit le constituant et quelle que soit la taille du Y-block, les valeurs des moyennes et des ETR ne varient que peu. ***Cela atteste de la reproductibilité du protocole d'élaboration, de réalisation des mesures et de traitement des données pour les quatre tailles de Y-blocks.*** Bien que les pourcentages moyens des constituants n'évoluent que peu en fonction de la taille des Y-blocks, la figure 3.19 montre des différences statistiquement significatives entre les moyennes comme en attestent les p-valeurs. Pour l'estimation du pourcentage de ferrite, ces différences sont toutefois à relativiser comme le montrent les DRM comprises entre 0 et 9% calculées en comparant toutes les tailles deux à deux. Pour les estimations des pourcentages de graphite et de perlite, les DRM sont par contre plus élevées ; leurs valeurs allant respectivement de 9 à 33% et 10 à 39%. Toutefois, comme déjà mentionné, les pourcentages moyens estimés pour ces deux constituants restent faibles et accompagnés d'ETR élevées. Mais, les valeurs moyennes et d'ETR obtenues en groupant tous les Y-blocks et toutes les positions des micrographies pour les trois coulées J, K et L sont du même ordre de grandeur que celles obtenues individuellement pour chaque taille.

En résumé, il n'y a pas ou peu d'effet significatif de la taille des Y-blocks sur les pourcentages moyens de constituants. En groupant tous les Y-blocks des coulées J, K, L et en considérant toutes les positions des micrographies en volume, les pourcentages estimés de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 68±5%, 10±3% et 22±5% ; soit des valeurs d'ETR respectivement de 7%, 30% et 23%. ***Ainsi, la diminution des indicateurs de résistance mécanique et de la ductilité avec la taille du Y-block, et donc de la vitesse de solidification et de refroidissement, ne semblent pas être corrélées avec les pourcentages moyens de constituants.***

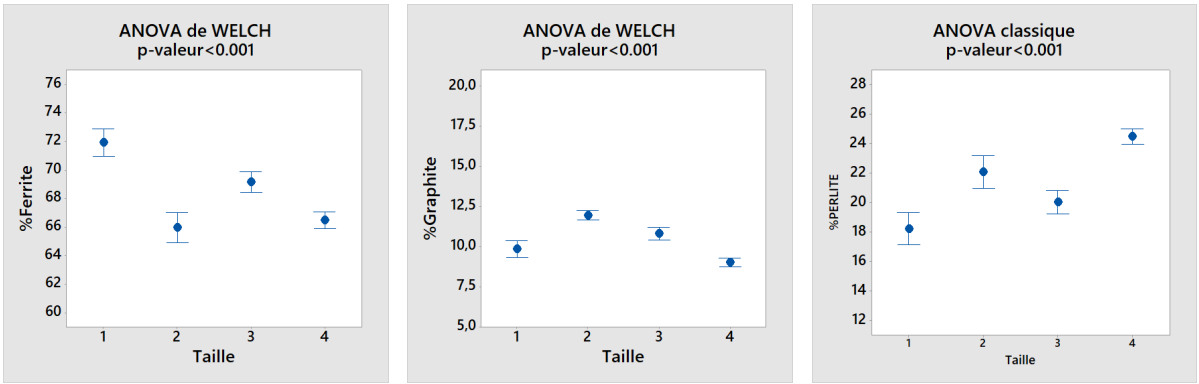


Figure 3.19 – *Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur le pourcentage des différents constituants.*

Taille	Ferrite (%)	ETR (%)	Graphite (%)	ETR (%)	Perlite (%)	ETR (%)
I	72±4	5,6	10±2	20	18±5	28
II	66±5	7,6	12±1	8	22±5	23
I et II	69±5	7,2	11±2	18	20±5	25
III	69±4	5,8	11±2	18	20±5	25
IV	66±5	7,6	9±3	33	25±5	20
III et IV	67±5	7,5	10±3	30	23±5	22
I, II, III, IV	68±5	7,4	10±3	30	22±5	23

Tableau 3.9 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des pourcentages des constituants en groupant les coulées J, K et L et en considérant l'ensemble des positions intérieures pour les différentes tailles de Y-blocks.*

Comme lors de l'étude de la coulée D, l'effet de la position des micrographies dans le volume a été évalué pour les Y-blocks de tailles I, II, III, IV des coulées J, K et L. Le tableau 3.10 résume l'ensemble des résultats obtenus pour les différentes positions des micrographies dans le volume pour les quatre tailles d'Y-blocks. L'ANNEXE A.4 présente les résultats obtenus pour les Y-blocks de tailles II et III aux figures A.4.7 et A.4.8.

Les figures 3.20 et A.4.7 présentent les moyennes et intervalles de confiance pour les pourcentages de différents constituants en fonction des positions des micrographies considérées pour les Y-blocks de tailles I et II. Pour ces deux tailles, seule une position diffère des autres ; la position H BAS pour les Y- blocks de taille I et la position H MOYEN pour ceux de taille II. Cela étant, le groupement de ces positions avec les autres ne change pas ou très peu les valeurs des pourcentages moyens des constituants et des ETR ; la DRM étant au plus de 5% (comparaisons I/I* et II/II**).

Les figures A.4.8 et 3.21 présentent les moyennes et intervalles de confiance pour les pourcentages de différents constituants en fonction des positions des micrographies considérées pour les Y-blocks de tailles III et IV. Les proportions des constituants restent les mêmes pour ces deux tailles comme le confirment les valeurs de DRM en comparant par exemple les groupes de positions basses et hautes. Ces valeurs sont comprises entre 1.4% et 3.0% pour le pourcentage de ferrite, 12 et 20% pour celui du graphite et 9 et 11% pour celui de la perlite. A noter qu'on n'observe pas non plus d'influence de la position dans le sens de largeur sur la proportion des constituants (Comparaisons entre les positions basses ou hautes droite D, milieu M et gauche G pour IV).

Comme déjà vu dans les parties précédentes, si l'estimation du pourcentage de ferrite est reproductible pour les quatre tailles de Y-blocks, celles sur les pourcentages de perlite et de graphite sont entachées d'une variabilité plus importante. Toutes tailles des Y-blocks confondues, les ETR varient entre 14% et 28% pour l'estimation du pourcentage de perlite et entre 8% et 33% pour l'estimation du pourcentage de graphite.

En résumé, bien que les intervalles de confiance ne se recouvrent que partiellement, il n'y pas ou peu d'effet significatif de la taille des Y-blocks et de la position des micrographies sur les estimations des pourcentages moyens des constituants. On note de nouveau des valeurs d'ETR du même ordre de grandeur en considérant soit toutes les micrographies soit une position particulière pour les quatre tailles

des Y-blocks des coulées J, K et K mais aussi en les comparant avec celles des Y-blocks de taille I de la coulée D.

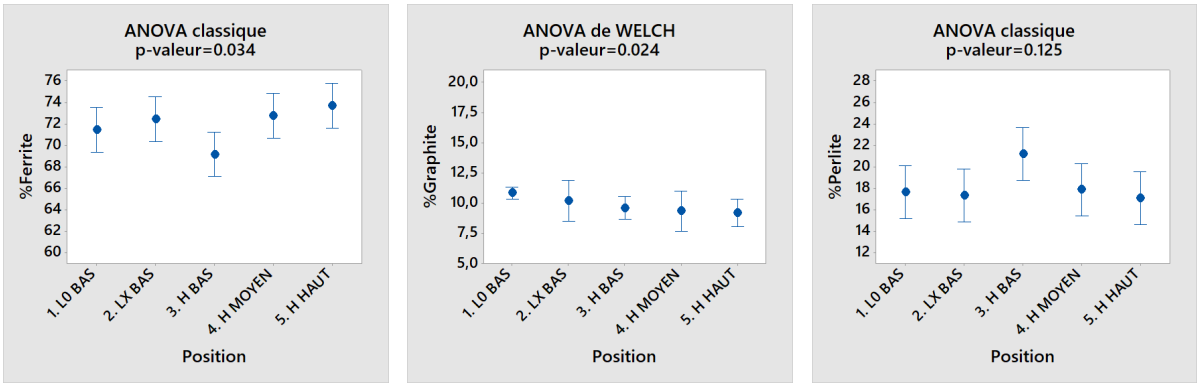


Figure 3.20 – *Effet de la position des micrographies sur les pourcentages des différents constituants des Y-blocks de taille I pour les coulées J, K et L.*

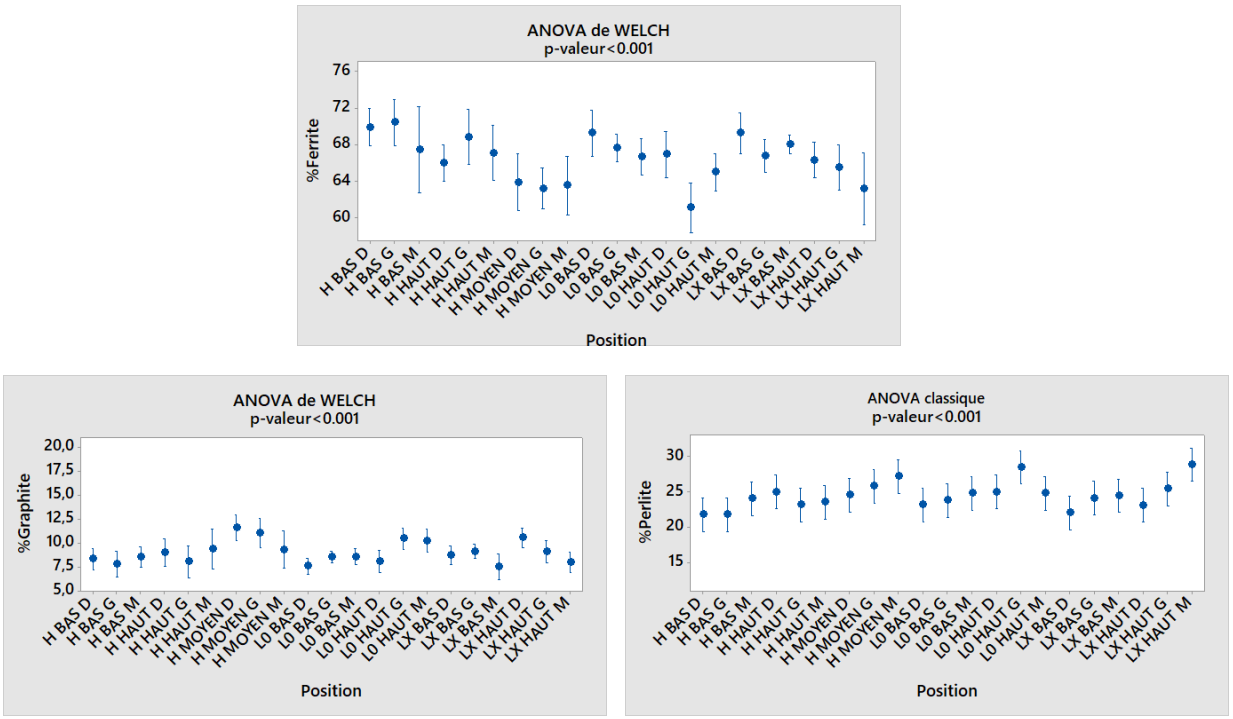


Figure 3.21 – *Effet de la position des micrographies sur les pourcentages des différents constituants des Y-blocks de taille IV pour les coulées J, K et L.*

Taille et position	Ferrite (%)	ETR (%)	Graphite (%)	ETR (%)	Perlite (%)	ETR (%)
I BAS : L0 & LX BAS	72±4	5,6	11±2	18	18±5	28
I HAUT : H MOYEN & H HAUT	73±4	5,5	9±3	33	17±4	24
I	**72±4**	**5,6**	**10±2**	**20**	**18±5**	**28**
I*	**73±4**	**5,5**	**10±2**	**10**	**18±5**	**28**
II BAS : L0 & LX BAS	67±4	6	12±1	8	21±4	19
II HAUT : H HAUT	68±4	5,9	11±2	18	21±5	24
II MOYEN : H MOYEN	62±5	8,1	12±1	17	26±5	19
II H MOYEN & H HAUT	65±5	7,7	12±2	17	23±6	26
II	**66±5**	**7,6**	**12±1**	**8**	**22±5**	**23**
II**	**67±4**	**6**	**12±1**	**8**	**21±4**	**19**
III BAS : L0 & LX BAS G, H BAS G & D	70±4	5,7	12±1	8	19±4	21
III MOYEN : H MOYEN G & D	69±5	7,2	11±3	27	20±5	25
III HAUT : L0 & LX HAUT D, H HAUT G & D	69±5	7,2	10±3	30	21±5	24
III	**69±4**	**5,8**	**11±2**	**18**	**20±5**	**25**
IV BAS DROITE : L0, LX & H BAS D	69±4	5,8	8±2	25	22±5	23
IV BAS MILIEU : L0, LX & H BAS M	67±5	7,5	8±2	25	24±5	14
IV BAS GAUCHE : L0, LX & H BAS F	68±4	5,9	9±2	22	23±3	13
IV BAS	**68±5**	**7,4**	**8±2**	**25**	**23±5**	**22**
IV MOYEN : H MOYEN G, D, M	64±5	7,8	11±3	27	26±6	23
IV HAUT DROITE : L0, LX & H HAUT D	66±4	6,1	9±2	22	24±4	17
IV HAUT MILIEU : L0, LX & H HAUT M	65±6	9,2	9±3	33	26±6	23
IV HAUT GAUCHE : L0, LX & H HAUT G	65±6	9,2	9±3	33	26±5	19
IV HAUT	**66±5**	**7,6**	**9±3**	**33**	**25±5**	**20**
IV	66±5	7,6	9±3	33	25±5	20

Tableau 3.10 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des pourcentages des constituants du groupe des coulées J, K et L en fonction de la taille et de la position intérieure des micrographies (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne, * = analyses effectuées sans considérer la position H BAS, ** = analyses effectuées sans la position H MOYEN).*

Caractéristiques du graphite

La figure 3.22 présente les valeurs moyennes et les intervalles de confiance des caractéristiques du graphite estimées en groupant les coulées J, K, L et en considérant l'ensemble des positions des micrographies pour les Y-blocks de tailles I à IV : densité de nodules, nodularité, diamètre équivalent des nodules mais aussi la proportion de graphite chunky.

La figure 3.22 montre clairement un effet de la taille sur la densité de nodules, la nodularité et le pourcentage de graphite chunky. Il n'y a par contre pas d'effet notable sur les valeurs de diamètre équivalent. La figure montre que l'augmentation de la taille des Y-blocks, donc du module thermique, est corrélée à une diminution de la densité de nodules et de la nodularité ainsi qu'à une augmentation concomitante du pourcentage de graphite chunky. Par ailleurs, même si des différences statiquement significatives peuvent exister sur la base du calcul des p-valeurs, le tableau 3.11 montre que, excepté pour le pourcentage de graphite chunky, il est possible de grouper les Y-blocks de tailles I et II pour estimer la densité de nodules, la nodularité et le diamètre équivalent des nodules car les DRM sont respectivement de 5%, 10% et 7%. De même, il est également possible de grouper les Y blocks de tailles III et IV pour estimer la nodularité, le pourcentage chunky et le diamètre équivalent des nodules car les DRM sont respectivement de 12%, 13% et 8%. Il plus discutable toutefois d'opérer de la même manière pour la densité de nodules car la DRM est de 22%.

Ainsi, la densité de nodules diminue de 421±108 nodules /mm2 pour les Y-blocks de tailles I et II à 253±117 nodules.mm^{-2} pour les Y-blocs de taille III puis à 208±89 nodules.mm^{-2} pour les Y-blocks de taille IV. La nodularité diminue de 73±13% pour les Y-blocks de tailles I et II à 43±22% pour les Y-blocks de tailles III et IV. Le pourcentage de graphite chunky passe de 0% pour les Y-blocks de taille I à 49±32% pour les Y-blocks de tailles III et IV. Le diamètre équivalent évolue peu et passe de 15±2 μm pour les Y-blocks de tailles I et II à 13±4 μm pour les Y-blocks de tailles III et IV. Il est à noter que, excepté pour le pourcentage de graphite chunky, les valeurs d'ETR des Y-blocks de tailles III et IV sont supérieures à celles des Y-blocks de tailles I et II pour toutes les autres caractéristiques. Cela traduit le fait que les estimations sont moins précises pour les Y-blocks de grandes tailles notamment pour les positions de normale H. Pour le pourcentage de graphite chunky, les valeurs des ETR sont très élevées pour tous les Y-blocks dans lesquels ce constituant se forme.

Taille	**Densité (nodules/mm²)**	**ETR (%)**	**Nodularité (%)**	**ETR (%)**	**Graphite chunky (%)**	**ETR (%)**	**Diamètre (μm)**	**ETR (%)**
I	430±115	27	76±8	11	0	0	14±2	14
II	411±100	24	69±17	25	19±25	132	15±3	20
I, II	421±108	26	73±13	18	9±18	200	15±2	13
III	253±117	46	46±24	52	45±33	73	14±4	29
IV	208±89	43	41±21	51	51±31	61	13±4	31
III, IV	222±101	45	43±22	51	49±32	65	13±4	31

Tableau 3.11 – *Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur les caractéristiques du graphite.*

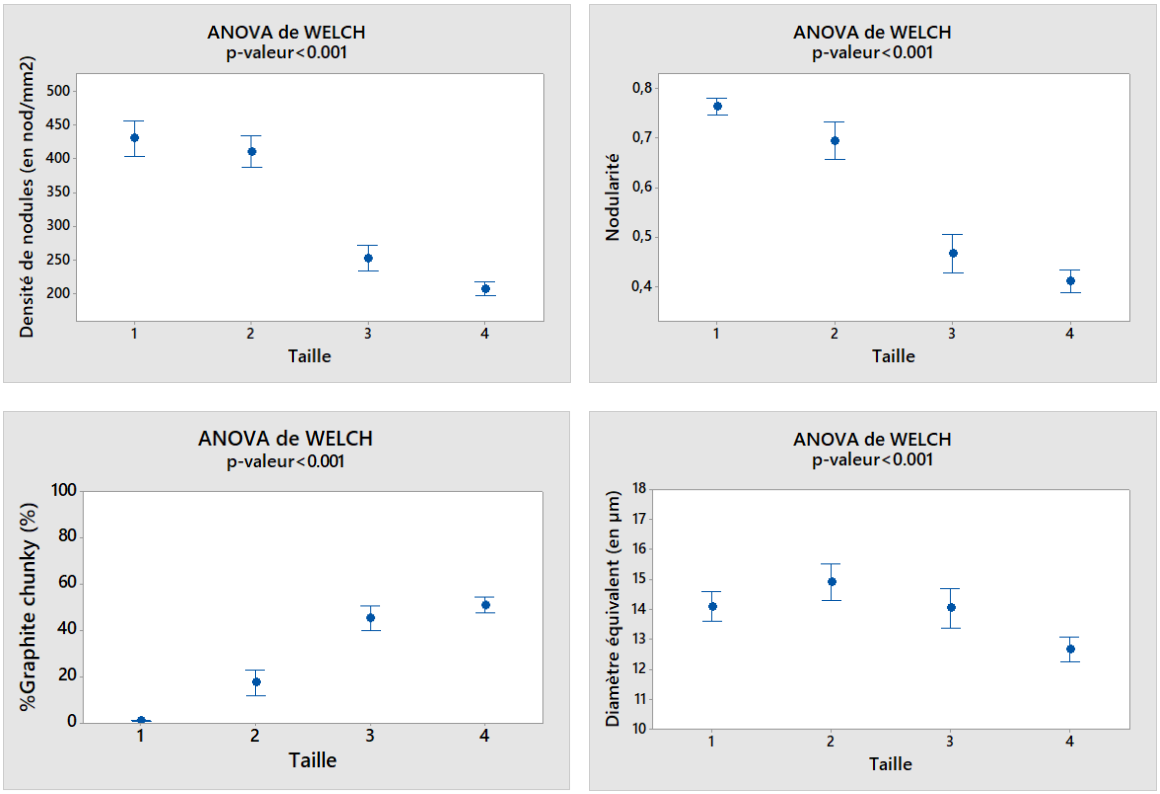


Figure 3.22 – *Effet de la taille des Y-blocks des coulées J, K et L sur les caractéristiques du graphite.*

Les figures 3.23 et 3.24 présentent l'effet de la position des micrographies sur les moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite dans les Y-blocks de tailles I et IV ; caractéristiques estimées en groupant les coulées J, K et L. L'ANNEXE A.4 comporte les graphiques, figures A.4.9 et A.4.10, pour les caractéristiques du graphite dans les Y-blocks de tailles II et III. Le tableau 3.12 résume l'effet de la position des micrographies sur les résultats obtenus pour les quatre tailles d'Y-blocks.

La figure 3.23 montre que pour les Y-blocks de taille I la position des micrographies a un effet sensible sur la densité de nodules mais pas sur la nodularité et le diamètre équivalent des nodules. La densité de nodules, la nodularité et le diamètre équivalent varient respectivement de 509±61 nodules.mm^{-2} à 281±70 nodules.mm^{-2} (DRM=81%), 78±7% à 73±7% (DRM=7%), 13±2μm à 16±2μm (DRM=23%) en comparant les positions basses et la position haute H HAUT. La DRM légèrement plus élevée pour le diamètre équivalent peut s'expliquer par le fait que les nodules sont légèrement plus gros en haut des Y-blocks de taille I ; ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour la coulée D. Par contre, contrairement à la coulée D, on note une différence de densité de nodules entre la position H MOYEN et H HAUT. La position H MOYEN présente une densité de nodules de 346±51 nodules.mm^{-2} et la position H HAUT de 281±70 nodules.mm^{-2} (p-valeur=0,007). La figure A.4.8 montre que les effets de la position des micrographies sur les caractéristiques évoluent pour les Y-blocks de taille II : la densité de nodules baisse dans une moindre mesure en fonction de la hauteur tandis que la nodularité baisse fortement. Le tableau 3.12 montre effectivement que, la densité de nodules et la nodularité sont

respectivement de 445±97nodules.mm^{-2} et de 79±4% en positions basses alors qu'elles sont de 389±68 nodules.mm^{-2} (DRM=14%) et 67±8% (DRM=18%) en position moyenne et de 330±86 nodules.mm^{-2} (DRM=35%) et 43±14% (DRM=84%) en position haute. De plus, la baisse de nodularité est couplée à la formation de graphite chunky, dont la proportion est de 28±13% et 55±19% pour les positions moyenne et haute alors qu'elle n'est que de 1.2±0.8% pour les positions basses (DRM=2183% et 4583%). Le diamètre équivalent est le même aux positions basses et moyenne (DRM=2%) mais est sensiblement inférieur en position haute (DRM=25%) ; il varie entre les positions basse et haute de 15±1μm à 12±2μm.

La figure A.4.9 montre l'effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite pour les Y-blocks de taille III. Le tableau 3.12 montre une légère baisse de la densité de nodules et une forte baisse de la nodularité avec la hauteur ; ces deux caractéristiques varient respectivement de 311±40 nodules.mm^{-2} à 260±88 nodules.mm^{-2} (DRM=20%) et de 72±9% à 29±7% (DRM=148%) en comparant les surfaces de normales L situées en bas et haut des Y-blocks. Ces évolutions de la densité de nodules et de la nodularité s'accompagnent d'une augmentation significative de la proportion de graphite chunky de 4±3% à 71±7% (DRM=1775%) et d'une baisse sensible du diamètre équivalent moyen de 17±2μm à 11±2μm (DRM=55%). La figure A.4.9 et le tableau 3.12 montrent des différences caractéristiques du graphite entre les positions de normale H situées à gauche et celles situées à droite, en bas ou en haut des Y-blocks. La surface d'analyse du plan H BAS G étant plus petite que celle de H BAS D (voir figure 2.10), les vitesses de solidification et de refroidissement y sont plus rapides et les temps de solidification plus courts. Cela se traduit par une densité de nodules et une nodularité plus élevées. Ces deux caractéristiques chutent entre les positions H BAS G et H BAS D respectivement de 419±64 nodules.mm^{-2} à 302±115 nodules.mm^{-2} (DRM=39%) et de 81±5% à 63±15% (DRM=29%). De plus, le pourcentage de graphite chunky est moins élevé à la position H BAS G qu'à la position H BAS D. Sa valeur est pour ces deux positions respectivement de 1.3±0.7% et 3±3%. Par ailleurs, les intervalles de confiance obtenus pour les différentes caractéristiques des positions L0, LX BAS G et H BAS D se recouvrent ; il est donc possible de regrouper ces positions. De la même manière, la surface de la position H HAUT D et plus petite que celle de la position H HAUT G. Le passage de la position H HAUT D à H HAUT G se traduit de nouveau par une baisse de la densité de nodules et de la nodularité, passant respectivement de 187±66 nodules.mm^{-2} à 131±99 nodules.mm^{-2} (DRM=43%) et de 33±22% à 18±9% (DRM=83%) et l'augmentation de la proportion de graphite chunky, passant de 67±22 à 82±10% (DRM=22%). De nouveau la figure A.4.9 montre que les intervalles de confiance obtenus pour les différentes caractéristiques des positions H MOYEN G & D et L0 & LX HAUT D se recouvrent et il est donc possible de regrouper ces positions. De plus, les valeurs de nodularité, de pourcentage de graphite chunky et de diamètre équivalent obtenues pour la position H HAUT D sont proches de celles de ce regroupement. Les DRM obtenus en comparant la position H HAUT D et le regroupement (H MOYEN G & D ; L0 & LX HAUT D) pour ces trois caractéristiques sont respectivement de 3%, 1% et 0%. Il existe par contre une différence de densité de nodules car la DRM est de 28%.

La figure 3.25 présente les micrographies avant attaque dans des plans de normale L situés côté attaque de coulée (positions L0) à différentes hauteurs et largeurs dans le Y-block de taille IV de la coulée L. Cette figure montre clairement que la densité de nodules diminue et que le pourcentage de graphite chunky augmente entre le bas et le haut du Y-block. Par

ailleurs, cette figure, ainsi que la figure 3.24 et le tableau 3.12 montrent que les caractéristiques microstructurales du graphite sont semblables pour les positions gauche G et droite D pour les Y-blocks de taille IV. Par contre, les valeurs ne sont pas les mêmes selon que la surface du plan des micrographies soit de normale H ou L. Dans le cas des positions basses, la densité de nodules est de 280±80 nodules/mm2 pour les surfaces de normale L tandis qu'elle n'est que de 196±79 nodules/mm2 pour les surfaces de normale H (DRM= 43%). Il en est de même pour la nodularité, le pourcentage de graphite chunky et dans une moindre mesure le diamètre équivalent dont les valeurs varient respectivement de 67±13% à 37±16% (DRM= 81%), de 10±15% à 51±25% (DRM=410%) et de 15±2μm à 12±4μm (DRM=25%) en comparant les surfaces de normales L et H. Cette différence peut s'expliquer par le fait non seulement que les surfaces analysées de normale H sont nettement plus grandes que celles de normale L mais aussi qu'elles s'étendent sur presque toute la longueur des Y-blocks (soit 100mm) alors que les surfaces de normale L sont proches des bords comme le montre la figure 3.26. On observe d'ailleurs que les valeurs d'ETR sont plus élevées pour les surfaces de normale H. Cela est la conséquence d'un trop faible nombre d'observations couplé à un gradient important de vitesses de solidification et refroidissement sur ces grandes surfaces entre les points situés sur les bords et ceux situés au centre qui se solidifient et refroidissent plus lentement. Comme le montre la figure 3.26, le gradient de vitesse de solidification et refroidissement induit un gradient des caractéristiques du graphite qui permet d'expliquer non seulement la plus grande variabilité mais aussi pourquoi la densité moyenne de nodules et la nodularité moyenne diminuent alors que le pourcentage de graphite chunky augmente dans une surface de normale H par rapport aux surfaces de normale L situées sur chaque bord à la même hauteur. Les valeurs de diamètre équivalent sont quant à elles légèrement plus faibles lorsqu'il y a la présence de graphite chunky car une partie des petites particules de graphite sont considérées comme des nodules et leurs valeurs de diamètre équivalent réduisent la moyenne globale de cette caractéristique

Par ailleurs, bien qu'il n'y ait pas de différence entre côtés droit D et gauche G des Y-blocks, des effets sont observés sur les caractéristiques du graphite selon la largeur quand les estimations sont faites à partir des micrographies dans les plans de normale L en positions basses. En effet, la densité de nodules, la nodularité et le pourcentage de graphite chunky varient respectivement de 280±80 nodules/mm2 à 214±59 nodules/mm2 (DRM=31%), 67±13% à 46±16% (DRM=46%), 10±15% à 43±26% (DRM=330%) en comparant les surfaces de normale L sur les côtés droit D et gauche G à celles de normale L en positions centrales M. On ne note toutefois pas d'effet significatif selon la largeur sur les valeurs de diamètre équivalent qui varient de 15±2μm à 13±2μm (DRM=15%). La même comparaison pour les surfaces de normale H conduit aux mêmes tendances, mais moins significatives, pour la nodularité et le pourcentage de graphite chunky. A contrario, l'effet observé pour la densité de nodules est inversé ; la valeur moyenne étant plus grande pour les surfaces en positions centrales que pour celles sur les côtés droite et gauche. Il faut toutefois garder à l'esprit que les estimations de la densité de nodules sont entachées de manière générale de variabilité (valeurs ETR élevées) ; variabilité accentuée quand elles sont effectuées dans des surfaces de normale H dans lesquelles existent un gradient des caractéristiques du graphite.

Les mêmes constats peuvent être effectués pour les positions hautes que pour les positions basses. A une exception près, quels que soient la surface ou le groupement de surfaces considéré, il est possible de constater que les valeurs de densité de nodules et de nodularité sont systéma-

tiquement plus faibles et celle du pourcentage de graphite chunky systématiquement plus élevée que celles de son homologue en positions basses. A noter que l'exception porte une fois de plus sur la comparaison de la densité de nodules dans des surfaces de normale H en positions centrales M, c'est à dire pour une caractéristique et des surfaces d'analyse engendrant des estimations entachées d'une forte variabilité. Pour les Y-blocks de taille IV, comme pour les autres Y-blocks, il existe des effets similaires de la hauteur sur les différentes caractéristiques du graphite. La densité de nodules, la nodularité et le pourcentage de graphite chunky varient respectivement de 280±80 nodules/mm2 à 218±55 nodules.mm^{-2} (DRM=28%), 67±13% à 45±18% (DRM=49%) et 10±15% à 47±28% (DRM=470%) en comparant les surfaces de normale L sur les côtés droite D et gauche G en positions basses aux surfaces homologues en positions hautes. Les mêmes effets de la hauteur sur les différentes caractéristiques peuvent être observés en considérant les surfaces de normale L mais localisées en positions centrales M. Pour les surfaces de normale H soit sur les côtés droit D et gauche soit en positions centrales M, les mêmes effets peuvent aussi être globalement observés mais les différences des estimations des caractéristiques du graphite dans ces surfaces analysées entre positions basses, moyennes et hautes sont moins marquées voire non significatives dans certains cas. Seule la densité de nodules dans la surface de normale H en position centrale M haute à une valeur de 242±171 nodules.mm^{-2} supérieure à celle de ses homologues en positions centrales M moyenne et basse respectivement de 136±71 nodules.mm^{-2} et 220±87 nodules.mm^{-2}. A noter qu'en ne tenant pas compte des résultats de la coulée J, la densité de nodules dans le plan de normale H en position centrale M haute à une valeur de 134±78 nodules.mm^{-2} plus en accord avec le reste des résultats expérimentaux.

En résumé pour les Y-blocks de taille IV, l'ensemble des résultats expérimentaux montrent une diminution de la densité de nodules et de la nodularité couplée à une augmentation du pourcentage de graphite chunky dans les surfaces de normale H par rapport à celles de normale L situées à la même hauteur. Il existe aussi un effet de la largeur et de la hauteur : les positions centrales et hautes qui se solidifient et refroidissent lentement présentent des densités de nodules et nodularités plus faibles ainsi qu'une plus forte proportion de graphite chunky en comparaison aux positions situées sur les côtés ou en bas des Y-blocks qui se solidifient et refroidissent plus vite.

D'une manière générale, l'ensemble des résultats expérimentaux de ce chapitre montrent que l'augmentation du module de refroidissement avec la taille du Y-block ne change pas ou peu les proportions des constituants mais conduit à une diminution de la densité de nodules, de la nodularité couplée à l'augmentation du pourcentage de graphite chunky. De plus, la formation de graphite chunky liée à l'augmentation du module de refroidissement mène à une augmentation des ETR obtenus pour les différentes caractéristiques du graphite ; il faut donc tenir compte de la forte variabilité existante sur les caractéristiques du graphite lorsqu'il y a présence de ce défaut.

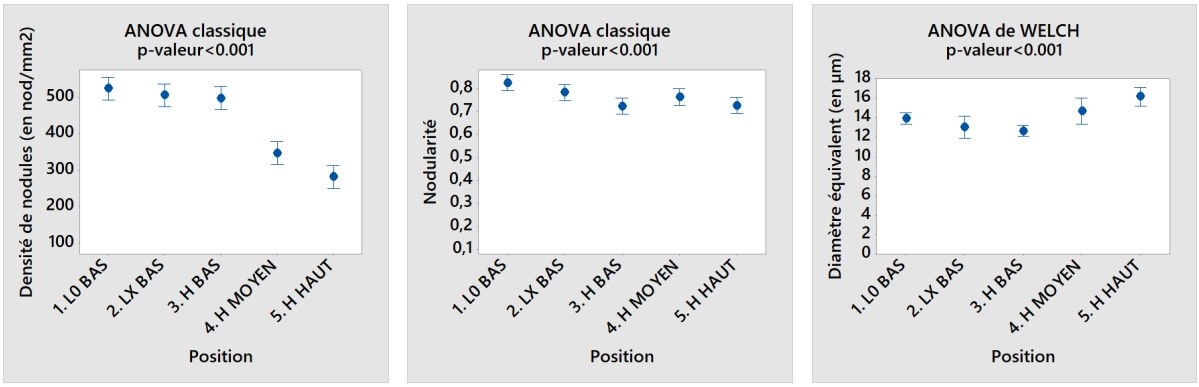


Figure 3.23 – *Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille I pour les coulées J, K et L.*

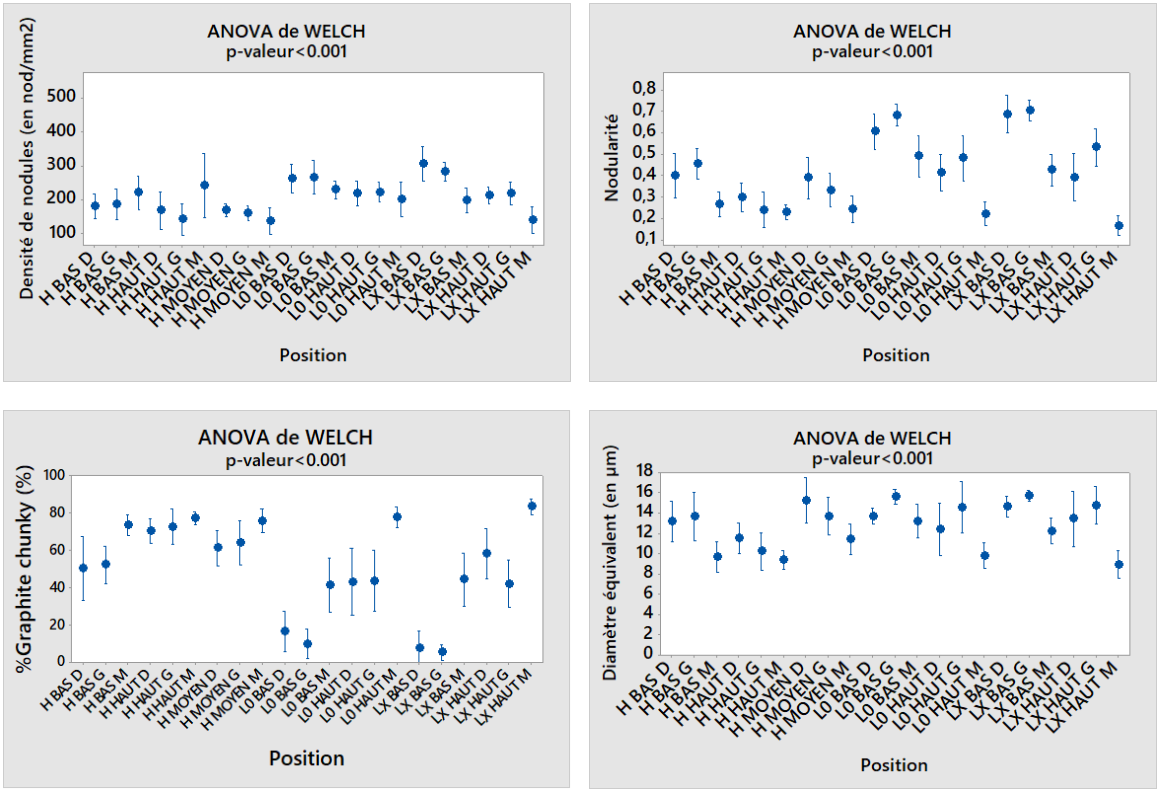


Figure 3.24 – *Effet de la position des micrographies sur les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille IV pour les coulées J, K et L.*

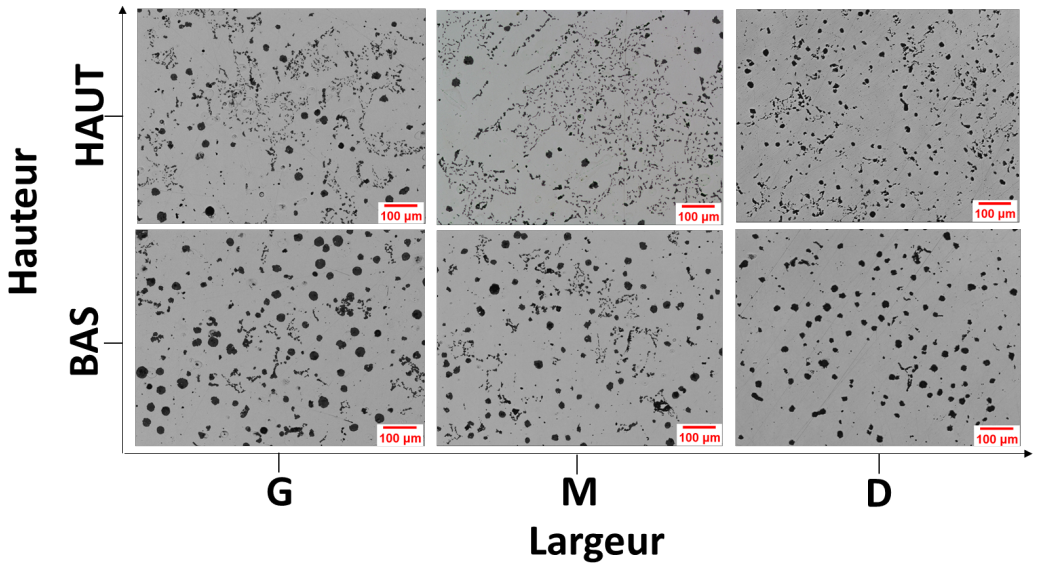


Figure 3.25 – *Micrographies de plans de normale L côté attaque de coulée (positions L0) dans le Y-block de taille IV de la coulée L en fonction de la hauteur et la largeur.*

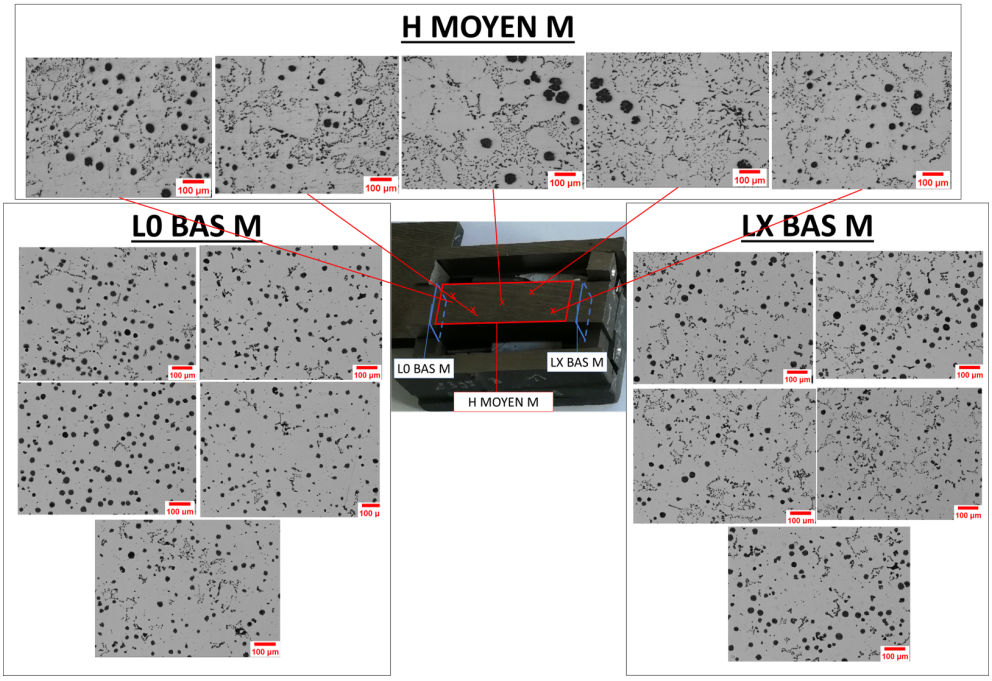


Figure 3.26 – *Micrographies avant attaque au NITAL aux positions L0 BAS M, LX BAS M et H BAS M des Y-blocks de taille IV de la coulée K.*

Taille	Densité (nodules/mm²)	ETR (%)	Nodularité (%)	ETR (%)	Graphite chunky (%)	ETR (%)	Déq (μm)	ETR (%)
I : L0 & LX BAS & H BAS	509±61	12	78±7	9	0	0	13±2	15
I : H MOYEN	346±51	15	76±8	11	0	0	15±2	13
I : H HAUT	281±70	25	73±7	10	0	0	16±2	13
I	**430±115**	**27**	**76±8**	**11**	**0**	0	**14±2**	**14**
II :L0 & LX & H BAS	445±97	22	79±4	5	1.2±0.8	67	15±1	7
II : H MOYEN	389±68	17	67±8	12	28±13	46	16±4	25
II : H HAUT	330±86	26	43±14	33	55±19	35	12±2	18
II	**411±100**	**24**	**69±17**	**25**	**19±25**	132	**15±3**	**20**
III : H BAS G	419±64	15	81±5	6	1.3±0.7	54	16±3	19
III : H BAS D	302±115	37	63±15	24	3±3	100	16±2	13
III : L0 & LX BAS G	311±40	13	72±9	13	4±3	75	17±2	12
III : L0, LX BAS G & H BAS D	308±73	24	69±12	17	3±3	100	17±2	12
III : H MOYEN D + G	262±62	24	36±9	25	64±9	14	11±2	18
III : L0 & LX HAUT D	260±88	34	29±7	24	71±7	10	11±2	18
III : H MOYEN D+G et L0 & LX HAUT D	261±76	29	32±9	28	68±9	13	11±2	18
III : H HAUT D	187±66	35	33±22	67	67±22	33	11±4	36
III : H HAUT G	131±99	76	18±9	50	82±10	12	10±5	50
III	**271±105**	**46**	**47±24**	**52**	**45±33**	**73**	**13±4**	**29**
IV L0 & LX BAS D	284±86	30	65±16	25	12±18	150	14±2	14
IV L0 & LX BAS G	274±73	27	69±9	13	7±12	171	16±1	6
IV H BAS D	181±67	37	40±18	45	50±31	62	13±4	31
IV H BAS G	186±81	43	46±13	28	52±18	35	14±4	29
IV : L0 & LX BAS D+G	280±80	29	67±13	19	10±15	150	15±2	13
IV : H BAS D+G	196±79	40	37±16	43	51±25	49	12±4	33
IV : L0 & LX BAS M	214±59	28	46±16	35	43±26	60	13±3	23
IV : H BAS M	220±87	40	27±10	37	73±10	14	10±3	30
IV L0 & LX HAUT D	216±55	25	40±18	45	51±29	57	13±5	38
IV L0 & LX HAUT G	220±56	25	51±17	33	43±26	60	15±4	27
IV H HAUT D	168±101	60	30±12	40	70±12	17	11±3	27
IV H HAUT G	142±84	59	24±15	63	73±17	23	10±3	30
IV : L0 & LX HAUT D+G	218±55	25	45±18	40	47±28	60	14±4	29
IV : H HAUT D+G	155±92	58	27±13	48	72±15	21	11±3	27
IV : L0 & LX HAUT M	171±86	50	19±9	47	81±9	11	9±3	33
IV : H HAUT M	242±171	71	23±6	26	77±6	8	9±2	22
IV* : H HAUT M	134±78	58	23±7	30	77±7	9	10±2	30
IV H MOYEN D	169±32	19	39±17	44	61±17	28	15±4	27
IV H MOYEN G	161±39	24	33±14	42	64±21	33	14±3	21
IV : H MOYEN D + G	165±35	21	36±16	44	63±19	30	14±4	29
IV : H MOYEN M	136±71	52	24±11	46	76±11	14	11±3	27
IV	**208±89**	**43**	**41±21**	**51**	**51±31**	61	**13±4**	**31**

Tableau 3.12 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite du groupe des coulées J, K et L en fonction de la taille et de la position intérieure des micrographies (ETR = Ecart-Type Relatif à la moyenne, * = analyses statistiques effectuées sans la coulée J).*

3.3 Bilan

Ce chapitre a permis de valider la méthode utilisée pour l'élaboration de la fonte de référence SiMoCrNi, le prélèvement des éprouvettes, les essais mécaniques et la caractérisation par analyse d'images des microstructures. L'étude de variabilité a révélé que :

- La limite élastique, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture de cette fonte GS fortement alliée diminuent légèrement en augmentant la taille de Y-block. La dureté est constante au sein des Y-blocks de tailles II, III et IV mais plus élevée au sein des Y-blocks de taille I. Les valeurs de résilience sont très faibles, quelle que soit la taille des Y-blocks.
- Les proportions moyennes des constituants ne changent pas ou peu, quelles que soient la taille ou la position des micrographies dans les Y-blocks. Les pourcentages estimés de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 68±5%, 10±3% et 22±5% ; soit des valeurs d'écarts-types relatif à la moyenne (ETR) respectivement de 7%, 30% et 23%.
- Les évolutions de caractéristiques mécaniques mentionnées ci-dessus en fonction de la taille de Y-block, donc de la vitesse de solidification et de refroidissement ou du module thermique, ne semblent donc pas corrélées aux proportions moyennes des constituants.
- La méthode d'estimation de la proportion de ferrite est reproductible mais celles des proportions de graphite et de perlite sont entachées de plus de variabilité.
- Alors que les valeurs de diamètre équivalent des nodules sont quasi-constantes, l'augmentation du module thermique mène à une diminution de la densité de nodules, de la nodularité couplée à la formation de graphite chunky.
- Les caractéristiques du graphite évoluent en fonction de la position dans le Y-block selon la longueur, la largeur et la hauteur. Ainsi la densité de nodules et la nodularité sont plus élevées aux positions basses ou aux positions proches du bord qui se solidifient et refroidissent plus vite. Les baisses de nodularité et de densité de nodules s'accompagnent de l'augmentation de la proportion de graphite chunky dans les positions qui se solidifient et se refroidissent lentement. Les caractéristiques du graphite évoluent dans le même sens quand la taille d'Y-block augmente donc quand la vitesse de refroidissement moyenne diminue.
- La méthode d'estimation de la nodularité et du diamètre équivalent est reproductible mais l'estimation de la densité de nodules et de graphite chunky est entachée de plus de variabilité. La précision des estimations se dégradent pour les Y-blocks de grande taille et pour des surfaces d'analyse de grandes dimensions dans lesquelles il existe un gradient des caractéristiques du graphite.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DE LA FONTE DE RÉFÉRENCE

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier expérimentalement les diverses transformations de phases qui se produisent au cours de la solidification et du refroidissement de la fonte de référence GS SiMoCrNi. Des moules ont ainsi été instrumentés à l'aide de thermocouples insérés à différentes positions dans les Y-blocks de taille I et de taille IV selon la méthode exposée au chapitre 2. Les températures caractéristiques de solidification qui seront déterminées à l'aide de la méthode proposée par Stan et al. [2018a] sont les suivantes : T_L, T_{eut}, Tmin, Tmax, T_S. Les valeurs obtenues seront comparées à celles des diagrammes d'équilibre stable et métastable, TE GREY et TE WHITE, calculées à l'aide des formules de Stan et al. [2018a] (Eq 1.5 et 1.6). L'identification des températures de solidification permettra de plus de calculer des temps de solidification. La méthode de Sertucha et al. [2010] permettra de mesurer les températures T_{start}, T_{trans} et T_{end} impliquées au moment de la transformation eutectoïde. Les températures TG, T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end} seront quant à elles déterminées par des essais de dilatomètrie avec des vitesses de chauffe et de refroidissement respectivement de 1°C.min^{-1} et de 0.5°C.min^{-1}. Les températures obtenues par analyse thermique et par dilatomètrie pourront ainsi être comparées à celles calculées à l'aide des formules de Gerval et Lacaze [2000]) (Eq 1.7, 1.8, 1.9 et 1.10) : $T_\alpha{}^0$, T_α, $T_p{}^0$, T_p.

Le deuxième objectif de ce chapitre est de simuler les courbes d'analyse thermique en tout point d'un Y-block et de les comparer à celles obtenues expérimentalement avec les moules instrumentés. Pour optimiser ces simulations, il sera nécessaire d'effectuer des essais Laser Flash sur des échantillons de fonte de référence et de sable. Ainsi les courbes d'évolution de conductivité thermique et capacité calorifique en fonction de la température pourront être intégrées aux simulations effectuées avec le logiciel de simulation du remplissage et de solidification Novaflow&Solid.

Sommaire

4.1 Courbes d'analyse thermique **115**
4.1.1 Présentation des courbes 115
4.1.2 Détermination des températures caractéristiques de solidification . . . 117
4.1.3 Détermination des températures caractéristiques de transformation eutectoïde 121
4.2 Résultats de dilatomètrie **124**
4.3 Essais LFA **127**
4.4 Simulations **129**
4.4.1 Comparaison des propriétés issues des différents modules et /ou mesures des essais LFA 129
4.4.2 Simulations préliminaires avec paramètres intrinsèques par défaut . . . 132
4.4.3 Intégration des résultats des essais LFA et des courbes d'analyse thermique 135
4.5 Bilan **141**

4.1 Courbes d'analyse thermique

4.1.1 Présentation des courbes

Les mesures des thermocouples pour les coulées K, L et M, ont permis d'obtenir les courbes présentées dans la figure 4.1. Les courbes ne sont pas présentées quand les thermocouples n'ont pas fonctionné correctement.

Pour les thermocouples positionnés en partie basse de la partie utile des Y-blocks en peau de pièce où les durées de solidification sont courtes, il n'est pas possible de distinguer visuellement de palier de solidification eutectique mais juste un accident sur l'une des trois courbes au voisinage de 1100°C. Seuls des changements de pente peuvent être détectés visuellement avec l'échelle choisie. Si la transformation eutectoïde qui se produit vers 850°C est facilement détectable pour les Y-blocks de taille IV, ce n'est pas le cas pour les Y-blocks de taille I.

Pour les thermocouples positionnés à mi-hauteur de la partie utile des Y-blocks et insérés à mi largeur où les durées de solidification sont plus longues que pour le cas précédent, les paliers de solidification eutectique sont observés pour les 2 tailles de Y-blocks au voisinage de 1150°C. Pour le Y-block de taille I, le palier est très court car la vitesse de refroidissement reste rapide. Par ailleurs, la transformation eutectoïde ne reste détectable facilement que pour les Y-blocks de taille IV.

Pour les thermocouples positionnés en haut de la partie utile des Y-blocks sous la masselotte et insérés au quart de la largeur où les durées de solidification sont plus longues, les constats sont quasi identiques à ceux effectués avec les thermocouples positionnés à mi-hauteur. La seule différence notable est la durée du palier de solidification eutectique qui est plus longue quand le thermocouple est inséré à cœur sous la masselotte ; ce qui est cohérent avec le fait que les transformations de phases se produisent avec des cinétiques plus lentes quand la vitesse de refroidissement diminue.

Il importe de noter la très grande reproductibilité des mesures enregistrées par les thermocouples en conditions similaires pour cette fonte GS de référence SiMo-CrNi. Cela confirme la reproductibilité importante de l'intégralité du protocole d'élaboration commun mis au point et développé dans le cadre de cette thèse pour l'ensemble des coulées. Il s'agit ici d'une étape de vérification indispensable avant de pouvoir étudier un quelconque effet d'éléments d'alliages sur la microstructure et les propriétés des fontes GS étudiées dans cette thèse.

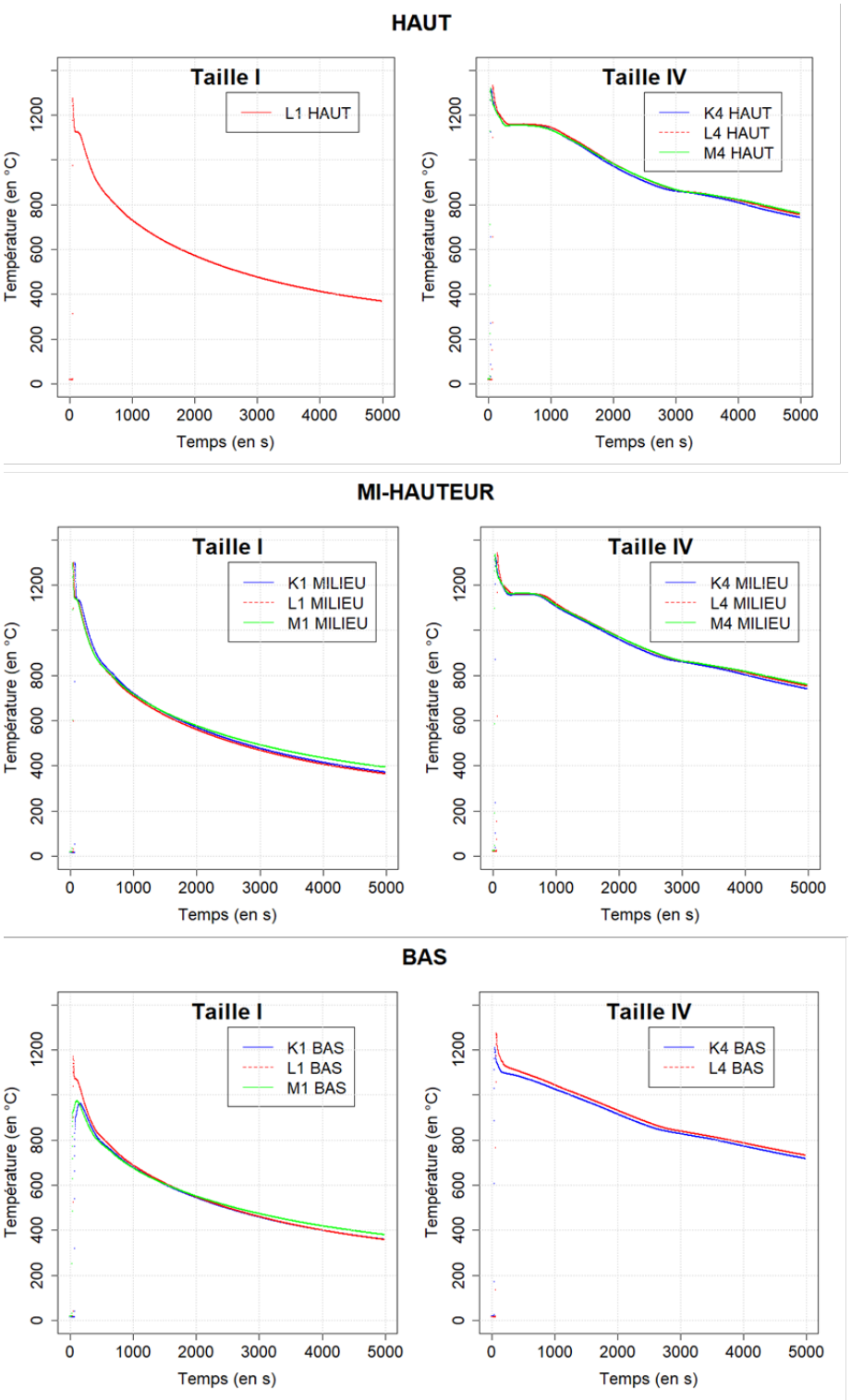


Figure 4.1 – *Comparaison des courbes de refroidissement pour les positions basse (en peau), à mi-hauteur (à 1/2 de la largeur) et haute (à 1/4 de la largeur) des Y-blocks de tailles I et IV pour 3 coulées de fonte GS de référence SiMoCrNi.*

4.1.2 Détermination des températures caractéristiques de solidification

Afin de déterminer plus précisément les différentes températures caractéristiques à partir des courbes d'analyse thermique, les dérivées première et seconde ont ainsi été tracées à l'aide de la méthode de Savitzky-Golay. Le choix de la valeur du paramètre M est primordial pour obtenir des valeurs de températures de transformation exactes. Celle-ci doit être choisie suffisamment élevée de sorte à lisser au maximum la courbe sans toutefois déplacer les positions des extrema. L'ANNEXE A.5 présente la comparaison des valeurs de températures caractéristiques obtenues en fonction des valeurs de M prises.

La figure 4.2 présente les courbes d'analyse thermique accompagnées des tracés des dérivées premières et secondes pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur et en haut de la partie utile du Y-block de taille IV pour la coulée L. Les températures caractéristiques de solidification identifiées à partir de ces courbes sont également précisées dans cette figure et les valeurs moyennes avec écarts-types sont reportées dans le tableau 4.1. Ce tableau présente également les résultats pour les coulées K et M ; les courbes d'analyse thermique accompagnées du traitement par la méthode de Savitzky-Golay étant reportées en ANNEXE A.5.

Sauf cas particuliers qui seront explicités plus loin dans le texte, les températures Tmin et Tmax auxquelles la valeur de la dérivée première s'annule sont précisées sur les sous-figures présentant les tracés des dérivées premières des courbes. De même, les températures T_L, T_{eut}, T_S pour lesquelles la valeur de la dérivée seconde s'annule sont précisées sur les sous-figures comportant les tracés des dérivées secondes des courbes. Chaque temps de solidification est obtenu en calculant la différence entre l'instant où la fonte atteint la température T_S et l'instant où elle atteint la température T_L. A noter que l'erreur liée à la méthode, plus précisément à l'utilisation d'un paramètre M trop grand reste acceptable : elle engendre une différence de 10°C sur la température du liquidus et une différence au maximum de 10s sur le temps de solidification (ANNEXE A.5).

Sachant que la chaleur libérée par la formation du graphite est très faible [Lesoult et al., 1997], le fait de détecter une température de liquidus laisse à penser qu'il existe une proportion non négligeable de dendrites d'austénite primaire au moment de la solidification même si la fonte étudiée est hypereutectique. Pour le thermocouple positionné en bas de la partie utile du Y-block qui se refroidit rapidement, il n'est possible de déterminer que les températures du liquidus T_L, de début de solidification eutectique T_{eut} et du solidus T_S ; qui sont respectivement de 1141°C±12°C, 1131±14°C et 1108±22°C. Une forte variabilité est observée sur la mesure de ces températures ; la détection de celles-ci est en effet plus difficile en position basse.

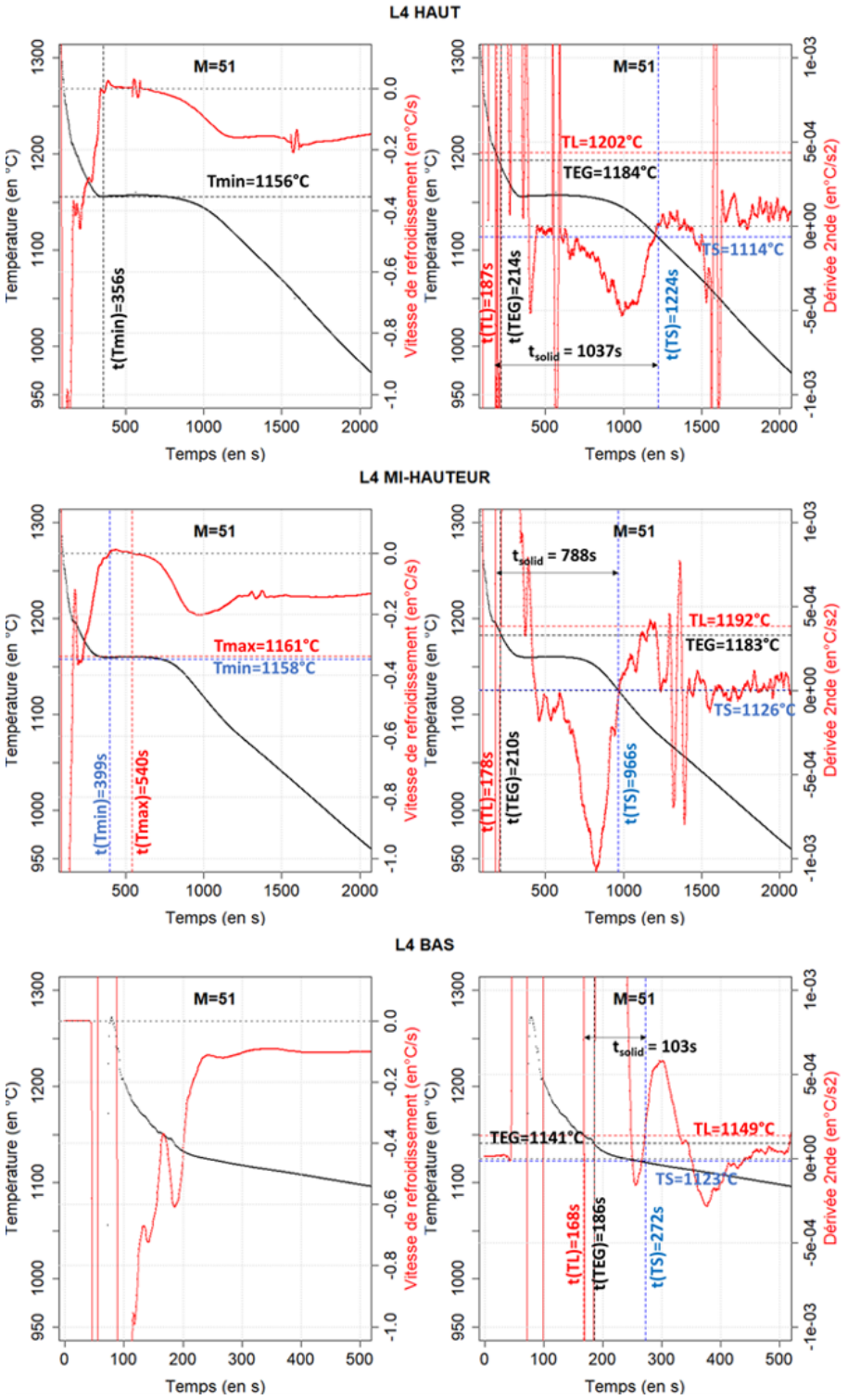


Figure 4.2 – *Détermination des températures caractéristiques de solidification pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur milieu et en haut de la partie utile du Y-block de taille IV de la coulée L de la fonte GS de référence SiMoCrNi.*

De la même manière, les températures caractéristiques de solidification sont illustrées à la figure 4.3 pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur et en haut de la partie utile du Y-block de taille I de la coulée L. Pour la position haute, seules les températures Tmin et T_S ont pu être déterminées et les temps de solidification sont alors calculés en considérant ces deux températures. Pour la position moyenne, il a été possible de déterminer Tmax pour les coulées K et M mais pas pour la coulée L. Pour cette dernière, la dérivée première est toujours négative pour ces deux positions haute et moyenne. L'instant correspondant à la température Tmin a alors été estimé au moment où la dérivée seconde tend la première fois vers zéro. Pour la position basse de la coulée L, la dérivée première passe par zéro et prend des valeurs positives ; elle permet donc d'estimer Tmin et Tmax en plus de T_S.

Les températures de début et de fin de solidification dépendent sans surprise de la vitesse de refroidissement au travers de la taille du Y-block. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus les valeurs de ces températures de transformation de phases sont élevées. En effet, les températures de début de solidification sont respectivement de l'ordre de 1200˚C et 1130˚C dans les Y-bocks de taille IV et de taille I. De même, les températures de fin de solidification sont respectivement de l'ordre de 1120˚C et de 1075˚C dans les Y-blocks de taille IV et de taille I. De plus on observe une surfusion, différence entre TE GREY=1155˚C (estimée avec la formule de Stan et al. [2018a] de l'équation 1.4) et Tmin, d'autant plus grande que la vitesse de solidification est élevée. Pour les Y-blocks de taille IV, les valeurs de Tmin expérimentales sont proches de TE GREY et les surfusions sont donc faibles. Pour les Y-blocks de taille I, les valeurs de surfusion observées pour les positions haute, médiane et basse sont respectivement de 31, 18 et 85˚C. Pour les Y-blocks de taille IV, la température T_S est largement supérieure à la température du diagramme métastable, TE WHITE=1080˚C (estimée avec la formule de Stan et al. [2018b] de l'Eq. 1.5). La solidification s'est donc déroulée selon le diagramme stable (formation de graphite) ; soit une solidification dite « grise ».

Pour les positions médiane et haute des Y-blocks de taille I, les valeurs de Tmin sont aussi supérieures à celle de la température du diagramme métastable TE WHITE et la température T_S de fin de solidification est légèrement inférieure à TE WHITE ; ce qui laisse penser que la majorité de la solidification s'est aussi faite selon le diagramme stable. Pour la position basse en peau, Tmin et T_S sont toutes deux inférieures à TE WHITE, la solidification devrait donc se dérouler selon le diagramme métastable (solidification « blanche »). Toutefois, compte tenu de la difficulté de positionnement de ce thermocouple et de la forte variabilité existante à cette position, ce résultat ne permet pas de conclure de manière affirmative sur le mode de solidification à cette position.

Le palier de solidification eutectique est très court en bas de partie utile en peau des Y-blocks de taille IV où la vitesse de refroidissement est la plus grande. De même, quelle que soit la position du thermocouple, la longueur des paliers eutectiques est très courte pour les Y-blocks de taille I qui se refroidissent plus rapidement que les Y-blocks de taille IV. Les durées de solidification des Y-blocks de taille I sont de l'ordre de 100 secondes quelle que soit la position du thermocouple. Les temps de solidification mesurés par le thermocouple positionné en bas du Y-block de taille IV sont équivalents à ceux mesurés dans les Y-blocks de taille I. Par contre, les temps de solidification des positions médiane et haute des Y-blocks de taille IV sont respectivement de 739±60s et 1024±12s.

Il est intéressant de noter que les températures de liquidus T_L enregistrées expérimentalement dans les positions médiane et haute des Y-blocks de taille IV (c'est à dire dans les conditions expérimentales où les vitesses de solidification sont les plus lentes et les plus proches de conditions d'équilibre) sont légèrement supérieures à la température de liquidus de 1172°C prédite par le diagramme d'équilibre Fe-C modifié de notre fonte GS de référence obtenu avec le logiciel de simulation Novaflow&Solid.

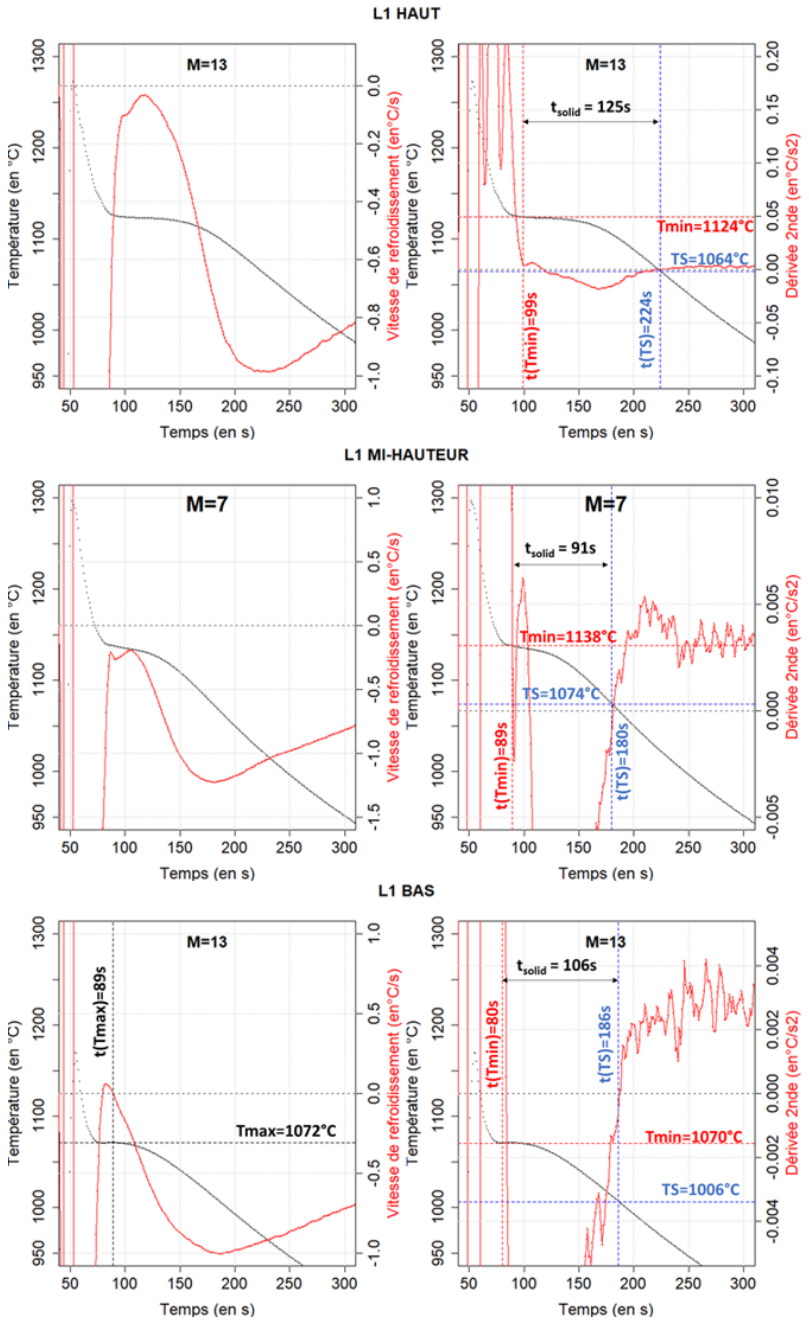


Figure 4.3 – *Détermination des températures caractéristiques de solidification pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur milieu et en haut de la partie utile du Y-block de taille I de la coulée L de la fonte GS de référence SiMoCrNi.*

Position	T_L (°C)	T_{eut} (°C)	Tmin (°C)	Tmax (°C)	T_S (°C)	Δtsolid. (s)	R(°C)
Taille IV							
Haut	1195±7	1179±6	1153±3	1156±1	1110±3	1024±12	2±2
Mi-hauteur	1200±11°	1183±5	1158±2	1163±4	1124±2	739±60	4±1
Bas	1141±12	1131±14	———	———	1108±22	135±45	0
Taille I							
Haut	———	———	1124	———	1064	125	———
Mi-hauteur	———	———	1136±3	1137±4	1075±5	94±4	———
Bas	———	———	1070	1072	1006	106	———

Tableau 4.1 – *Synthèse des températures caractéristiques de solidification pour les coulées K, L et M de la fonte GS de référence SiMoCrNi en fonction de la taille du Y block et de la position du thermocouple (R= recalescence = Tmax-Tmin).*

4.1.3 Détermination des températures caractéristiques de transformation eutectoïde

La figure 4.1 montre que la transformation eutectoïde n'est aisément détectable que pour les Y-blocks de taille IV. Ainsi, il n'a été possible d'extraire les températures caractéristiques de la transformation eutectoïde que pour les Y-blocks de taille IV. La figure 4.4 présente les courbes d'analyse thermique accompagnées des tracés des dérivées premières et secondes pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur et en haut de la partie utile du Y-block de taille IV pour la coulée L. Les températures de début et de fin de transformation eutectoïde ainsi que celle où la vitesse de transformation est maximale T_{start}, T_{trans} et T_{end}, correspondent aux températures définies dans les travaux de Sertucha et al. [2010]; Lacaze et al. [2012, 2016]. Identifiées à partir de ces courbes, ces températures sont également présentées dans la figure 4.4. T_{start} correspond à la température pour laquelle la courbe de vitesse de refroidissement change brutalement de pente, T_{trans} celle pour laquelle la dérivée seconde s'annule et Tend celle pour laquelle la courbe de refroidissement revient sur la courbe de base.

Le traitement par la méthode de Savitzky-Golay des courbes d'analyse thermique obtenues pour les coulées K et M sont reportés dans l'ANNEXE A.5. La synthèse des températures de transformation estimées par cette méthode dans les Y-blocks de taille IV pour les trois coulées K, L et M est présentée dans le tableau 4.2. Alors que la mesure de la température où la vitesse de transformation est maximum, T_{trans}, est précise, celles des températures de début et fin de transformation, T_{start} et T_{end}, sont entachées de bien plus de variabilité. Cela étant, ça ne se répercute pas sur les valeurs d'écart type obtenues en comparant les 3 coulées.

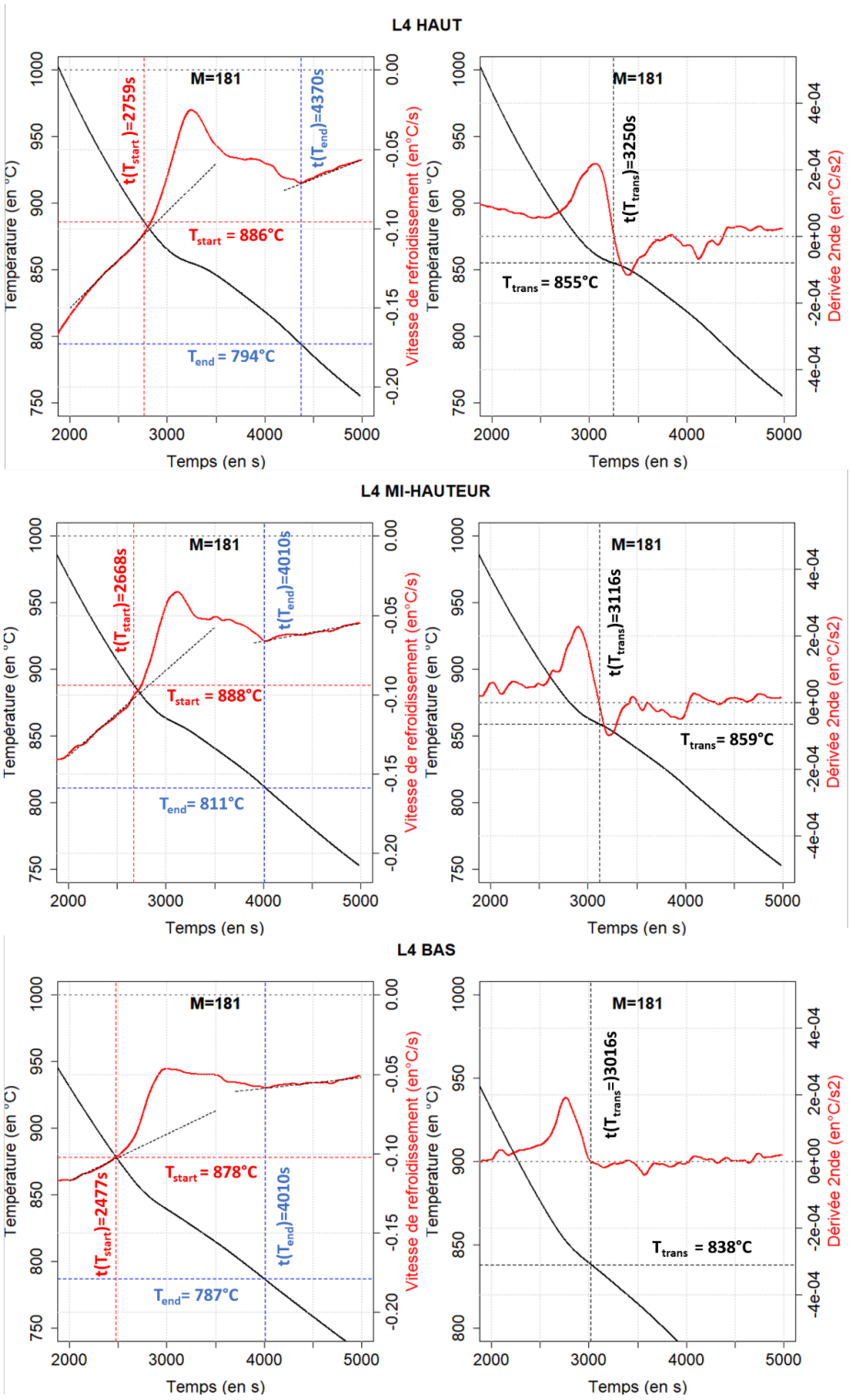


Figure 4.4 – *Détermination des températures de transformation eutectoïde pour les thermocouples positionnés en bas, à mi-hauteur milieu et en haut de la partie utile du Y-block de taille IV de la coulée L de la fonte GS de référence SiMoCrNi.*

Position	**Vitesses de refroidissement prises à 900°C**	T_{start} **(°C)**	T_{trans} **(°C)**	T_{end} **(°C)**
Haut	0.113±0,004°C/s (7°C.min^{-1})	883±4°C	855±1°C	795±3°C
Mi-hauteur	0.110±0,004°C/s (7°C.min^{-1})	888±6°C	859±2°C	812±1°C
Bas	0.113±0,004°C/s (7°C.min^{-1})	878±0°C	835±4°C	792±7°C
Y-BLOCK TAILLE IV	**0.112±0,004°C/s (7°C.min^{-1})**	**883±4°C**	**851±10°C**	**800±10°C**

Tableau 4.2 – *Synthèse des températures de transformation eutectoïde pour les coulées K, L et M de la fonte GS de référence SiMoCrNi des Y-blocks de taille IV en fonction de la position du thermocouple.*

Quelle que soit la position du thermocouple, la vitesse instantanée de refroidissement à 900°C juste avant d'atteindre la température de début de transformation eutectoïde est de 7 °C.min^{-1} dans les Y-blocks de taille IV. Ainsi, comme cette vitesse instantanée de refroidissement juste avant transformation eutectoïde est indépendante de la position du thermocouple au sein des Y-blocks de taille IV, les mesures expérimentales sont regroupées et valent respectivement T_{start}=883±4°C et T_{trans}=851±10°C pour la température de début de transformation et celle où la vitesse de transformation est maximale. Ces valeurs enregistrées sont très proches des valeurs $T_\alpha{}^0$=888°C et T_α=860°C calculées à l'aide des formules de Gerval et Lacaze [2000] mentionnées dans les équations 1.5 et 1.6 du chapitre 1 en considérant la composition chimique de la fonte GS de référence SiMoCrNi élaborée. Pour mémoire, ces deux températures bornent le domaine triphasé austénite + ferrite + graphite correspondant à la transformation eutectoïde du diagramme modifié stable ; $T_\alpha{}^0$ étant la température supérieure et T_α la température inférieure. Par ailleurs, les valeurs de température enregistrées pour la fin de transformation eutectoïde sont de T_{end} = 800±10°C. Ces températures sont donc largement inférieures aux températures $T_p{}^0$=848°C et T_p=841°C, calculées à l'aide des formules de Gerval et Lacaze [2000] mentionnées dans les équations 1.7 et 1.8 du chapitre 1 en considérant la composition chimique de la fonte GS de référence SiMoCrNi élaborée. Pour mémoire, ces deux températures bornent le domaine de triphasé austénite + ferrite + cémentite correspondant à la transformation eutectoïde du diagramme modifié métastable.

Les nombreux travaux présentés au chapitre 1 [Linares et al., 1997; Gerval et Lacaze, 2000; Lacaze et al., 2012, 2018; Lacaze et Sertucha, 2016; Lacaze, 2017] sur l'influence de la vitesse de refroidissement et de la composition chimique sur les températures de transformations eutectoïde de fontes GS montrent qu'au-dessus d'une valeur critique de vitesse de refroidissement de 1.2°C.min^{-1}, la transformation eutectoïde débute à une température inférieure à Tα en condition de refroidissement continu. Il est donc étonnant de détecter par analyse thermique le début de la transformation eutectoïde au voisinage de Tα^0 et non Tα à une vitesse de refroidissement de 7°C/min. Toutefois, dans les travaux très récents de González-Martínez et al. [2018b] sur des fontes GS ferritiques à haute teneur en silicium, les auteurs mentionnent que la formule proposée par Gerval et Lacaze [2000] pour le calcul de la température Tα s'applique pour des fontes avec des teneurs en silicium allant jusque 4% mais que celle-ci devrait être corrigée pour des valeurs supérieures ; ce qui le cas de notre fonte GS de référence SiMoCrNi qui en contient 5%. Ainsi la détection par analyse thermique du début de la transformation eutectoïde au voisinage de Tα^0

et non Tα à une vitesse de refroidissement de 7°C/min dans la présente thèse est probablement à mettre en relation avec une utilisation inadaptée des formules de Gerval et Lacaze [2000] à laquelle s'ajoute une probable différence de méthode expérimentale de détection de la température de début de transformation eutectoïde (en particulier : fréquence d'échantillonnage, méthode de lissage de la courbe dérivée et identification du point sur la courbe lié à la température T_{start}).

4.2 Résultats de dilatomètrie

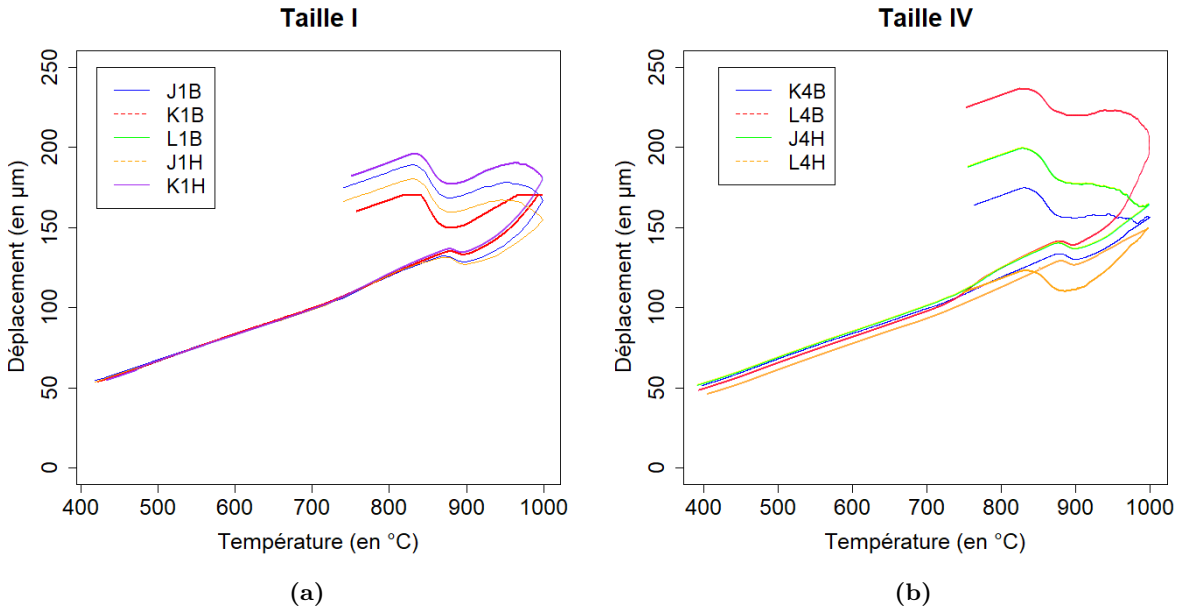
Les courbes de dilatomètrie obtenues pour des échantillons prélevés en bas et haut de la partie utile des Y-blocks de taille I et de taille IV des coulées J, K et L sont regroupées dans les figures 4.5(a) et 4.5(b). La figure 4.6 présente un exemple de traitement de données par la méthode de Savitsky-Golay pour déterminer les températures de transformation eutectoïde pour un échantillon prélevé dans le haut de la partie utile du Y block de taille I de la coulée K. Il est à noter sur cette figure la grande reproductibilité des mesures au chauffage jusque 700°C environ avant le début des transformations pour les deux tailles d'Y-blocks. La figure 4.6(a) montre les températures de début et de fin de transformation eutectoïde T^c_{start} et T^c_{end} au chauffage et la figure 4.6(b) les températures de début et de fin de transformation eutectoïde T^r_{start} et T^r_{end} au refroidissement. La synthèse des valeurs obtenues pour les températures de transformation eutectoïde et le coefficient de dilatation linéaire est reportée dans le tableau 4.3.

Les résultats montrent que, quelles que soient la taille des Y-blocks et la position de prélèvement des éprouvettes, les valeurs mesurées du coefficient de dilatation et des différentes températures de transformation eutectoïde sont fortement reproductibles entre les trois coulées. Comme pour les courbes d'analyse thermique, cela confirme à nouveau la reproductibilité importante de l'intégralité du protocole d'élaboration commun mis au point et développé dans le cadre de cette thèse pour l'ensemble des coulées. De plus, il faut rappeler que ces propriétés ont été mesurées avec une vitesse de chauffage de 1°C.min^{-1} et une vitesse de refroidissement de 0.5°C.min^{-1} ; vitesses beaucoup plus lentes que les vitesses instantanées estimées à 900°C lors du refroidissement des Y-blocks de taille I mais aussi de taille IV à partir des courbes d'analyse thermique. Ainsi, pendant ces essais de dilatométrie, la transformation eutectoïde se produit dans des conditions plus proches de l'équilibre que celles observées pendant le refroidissement continu des Y-blocks coulés dans les moules instrumentés avec des thermocouples.

Le coefficient de dilatation linéaire mesuré de notre fonte GS de référence SiMoCrNi ne dépend ni de la taille du Y block ni de la position de prélèvement de l'éprouvette. Sa valeur 14.9±0,3.10^{-6} °C^{-1} est en bon accord avec le coefficient de dilatation moyen de 13.5.10^{-6} °C^{-1} des fontes GS SiMo mentionné dans la norme AFNOR NF EN 16124 [AFNOR, 2011]. De plus, cette valeur est aussi en accord avec l'étude de Matsushita et al. [2015] concernant l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure de fontes GS ferritiques (%Si de 2.36% à 4.25%) dans laquelle ils obtiennent des coefficients de dilatation allant de 14 à 16.10^{-6}°C^{-1}. Les températures de transformation eutectoïde mesurées au chauffage et au refroidissement pour notre fonte GS de référence SiMoCrNi ne dépendent ni de la taille du Y-block ni de la position de l'échantillon. Lors du chauffage, la transformation de la ferrite en austénite débute vers 875°C et se termine vers 895°C tandis que lors du refroidissement, la transformation eutectoïde

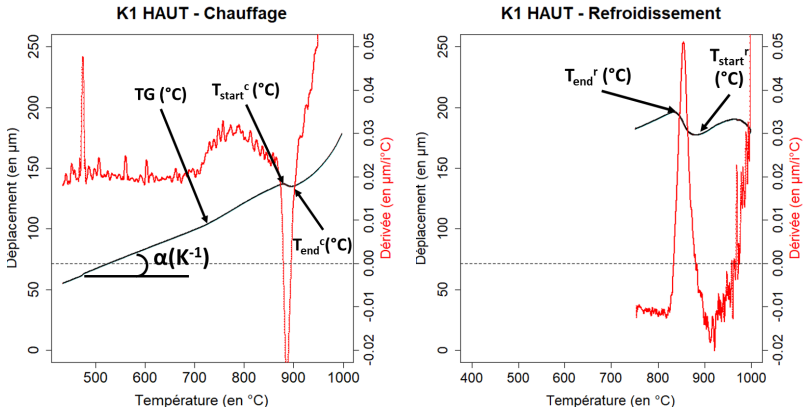
de l'austénite débute vers 885°C et se termine vers 830°C.

Ainsi, il est constaté que les températures de début de transformation eutectoïde estimées au chauffage T^c_{start} à une vitesse lente de 1°C.min^{-1} et au refroidissement T^r_{start} à une vitesse très lente de 0,5° C.min^{-1} sont très proches de celles mesurées par analyse thermique dans les Y-blocks de taille IV pour lesquels la vitesse instantanée de refroidissement à 900°C est de l'ordre de 7°C.min^{-1}. Ces températures de début de transformation eutectoïde estimées par dilatométrie sont par conséquent également proches de la température $T_\alpha{}^0$=888°C calculée à l'aide de la formule de Gerval et Lacaze [2000] mentionnée dans l'équation 1.8 du chapitre 1 et appliquée en considérant la composition chimique de la fonte GS de référence SiMoCrNi élaborée pendant cette thèse. La transformation eutectoïde semble donc débuter au refroidissement à vitesse très lente au franchissement de la température supérieure $T_\alpha{}^0$=888°C du domaine triphasé austénite + ferrite + graphite du diagramme d'équilibre stable modifié. Ce résultat est, cette fois-ci, en accord avec les travaux présentés au chapitre 1 [Linares et al., 1997; Gerval et Lacaze, 2000; Lacaze et al., 2016; Lacaze, 2017; Lacaze et al., 2018], qui montrent que la transformation eutectoïde démarre au voisinage de $T_\alpha{}^0$ au refroidissement pour des vitesses très lentes inférieures à 1.2 °C.min^{-1} et au chauffage pour des vitesses au moins supérieures à 0.08°C.min^{-1} [Rehder, 1965; Gerval et Lacaze, 2000]. La température de fin de transformation eutectoïde au refroidissement T^r_{end} est quant à elle significativement plus basse que la température T_α=860°C correspondant à la limite inférieure du domaine triphasé du diagramme d'équilibre stable modifié. Elle est même légèrement plus basse que la température inférieure T_p=841°C du domaine triphasé du diagramme d'équilibre métastable modifié associée à la transformation eutectoïde de l'austénite en perlite ; température également prédite à l'aide des formules de Gerval et Lacaze [2000] pour notre fonte de référence GS SiMoCrNi.



(a) (b)

Figure 4.5 – *Courbes de dilatomètrie obtenues pour les échantillons prélevés dans les Y-block (a) de taille I et (b) de taille IV des coulées J, K et L de la fonte GS de référence SiMoCrNi.*



(a) (b)

Figure 4.6 – *Détermination des températures de transformation eutectoïde et du coefficient de dilatation linéaire apparent (a) au chauffage (T^c_{start} et T^c_{end}) et (b) au refroidissement (T^r_{start} et T^r_{end}) un échantillon prélevé en haut du Y-block de taille I de la coulée K de la fonte GS de référence SiMoCrNi.*

Position	TG (°C)	T^c_{start} (°C)	T^c_{end} (°C)	T^r_{start} (°C)	T^r_{end} (°C)	Coefficient de dilatation ($°C^{-1}$)
Taille I						
Bas	700±3	880±2	896±2	882±3	832±3	15.1± 0.3.10-6
Haut	700±6	878±0	897±2	885±0	837±5	14.9± 0.2.10-6
Taille IV						
Bas	746±3	878±1	899±1	889±9	831±1	14.7± 0.1.10-6
Haut	727±58	879±3	901±1	887±1	832±2	14.9± 0.6.10-6
Taille I + Taille IV						
Bas+ Haut	716±29	878±3	898±2	885±4	833±3	14.9± 0.3.10-6

Tableau 4.3 – *Synthèse des températures de transformation eutectoïde et des coefficients de dilatation de la fonte GS de référence SiMoCrNi obtenus par dilatomètrie.*

La figure 4.5 et le tableau 4.3 montrent une variabilité faible des mesures de TG aux positions basse et haute du Y-block de taille I et basse des Y-blocks de taille IV. Par contre, une forte variabilité est observée pour les mesures enregistrées à la position haute des Y-blocks de taille IV. La température de graphitisation TG varie selon la taille. En effet, celle-ci est plus basse dans le cas des Y-blocks de taille I, avec une valeur de 700±3°C, en comparaison des positions basses et hautes des Y-blocks de taille IV dont les valeurs sont respectivement de 746±3°C et de 727±58°C. Le fort écart relatif observé à la position haute des Y-blocks de taille IV ne permet cependant pas de statuer sur un éventuel effet de la position. Il est intéressant de noter que ces phénomènes de gonflement qui démarrent avant le début de la transformation eutectoïde au chauffage, s'intensifient au voisinage de 1000°C, puis se poursuivent avant le début de la transformation eutectoïde au refroidissement. Une plus forte variabilité peut être notée de manière générale sur les phénomènes de gonflement dans les Y-blocks de taille IV que dans les Y-blocks de taille I. La figure 4.7 présente les microstructures observées après attaque au NITAL aux grossissements x100 et x500 après l'essai de dilatomètrie d'une éprouvette prélevée en position haute du Y-block de taille IV de la coulée L. Ces micrographies montrent que le chauffage a engendré différentes évolutions microstructurales qui se superposent à la transfor-

mation eutectoïde : 1) une diminution du pourcentage de graphite chunky 2) une diminution du pourcentage de perlite accompagnée d'une globularisation 3) de nombreux carbures ont été dissous. Ces observations qui sont en accord avec certains travaux présentés au chapitre 1 et au chapitre 2 montrent que différents phénomènes se déclenchent à différentes températures et peuvent se cumuler sur certaines plages de températures. La cémentite composant la perlite peut se décomposer dès 550°C et le carbone relâché va ainsi gonfler les nodules [Hervas, 2013] ; toutefois le chrome stabilisant la cémentite [Gao et al., 2013], il est attendu qu'elle se décompose à des températures élevées. Les carbures formés avec le molybdène se décomposent à des températures dépassant 925°C [Black et al., 2002]. De plus, Schissler et al. [1993] ont observé des phénomènes de décohésion entre matrice et nodules de fontes ferritiques avant la transformation eutectoïde. Ces trois phénomènes (décomposition de la perlite avec graphitisation, dissolution des carbures et décohésion entre nodules et matrice métallique) sont ainsi susceptibles d'avoir contribué au gonflement observé des échantillons de notre fonte de référence SiMoCrNi.

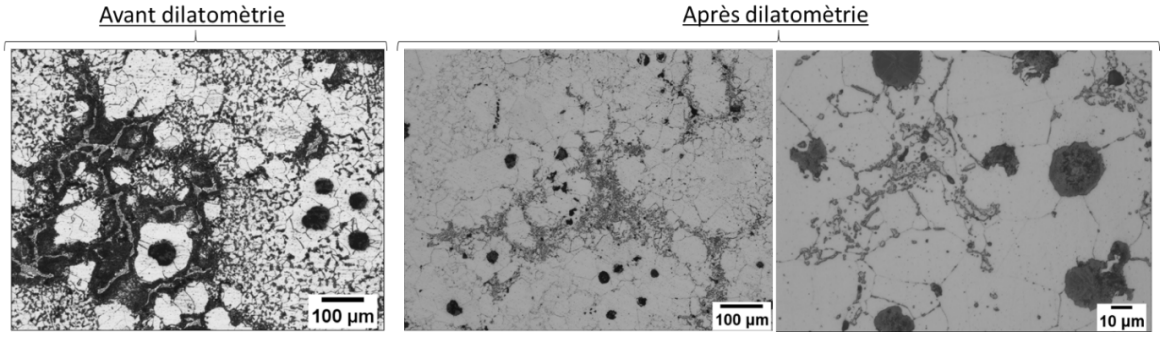


Figure 4.7 – *Microstructures observées après attaque au NITAL en grossissement ×100 (au centre) et ×500 (à droite) après l'essai de dilatométrie d'un échantillon prélevé en position haute du Y-block de taille IV de la coulée L. Ces microstructures sont comparées à celle observée dans ce même Y-block de taille IV en position H MOYEN M (à gauche).*

4.3 Essais LFA

Les résultats des essais LFA présentant l'évolution de la capacité calorifique et la conductivité thermique avec la température de la fonte de référence SiMoCrNi et du sable ALPHASET sont montrés respectivement dans les figures 4.8 et 4.9. L'évolution de diffusivité thermique du sable ALPHASET en fonction de la température a également été tracée dans la figure 4.9.

La courbe d'évolution de la capacité calorifique de la fonte avec la température présente un pic à 700°C qui correspond à la température de Curie comme déjà rapporté par d'autres auteurs [Parent-Simonin et Margerie, 2001; Przeliorz et Piątkowski, 2011]. De plus, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température est en accord avec les travaux de Wang et Li [2020] qui indiquent que celle-ci augmente jusqu'à une température généralement comprise entre 200°C et 300°C puis diminue très légèrement ou reste constante jusqu'au moins 500°C. Ces derniers ont mesuré des valeurs variant de 30 à 35 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des températures comprises entre 20°C et 500°C ; soit des valeurs proches de celles mesurées de 24 à 33 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans

cette thèse sur la même plage de températures. On note toutefois que les valeurs de conductivité thermique obtenues par essais LFA sont légèrement inférieures à celles obtenues par Wang et Li [2020]. Ne précisant toutefois pas la composition des fontes qu'ils étudient, les différences observées pourraient s'expliquer par des teneurs en éléments d'addition susceptibles d'impacter les proportions de constituants.

La figure 4.9 montre que la diffusivité thermique du sable diminue jusqu'à une température comprise entre 500˚C et 600˚C puis augmente jusqu'à 1000˚C. Ce résultat se traduit par une augmentation de la capacité calorifique sur toute la plage de températures et par une conductivité thermique qui reste constante jusque 500-600˚C puis augmente jusque 1000˚C. Il est intéressant de noter que la température à laquelle on observe un changement de pente est proche de la température à laquelle le quartz (forme stable de la silice) passe de sa forme quartz-α à quartz-β, soit 573˚C [Beauvais, 2011]. [Gibert et Mainprice, 2009] ont étudié l'effet de la température sur la diffusivité thermique du quartz. Ils ont ainsi observé la diffusivité thermique diminuait jusqu'à atteindre la température de transformation de phase puis restait constante. Cela étant les auteurs ont conduit leurs essais uniquement jusqu'à 800˚C. Ils ont relevé pour des températures comprises entre 100 et 800˚C des valeurs de diffusivité thermique allant de 0.5 à 2 $mm^2.s^{-1}$, soit des valeurs légèrement supérieures à celles mesurées dans cette étude.

(a) (b)

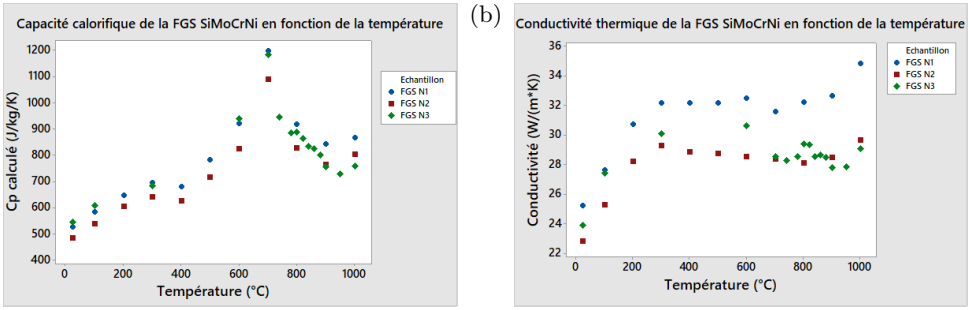
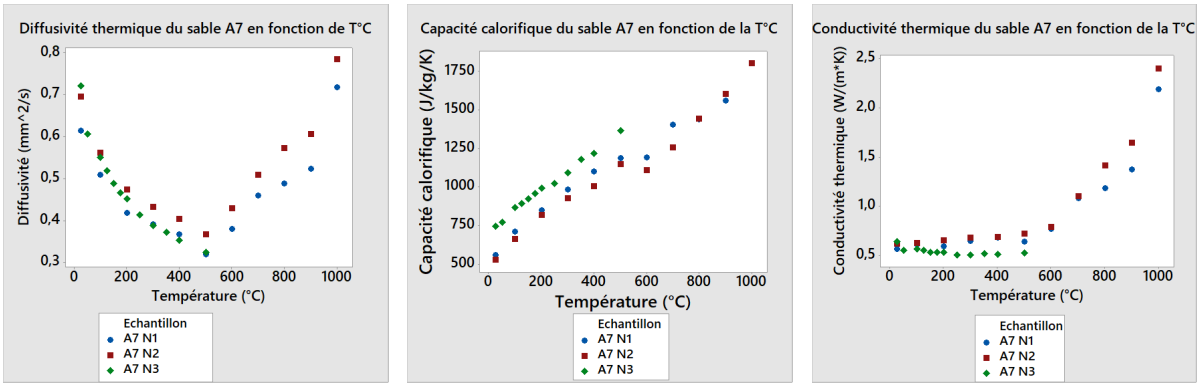


Figure 4.8 – *(a) Capacité calorifique et (b) conductivité thermique en fonction de la température de la fonte de référence SiMoCrNi mesurées par essais LFA.*



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.9 – *(a) Diffusivité thermique, (b) capacité calorifique et (c) conductivité thermique en fonction de la température du sable ALPHASET mesurées par essais LFA.*

4.4 Simulations

4.4.1 Comparaison des propriétés issues des différents modules et /ou mesures des essais LFA

La figure 4.10 compare les courbes d'évolution des propriétés thermophysiques de notre fonte de référence SiMoCrNi en fonction de la température obtenues en utilisant les modules "by-phases" (BP) et "mushy zone" (MZ) dans le logiciel Novaflow&Solid (NFS).

La composition chimique de la fonte de référence a été renseignée pour obtenir les différentes courbes d'évolution des propriétés thermophysiques en fonction de la température. Le module BP utilise des températures issues du diagramme d'équilibre modifié de la fonte de référence généré par NFS à partir de la connaissance de sa composition chimique. La figure 4.11 présente le diagramme Fe-C modifié de notre fonte de référence généré. Dans le module BP, les températures considérées sont la température du liquidus T_L=1172˚C et la température eutectique T_{eut}=1148˚C. A noter que NFS considère que la solidification s'arrête à une température de solidus dit cinétique et notée $T_S$kin. Par défaut, la valeur de température de solidus cinétique est considérée telle que $T_S$kin=T_{eut}-50˚C, soit dans ce cas $T_S$kin=1098˚C en utilisant le module BP. Au cours des simulations de remplissage d'un moule et de refroidissement utilisant le module BP ou le module MZ, NFS fait toutefois évoluer cette valeur de température de solidus cinétique en fonction du matériau de moulage sélectionné et du module de refroidissement.

Les températures caractéristiques de solidification de notre fonte de référence déterminées par analyse thermique ont été renseignées dans le module MZ pour obtenir les courbes d'évolution des propriétés en fonction de la température. Les températures moyennes de liquidus, T_L=1200˚C, eutectique, T_{eut}=1158˚C, et de solidus cinétique supposée égale à T_S, $T_S$kin=T_S=1124˚C, mesurées à l'aide des thermocouples situés au milieu des Y-blocks de taille IV ont ainsi été considérées. En effet, ce sont celles qui ont été enregistrées dans des conditions de refroidissement lent les plus proches de conditions d'équilibre. De plus, les mesures des essais LFA ont été utilisées pour tracer l'évolution des courbes de la conductivité thermique et de la capacité calorifique pour les températures inférieures ou égale à 1000˚C. Il faut souligner la bonne concordance entre les valeurs de conductivité thermique obtenues à 1000˚C entre les mesures des essais LFA de 31±3W.m^{-1}.K^{-1} et la valeur de 31W.m^{-1}.K^{-1} générée par les deux modules BP et MZ. La concordance est légèrement moins bonne pour la capacité calorifique entre les mesures des essais LFA de 808±54kJ.kg^{-1}.K^{-1} et la valeur de 759J.kg^{-1}.K^{-1} générée par le module MZ. L'écart de 6% constaté en considérant la valeur moyenne des essais LFA reste toutefois acceptable.

La figure 4.10 montre que pour les deux modules BP et MZ, la fraction liquide diminue comme attendu au refroidissement entre la température eutectique et la température du solidus. Pour le module BP la courbe de fraction liquide est déterminée à l'aide d'équations de Scheil modifiées basées sur le diagramme Fe-C modifié tandis qu'elle est tracée à partir de la composition chimique et des températures entrées par l'utilisateur pour le module MZ [1]. Le fait que

1. Les valeurs de fraction liquide prises en fonction de la température sont repositionnées avec le module MZ à l'aide d'un algorithme propre à NOVACAST et non divulgué par ces derniers pour des raisons de confidentialité.

la fraction liquide ne diminue sensiblement qu'à partir de la température eutectique s'explique à l'aide de l'équation basique de Scheil, de la teneur légèrement hypereutectique de la fonte de référence et du diagramme de phase modifié issue de NFS. D'après ce diagramme (figure 4.11), la teneur massique en carbone équivalent, CL, dans la phase liquide passe de 3.1% à 3.0% entre le liquidus et la température eutectique. Compte tenu de l'équation de Scheil basique fournie par l'équation 4.1, la fraction liquide ne baisse que de 0.1% entre ces deux températures.

$$f_L = (\frac{C_L}{C_0})^{1/(k-1)} \tag{4.1}$$

Comme attendu, la masse volumique diminue quand la température augmente. Elle chute dans la plage de températures correspondant à la fusion progressive de l'alliage et continue à diminuer ensuite quand il devient totalement liquide. Les courbes de masse volumique sont sensiblement semblables entre les deux modules BP et MZ ; toutefois la chute de masse volumique au moment de la solidification se déroule à des températures légèrement supérieures pour le module MZ car la température eutectique renseignée est supérieure à celle obtenue par le module BP. A noter qu'il est possible de modifier la courbe de masse volumique, et influer sur la chute de masse volumique au moment de la solidification, en modulant d'autres paramètres du module MZ : pourcentage d'austénite primaire, pourcentages de graphite attribués aux différentes phases de la solidification (avant la solidification eutectique, au début et à la fin de la solidification eutectique). Cependant la chute de la masse volumique au moment de la solidification n'a que peu d'effet sur les courbes d'analyse thermique simulées ; par contre cela a un effet sur les défauts de retassures observés au sein des Y-blocks.

Contrairement à celle obtenue avec les mesures des essais LFA, la courbe de conductivité thermique générée par le module BP pour les températures inférieures à 1000˚C montre que celle-ci diminue avec la température. D'après Wang et Li [2020], un tel effet de la température sur la conductivité thermique correspond plus à celui d'une fonte GL. Pour les températures au-dessus de 1000˚C, les deux modules donnent des valeurs similaires et la conductivité thermique chute brusquement au moment de la fusion.

Contrairement à la courbe d'évolution de capacité calorifique avec la température générée par le module MZ aux mesures des essais LFA, celle générée par le module BP ne présente pas de pic aux alentours de 700˚C correspondant à la température de Curie. Pour les températures au-dessus de 1000˚C, les deux modules donnent des valeurs identiques à l'exception de la conductivité thermique obtenue avec le module MZ qui, à l'instar de la masse volumique, chute au moment de la solidification à des températures supérieures à celle du module BP.

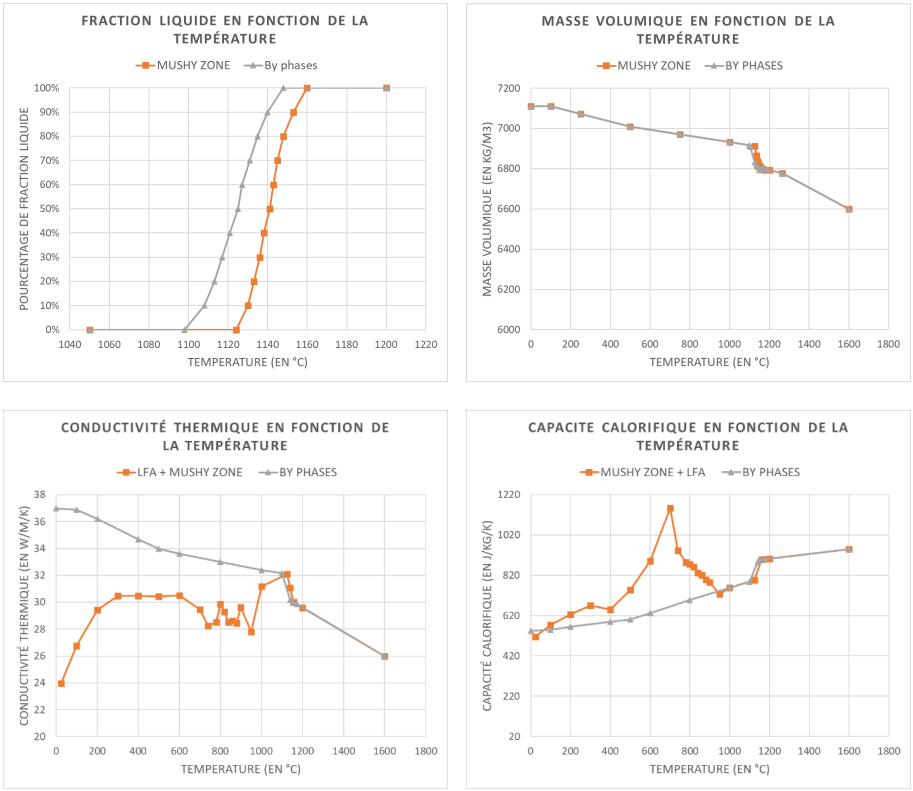


Figure 4.10 – *Comparaison des courbes d'évolution des propriétés thermophysiques de notre fonte de référence SiMoCrNi obtenues avec les modules « by-phases » et « mushy-zone » de NFS.*

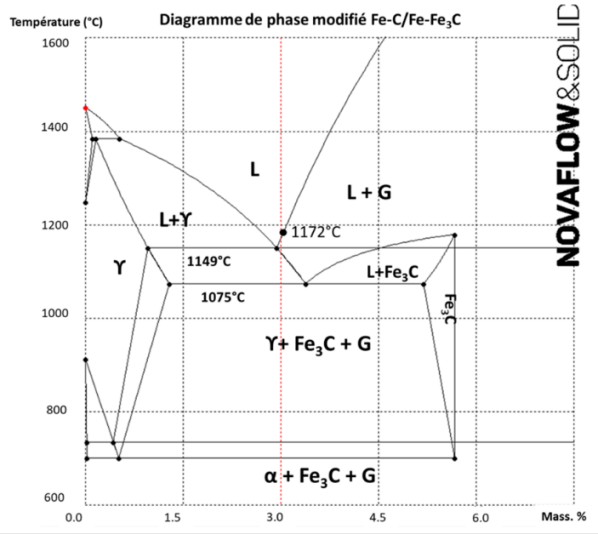


Figure 4.11 – *Diagramme de Fe-C modifié pour la composition de la fonte de référence.*

4.4.2 Simulations préliminaires avec paramètres intrinsèques par défaut

La figure 4.12 compare les résultats de simulations préliminaires aux courbes d'analyse thermique enregistrées pour les Y blocks de taille I et IV pour les trois positions de thermocouples lors de la coulée L. Les résultats de simulations préliminaires s'appuient sur les courbes d'évolution avec la température des propriétés thermophysiques générées par le module BP pour la fonte ainsi que celles proposées par défaut par NFS pour le sable ALPHASET et présentées sur la figure 4.13. Les propriétés thermophysiques proposées par NFS du sable évoluent légèrement entre 20°C et 1500°C pour la masse volumique et la conductivité thermiques qui passent respectivement de 1.550 à 1.365 kg.dm^{-3} et de 0.69 à 1.10 W.m^{-1}.K^{-1}. Par contre, la capacité calorifique passe de 770 à 1300 J.kg^{-1}.K^{-1}.

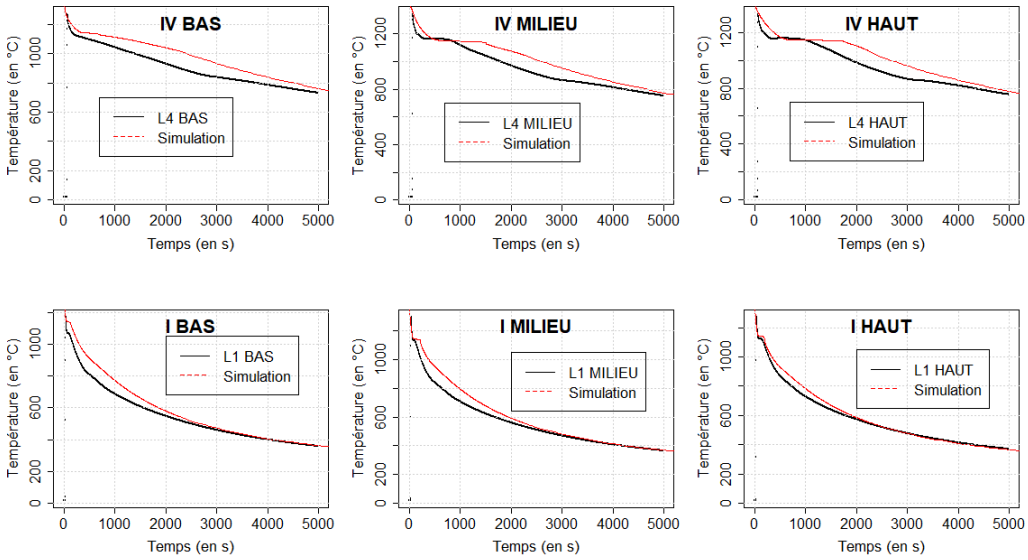


Figure 4.12 – *Comparaison entre données expérimentales des Y-blocks de la coulée L et simulation avec les paramètres intrinsèques par défaut et le module BP de NFS.*

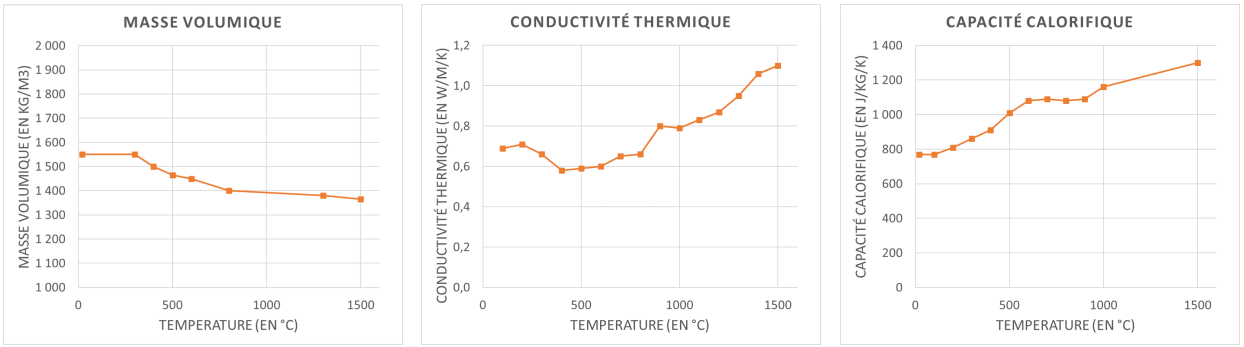


Figure 4.13 – *Propriétés thermophysiques en fonction de la température du sable ALPHASET proposées par défaut par NFS.*

Les résultats de ces simulations préliminaires montrent que :

(1) Les temps de solidification simulés sont plus longs que les temps de solidification expérimentaux ; notamment pour les Y-blocks de taille IV,

(2) Les refroidissements simulés pour les différentes positions des thermocouples dans le Y-block de taille IV sont plus lents que les refroidissements expérimentaux pendant toute la durée de la coulée,

(3) Les refroidissements simulés pour les différentes positions des thermocouples dans le Y-block de taille I sont plus lents que les refroidissements expérimentaux sur toute la première moitié de la coulée,

(4) Les refroidissements simulés pour les différentes positions de thermocouples dans le Y-block de taille I sont légèrement plus rapides que les refroidissements expérimentaux sur la seconde moitié de la coulée,

(5) Les températures simulées du palier solidification eutectique sont plus élevées que celles mesurées expérimentalement par tous les thermocouples dans le Y-block de taille I et celui en position basse dans le Y-block de taille IV,

(6) Pour les thermocouples situés au milieu et en haut du Y-block de taille IV, les températures simulées du palier de solidification eutectique sont en dessous de celles mesurées expérimentalement,

(7) La transformation eutectoïde n'est pas visible sur les courbes simulées.

Il importe de mentionner qu'il n'est pas surprenant de ne pas observer les effets de transformation eutectoïde sur les courbes simulées puisque le logiciel de simulation est destiné à simuler le remplissage d'un moule et de la solidification.

Le tableau 4.4 compare les résultats obtenus par simulation pour la température de solidus cinétique, $T_S$kin, les temps de solidification, Δtsolid., et les vitesses instantanées de refroidissement à 900˚C, $V_{900°C}$, juste avant transformation eutectoïde à ceux obtenus expérimentalement par analyse thermique. La température de solidus cinétique varie en fonction du module de refroidissement et du matériau de moulage ; les moyennes sont respectivement pour les tailles I et IV de 1111˚C et 1129˚C. Ces températures sont proches de celles mesurées dans les Y-blocks de taille IV. Par contre, elles le sont moins pour celles mesurées dans les Y-blocks de taille I avec une erreur relative, ER, toutefois maximale de 11% en position basse (mesure en peau). Quelle que soit la taille des Y-blocks, les temps de solidification simulés sont systématiquement plus élevés que ceux obtenus expérimentalement avec une ER maximale qui peut atteindre 246 % en position basse des Y blocks de taille IV. Les vitesses de refroidissement instantanées à 900˚C sont très proches de celles obtenues expérimentalement pour les Y-blocks de taille IV et l'ER est de 9% pour toutes les positions. Pour les Y blocks de taille I, contrairement à celles estimées expérimentalement, les vitesses de refroidissement instantanées à 900˚C simulées sont les mêmes pour toutes les positions et les valeurs d'ER varient de 36 à 246%.

Les valeurs d'erreur relative, ER, obtenues en comparant les résultats de simulation à l'expérience sont dans la majorité des cas élevées . Pour ces simulations préliminaires, les propriétés thermiques spécifiques du sable et de la fonte de référence mesurées à l'aide des essais LFA n'ont pas été intégrées. La figure 4.14 compare les valeurs des propriétés thermophysiques proposées par défaut par NFS pour le sable ALPHASET et les valeurs moyennes de celles mesurées à

l'aide des essais LFA. Si les valeurs de conductivité thermique et de la capacité calorifique sont proches pour des températures inférieures à 500°C, il est clair qu'au-dessus de cette température les valeurs mesurées s'écartent significativement des valeurs par défaut. Les valeurs de conductivité thermique et de capacité calorifique mesurées par les essais LFA sont supérieures à celles par défaut. Or, les valeurs de ces propriétés impactent nécessairement le refroidissement et par conséquent les résultats des simulations.

	Expériences			**Simulations préliminaires**					
Position	**TS (°C)**	**$\Delta t_{solid.}$ (s)**	**$V_{900^\circ C}$ (°C/s)**	**TSkin (°C)**	**ER (%)**	**$\Delta t_{solid.}$ (s)**	**ER (%)**	**$V_{900^\circ C}$ (°C/s)**	**ER (%)**
TAILLE I									
Haut	1064	124	-0.49	1112	4.5	180	45	-0.31	37
Mi-hauteur	1075	94±4	-0.60	1106	2.9	155	45	-0.30	50
Bas	1006	108	-0.69	1115	10.8	111	3	-0.30	57
TAILLE IV									
Haut	1110	1024±12	-0.11	1130	1.8	1388	36	-0.10	9
Mi-hauteur	1124	739±60	-0.11	1126	0.2	1161	57	-0.10	9
Bas	1108	135±45	-0.11	1130	2.0	467	246	-0.10	9

Tableau 4.4 – *Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés avec les erreur relatives associées (ER= Erreur relative). Les résultats simulés ont été obtenus en utilisant les propriétés thermiques issues du module BP pour la fonte de référence et celles par défaut du sable ALPHASET.*

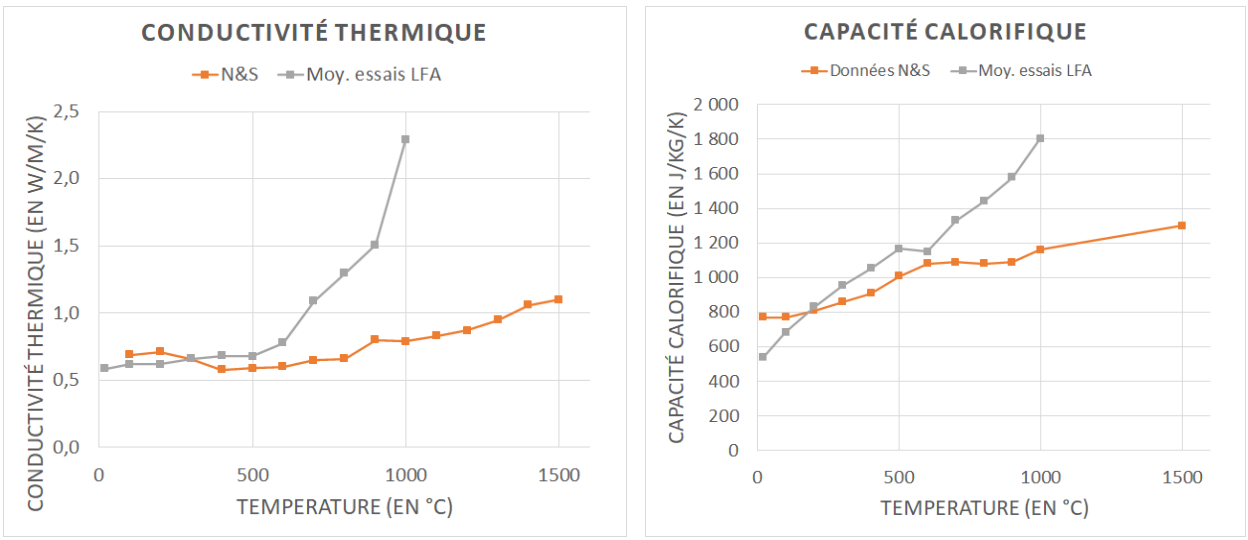


Figure 4.14 – *Comparaison pour le sable ALPHASET des propriétés proposées par défauts par NFS et celles mesurées à l'aide des essais LFA*

4.4.3 Intégration des résultats des essais LFA et des courbes d'analyse thermique

La figure 4.15 compare les courbes d'analyse thermique simulées obtenues de deux nouvelles façons aux courbes expérimentales. La figure 4.16 présente un zoom du palier de solidification. L'idée est de comparer les résultats expérimentaux et simulés en intégrant uniquement les valeurs expérimentales obtenues pour le sable dans un premier temps puis en intégrant les valeurs expérimentales du sable et de la fonte de référence SiMoCrNi dans un second temps. Pour la première série de simulations optimisées, le module BP a été utilisé pour les propriétés thermiques de la fonte et les mesures LFA pour celles du sable. Pour les températures supérieures à 1000˚C, les propriétés thermiques du sable ont été considérées constantes et de valeurs égales à celles mesurées à 1000˚C dans un premier temps. Dans un second temps, ce sont les valeurs moyennes des propriétés thermiques extrapolées qui ont été considérées dans les simulations. Pour la deuxième série de simulations optimisées, ce sont à la fois les mesures LFA effectuées sur le sable et celles sur la fonte de référence SiMoCrNi qui ont été considérées. Pour compléter les mesures LFA de la fonte de référence SiMoCrNi, les températures caractéristiques de solidification expérimentales estimées par analyse thermique ont été intégrées au module MZ pour générer ses propriétés thermiques pour les températures supérieures à 1000˚C. Pour cette deuxième série de simulations, les propriétés thermiques du sable ont été considérées constantes et de valeurs égales à celles mesurées à 1000˚C dans un premier temps.

Le tableau 4.5 compare les valeurs de la première série de simulations optimisées aux valeurs expérimentales de la température de solidus cinétique, du temps de solidification, de la vitesse de refroidissement instantanée à 900˚C juste avant la transformation eutectoïde pour les différentes positions des thermocouples dans les Y-blocks de tailles I et IV. Les résultats obtenus en utilisant l'un ou l'autre des essais LFA N1 et N2 effectués sur le sable sont présentés dans ce tableau afin d'apprécier l'impact sur les temps de solidification simulés. Les résultats montrent que l'intégration des valeurs obtenues par essais LFA du sable permet d'améliorer grandement l'adéquation entre résultats expérimentaux et simulés. Pour la température de solidus cinétique, les ER qui étaient déjà basses pour les simulations préliminaires des Y-blocks de taille IV se sont encore réduites avec la première série de simulations optimisées. Elles sont quasiment inchangées pour les Y-blocks de taille I. Pour le temps de solidification, les ER sont de 5 et 7% pour les positions à mi-hauteur et en haut des Y-blocks de taille I alors qu'elles étaient de 45% avec les simulations préliminaires. De même, les ER sont de 7 et 18% alors qu'elles étaient de 57 % et 36% aux mêmes positions pour les Y-blocks de taille IV. Pour la position basse de ces derniers, l'ER reste encore élevée bien qu'elle soit déjà significativement réduite en passant de 246% à 81%. Au contraire, l'ER est passée de 3% à 33% pour cette même position pour les Y-blocks de taille I. Pour la vitesse de refroidissement instantanée à 900˚C des Y-blocks de taille I, les valeurs simulées changent maintenant avec la position du thermocouple et les ER sont comprises entre 6 et 17% alors qu'elles étaient comprises entre 31 et 200%. Pour la vitesse de refroidissement instantanée à 900˚C des Y-blocks de taille IV, les ER sont identiques pour cette première série de simulations optimisées et les simulations préliminaires. Par ailleurs, le tableau 4.5 montre que quelle que soit la position ou taille de Y-block, les séries de mesures (N1, N2) ou leur moyenne donnent des valeurs d'ER proches.

En résumé, les résultats de simulation après intégration des mesures LFA effectuées sur le sable sont en très bon accord avec les courbes d'analyse thermique expérimentales enregistrées à mi-hauteur pour les deux tailles de Y-blocks. En position haute, l'accord entre courbes simulées et expérimentales est aussi très bon pour les Y-blocks de taille I et reste acceptable pour les Y-blocks de taille IV. Par contre, les résultats de simulation ne sont pas en accord avec les courbes d'analyse thermique expérimentales enregistrées en bas pour les deux tailles de Y-blocks. Cela étant, il est probable que cette erreur soit à mettre en relation avec la difficulté de mise en place de ces thermocouples en peau de pièce dans le moule instrumenté. D'autre part, parmi les différentes coulées avec moules instrumentés, seul le thermocouple de la coulée L a fonctionné pour l'enregistrement des courbes d'analyse thermique en position basse des Y-blocks de taille I.

La figure 4.17 présente les températures du sable autour des Y-blocks de tailles I et IV obtenues en utilisant les moyennes des mesures LFA sur le sable. On observe que la température du sable proche de l'interface avec le Y-block de taille I atteint un maximum proche de 1020˚C ; celle à l'interface des Y-blocks de taille IV est proche de 1080˚C. Ces températures excèdent donc légèrement la température limite des mesures LFA de 1000˚C. Toutefois, l'utilisation de valeurs moyennes extrapolées pour les températures supérieures à 1000˚C ne change pas ou peu les résultats de simulation.

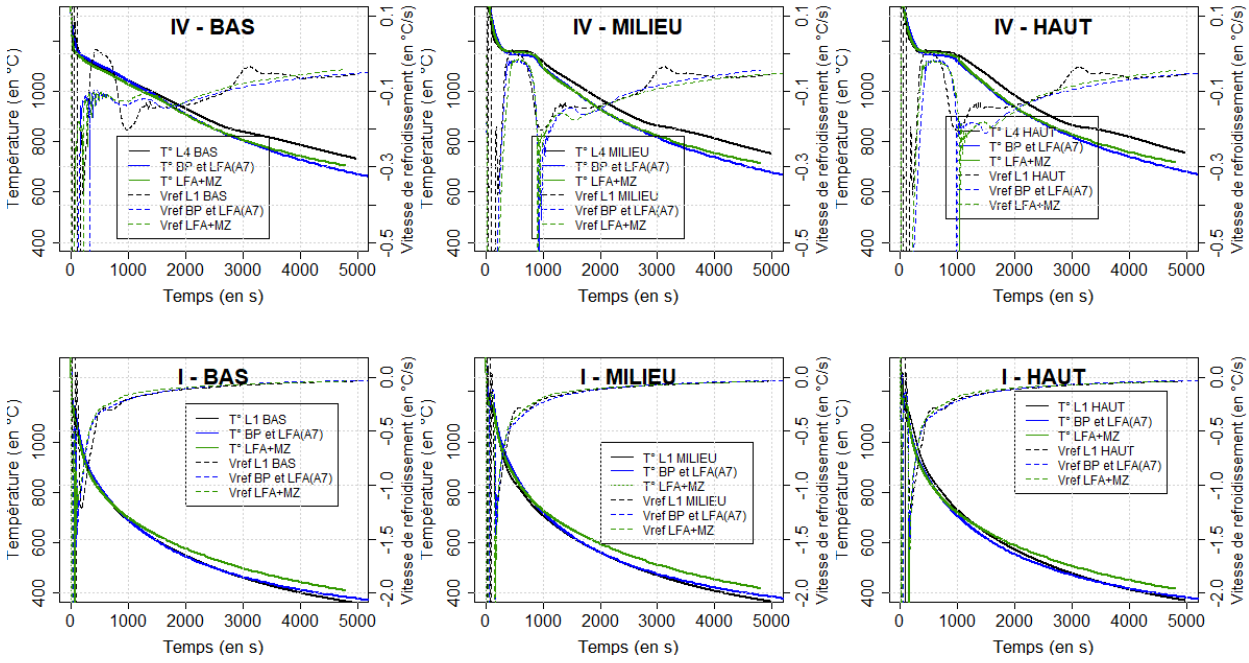


Figure 4.15 – *Comparaison des courbes d'analyse thermique expérimentales et simulées en intégrant des résultats expérimentaux des essais LFA combinés à utilisation du module « mushy-zone » ou en utilisant les données issues du module « By-phases » pour la fonte et les données LFA pour le sable.*

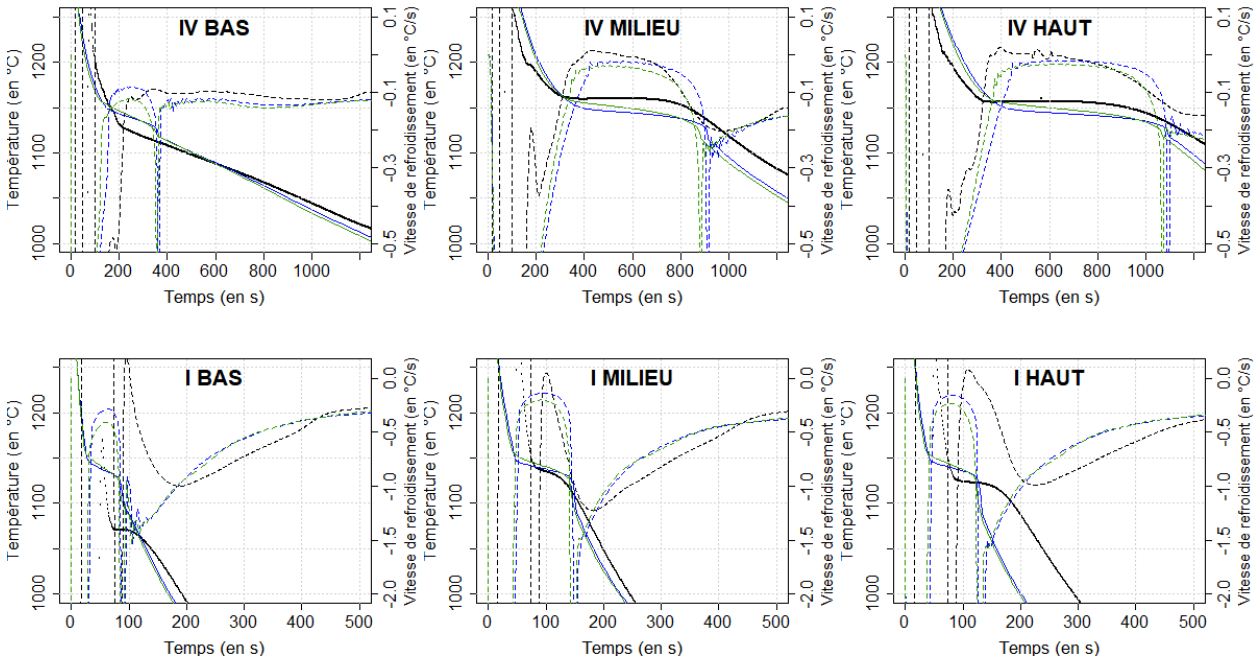


Figure 4.16 – *Comparaison au moment de la solidification entre courbes d'analyse thermique expérimentales et simulées après optimisation.*

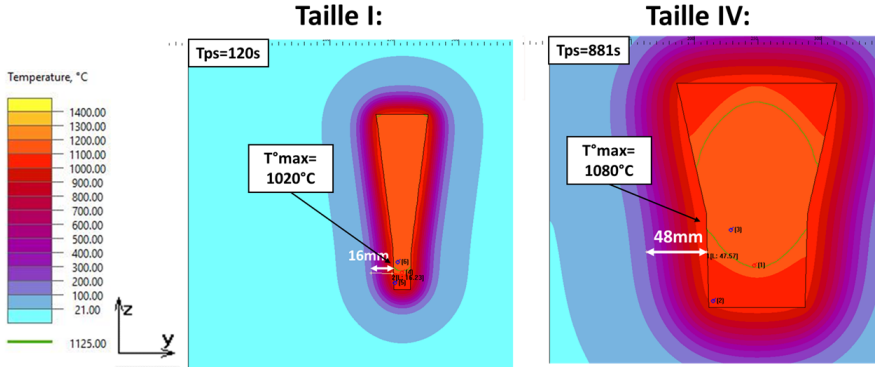


Figure 4.17 – *Températures maximales atteintes par le sable pour les Y-blocks de tailles I et IV.*

		Expériences			Simulations optimisées : 1ère série					
Position		T_S (°C)	Δtsolid. (s)	$V_{900°C}$ (°C/s)	$T_S$kin (°C)	ER (%)	Δtsolid. (s)	ER (%)	$V_{900°C}$ (°C/s)	ER (%)
TAILLE I										
Haut	N1	1064	124	-0.49	1115	4.8	120	3	-0.46	6
	N2				1115	4.8	116	6	-0.49	0
	Moy.				1115	4.8	118	5	-0.46	6
	Moy. extrap.				1111	4.3	117	6	-0.47	4
Mi-hauteur	N1	1075	94±4	-0.60	1115	3.7	103	10	-0.50	17
	N2				1115	3.7	98	4	-0.53	12
	Moy.				1115	3.7	101	7	-0.50	17
	Moy. extrap.				1109	3.2	100	6	-0.50	17
Bas	N1	1006	108	-0.69	1115	11	71	34	-0.57	17
	N2				1115	11	69	36	-0.59	14
	Moy.				1115	11	72	33	-0.57	17
	Moy. extrap.				1104	10	71	34	-0.55	20
TAILLE IV										
Haut	N1	1110	1024±12	-0.11	1120	0.9	851	17	-0.12	9
	N2				1120	0.9	810	21	-0.13	9
	Moy.				1120	0.9	835	18	-0.12	18
	Moy. extrap.				1120	0.9	824	20	-0.12	9
Mi-hauteur	N1	1124	739±60	-0.11	1120	0.1	701	5	-0.12	9
	N2				1120	0.1	666	10	-0.13	18
	Moy.				1120	0.1	687	8	-0.12	9
	Moy. extrap.				1123	0.1	677	8	-0.12	9
Bas	N1	1110	135±45	-0.11	1120	1.1	254	88	-0.12	9
	N2				1120	1.1	237	76	-0.13	18
	Moy.				1120	1.1	245	86	-0.12	9
	Moy. extrap.				1121	1.2	239	77	-0.12	9

Tableau 4.5 – *Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés avec les erreur relatives associées (ER= Erreur relative). Les résultats simulés ont été optimisés en utilisant les propriétés thermiques issues du module BP pour la fonte de référence et en intégrant celles déterminées à partir des essais expérimentaux LFA pour le sable ALPHASET.*

Le tableau 4.6 compare les résultats de la seconde série de simulations optimisées aux résultats expérimentaux des courbes d'analyse thermique. Cette seconde série de simulations a été effectuée une nouvelle fois en utilisant le module MZ et en intégrant les mesures des essais LFA pour la fonte GS de référence SiMoCrNi et pour le sable ALPHASET (valeurs non extrapolées). Pour cette seconde série de simulations optimisées, trois valeurs de chaleurs latentes de solidification ont été testées et renseignées dans le module MZ en plus des températures caractéristiques de solidification. La valeur optimale de chaleur latente a été sélectionnée de telle sorte que l'adéquation soit la meilleure à mi-hauteur des deux tailles de Y-blocks dans la mesure où la détection des pics des courbes de dérivée premières des courbes d'analyse thermique a été la plus fiable en cette position. C'est en sélectionnant une valeur de 250kJ.kg^{-1} pour Qeut que la meilleure adéquation est observée entre simulations et mesures expérimentales. Il est intéressant de noter que celle-ci est du même ordre de grandeur que celles sélectionnées par Pedersen et al. [2006], Tadesse et Fredriksson [2018] , Escobar et al. [2014] et Boeri [1989] de 200kJ.kg^{-1}, 227kJ.kg^{-1}, 230kJ.kg^{-1} et 254kJ.kg^{-1} respectivement.

En retenant une valeur de 250kJ.kg^{-1} pour Qeut, les résultats de cette seconde série de simulations optimisées sont proches de ceux de la première série de simulations optimisées. Les températures de solidus cinétiques simulées sont proches de celles déterminées expérimentalement pour les Y-blocks de taille IV mais toutefois supérieures pour les Y-blocks de taille I. Toutefois, les températures de solidus cinétique simulées sont supérieures à celles enregistrés expérimentalement pour les Y-blocks de taille I. Pour les temps de solidification, les erreurs relatives obtenues aux positions à mi-hauteur et hautes sont de l'ordre de celles qui avaient été obtenues pour la première série de simulations optimisées. Elles sont respectivement pour ces deux positions de 7% et 5% pour les Y-blocks de taille I et de 8% et 18% pour ceux de taille IV. C'est encore pour les positions basses qu'on observe des erreurs relatives pour les temps de solidification élevées : 33% pour la taille I et 86% pour la taille IV. C'est de nouveau à mettre en lien avec la difficulté de mise en place de ces thermocouples et de la détermination des températures caractéristiques de solidification à partir des courbes d'analyse thermique. Pour les vitesses de refroidissement instantanées à 900°C, on obtient les mêmes valeurs d'erreurs relatives que pour la première série de simulations optimisées.

En résumé, l'intégration des mesures des essais LFA du sable ALPHASET de la fonte de référence SiMoCrNi couplée au module MZ donne des résultats proches de ceux obtenus avec le module BP. Toutefois, le module MZ permet de corriger la température du palier eutectique et permet ainsi d'obtenir une meilleure adéquation entre simulations et mesures expérimentales. ***Pour déterminer les temps de solidification et les vitesses de refroidissement correspondant aux différents sites de micrographies dans le chapitre suivant, ce sont les valeurs simulées avec des paramètres identiques à ceux de la seconde série de simulations optimisées qui seront utilisées en considérant donc une valeur de Qeut=250 kJ.kg^{-1}.***

	Expériences				**Simulations optimisées : 2ème série**					
Position	Qeut ($kJ.kg^{-1}$)	**TS (°C)**	**Δtsolid. (s)**	**$V_{900°C}$ (°C/s)**	**TSkin (°C)**	**ER (%)**	**Δtsolid. (s)**	**ER (%)**	**$V_{900°C}$ (°C/s)**	**ER (%)**
TAILLE I										
Haut	310	1064	124	-0.49	1098	3.2	141	14	-0.45	8
	280				1101	3.5	131	6	-0.43	12
	250				1109	4.2	118	5	-0.46	6
Mi-hauteur	310	1075	94±4	-0.60	1081	0.6	121	29	-0.50	17
	280				1113	3.5	111	18	-0.47	22
	250				1102	2.5	101	7	-0.50	17
Bas	310	1006	108	-0.69	1095	8.8	79	27	-0.57	17
	280				1116	10.9	79	27	-0.53	23
	250				1104	9.7	72	33	-0.57	17
TAILLE IV										
Haut	310	1110	1024±12	-0.11	1121	1.0	986	4	-0.12	9
	280				1121	1.0	929	9	-0.12	9
	250				1117	0.6	839	18	-0.12	9
Mi-hauteur	310	1124	739±60	-0.11	1113	1.0	798	8	-0.12	9
	280				1123	0.1	754	2	-0.12	9
	250				1123	0.1	680	8	-0.12	9
Bas	310	1109	135±45	-0.11	1123	1.3	216	61	-0.12	9
	280				1122	1.2	267	98	-0.12	9
	250				1122	1.2	251	86	-0.12	9

Tableau 4.6 – *Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés avec les erreur relatives associées (ER= Erreur relative). Les résultats simulés ont été optimisés en utilisant les propriétés thermiques issues du module MZ pour la fonte de référence au dessues de 1000°C et en intégrant celles déterminées à partir des essais expérimentaux LFA pour le sable ALPHASET et pour la fonte de référence en dessous de 1000°C.*

4.5 Bilan

L'analyse thermique des Y-blocks de tailles I et IV a permis d'estimer les températures caractéristiques de solidification (T_L, T_{eut}, Tmin, Tmax et T_S). Les temps de solidification détectés au sein des Y-block de taille I sont bien plus courts que ceux de taille IV. Leurs valeurs dépendent aussi de la hauteur dans le Y-block, la position haute étant la zone qui se solidifie en dernier. Il a été possible de détecter les températures de transformation eutectoïde (T_{start}, T_{trans} et T_{end}) par analyse thermique uniquement au sein des Y-blocks de taille IV. La vitesse de refroidissement à 900°C qui y a été enregistrée est de 7°C.min^{-1}. Les essais de dilatomètrie, pour lesquelles les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient respectivement de 1°C.min^{-1} et 0,5°C.min^{-1} ont permis d'obtenir les températures TG, T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{end} et T^r_{start}. Les températures T^c_{start} et T^r_{start} sont proches de $T_\alpha{}^0$=888°C, ce qui est en accord avec la bibliographie [Linares et al., 1997; Gerval et Lacaze, 2000; Lacaze, 2017; Lacaze et al., 2018]. Il est par contre plus étonnant compte tenu des vitesses de refroidissement enregistrées que la température de début de transformation eutectoïde T_{start}, enregistrée par analyse thermique, soit proche de $T_\alpha{}^0$ et non pas de T_α. Ceci est possiblement à mettre en relation avec une utilisation inadaptée des formules de Gerval et Lacaze [2000] à notre fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium (5% massique) et/ou à une probable différence de méthode expérimentale de détection de la température de début de transformation eutectoïde.

L'intégration des résultats expérimentaux d'analyse thermique sur les Y-blocks de taille IV ainsi que des essais LFA sur notre fonte de référence et le sable utilisé ont quant à eux permis d'améliorer grandement les résultats de simulation obtenus grâce au logiciel de simulation du remplissage et de solidification Novaflow&Solid. Les résultats simulés pour les temps de solidification locaux et les vitesses de refroidissement locales sont bien corrélés avec les résultats expérimentaux pour les Y-blocks de taille IV mais aussi pour ceux de taille I permettant ainsi d'envisager une extrapolation à ceux de tailles II et III. Une moins bonne adéquation est toutefois notée pour les positions proches du bord.

Dans le chapitre 5 destiné à étudier l'influence des éléments d'alliages sur la microstructure et les propriétés mécaniques en fonction de la vitesse de refroidissement, les résultats de simulations vont permettre de prédire les temps de solidification et les vitesses de refroidissement aux positions des sites de micrographies pour toutes les tailles d'Y-blocks. Il sera ainsi possible de décrire les caractéristiques du graphite (densité de nodules, nodularité, pourcentage de graphite chunky) en fonction du temps de solidification et de la vitesse de refroidissement.

CHAPITRE 5

INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les objectifs de ce chapitre sont 1) d'étudier l'influence des éléments d'addition silicium, molybdène et chrome et du module de refroidissement sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques d'usage de fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr contenant de 4% à 5% de silicium 2) d'étudier l'influence des éléments d'alliage sur les températures de transformation eutectoïde 3) de faire le lien entre composition chimique, temps de solidification, microstructure et propriétés mécaniques.

*Les résultats du chapitre 3 ont montré que la fonte de référence SiMoCrNi (%Si=5%) est une fonte ferrito-perlitique résistante, mais très fragile (A%<1% pour les Y-blocks de taille II à IV). L'analyse des microstructures a révélé qu'il n'y a pas d'effet significatif du module de refroidissement sur les proportions des constituants. Par contre, l'augmentation de la taille de Y-block conduit à une chute de la densité de nodules, de la nodularité couplée à la formation de graphite chunky. Le comportement très fragile de la fonte de référence était attendu compte tenu des comportements très fragiles observés par Weiß et al. [2018] ou González-Martínez et al. [2018a] pour des fontes contenant 5%Si. Bien que le silicium améliore les indicateurs de résistance mécanique, il dégrade ceux de ductilité et résilience. L'état de l'art du chapitre 1 a montré que l'ajout de silicium peut avoir pour effet 1) un durcissement par solution solide renforçant la résistance mécanique mais freinant le mouvement des dislocations en jouant le rôle d'obstacle ponctuel, 2) la formation de graphite chunky [Gagné, 2004; González-Martínez et al., 2018b; Mihalic Pokopec et al., 2018], 3) la formation de solutions solides ordonnées B2 (FeSi) et DO3 ($FeSi_3$) pour des teneurs en silicium aux alentours de 5.3% [Ohnuma et al., 2012; González-Martínez et al., 2018a; Weiß et al., 2018]. **Dans ce chapitre, l'effet du silicium sur les***

propriétés mécaniques et les caractéristiques microstructurales sera étudié en s'appuyant sur des analyses statistiques et en portant une attention particulière sur la dégénérescence du graphite.

Les travaux de Cho et al. [2007], présentés au chapitre 1, montrent de plus que l'ajout de chrome et de molybdène entraine une baisse de l'allongement à la rupture. Ils montrent que le chrome augmente significativement la résistance mécanique et que l'effet du molybdène est très faible. Les travaux de Riebisch et al. [2020] montrent par ailleurs que l'ajout de chrome mène à une proportion significative de perlite contrairement au molybdène dont l'effet perlitisant est minime. Cependant, le molybdène est fortement carburigène alors que l'effet du chrome est plus complexe. Il augmente ou diminue le pourcentage de carbures au travers de termes d'interactions avec les autres éléments et le temps de solidification sur des fontes contenant 3.8% de silicium. ***Dans ce chapitre, les effets du chrome et du molybdène sur les propriétés mécaniques et les caractéristiques microstructurales seront étudiés pour des fontes contenant de 4% à 5% de silicium en s'appuyant également sur des analyses statistiques ainsi que sur des analyses chimiques effectuées au MEB. Les effets du molybdène et du chrome sur la dégénérescence du graphite seront également considérés.***

Les résultats de dilatomètrie du chapitre 4 montrent que les températures de début de transformation au chauffage et au refroidissement, T^c_{start} et T^r_{start} , sont proches de la température ${T_\alpha}^0$ calculée à l'aide de la formule ad-hoc de Gerval et Lacaze [2000]. La température de fin de transformation au refroidissement, T^r_{end}, est quant à elle proche de Tp^0 et Tp. Les travaux présentés au chapitre 1 ont montré que le silicium, élément alphagène et graphitisant, ségrége près des nodules tandis que le chrome et le molybdène, éléments carburigènes, ségrégent dans les zones de dernière solidification aux joints de cellules eutectiques. Cela a pour conséquence de favoriser la précipitation de carbures aux joints de cellules eutectiques ainsi que la formation de perlite due à une augmentation locale des valeurs de Tp^0 et Tp. ***Dans ce chapitre, l'effet des éléments d'alliage sur les températures TG, ${T_{start}}^c$, ${T_{end}}^c$, ${T_{end}}^r$ et ${T_{start}}^r$ sera également caractérisé au moyen d'essais de dilatomètrie. Pour chacune des fontes, les températures mesurées seront comparées aux températures caractéristiques ${T_\alpha}^0$, T_α, Tp^0 et Tp calculées à l'aide des formules de Gerval et Lacaze [2000]. On s'intéressera également aux phénomènes de gonflement induits par les phases de chauffage et de refroidissement pour chacune des fontes.***

Dans le chapitre 4, l'intégration des mesures issues des essais LFA et de l'analyse thermique a permis un bon accord entre résultats expérimentaux et simulés avec le logiciel Novaflow&Solid pour les Y-blocks de tailles I et IV de la fonte de référence SiMoCrNi. Ainsi, il est possible d'utiliser le logiciel de simulation pour prédire les vitesses et les temps de solidification aux différentes positions des micrographies analysées pour toutes les tailles d'Y-blocks de la fonte de référence et de toutes les fontes considérées dans ce chapitre. ***Il sera fait lien dans ce chapitre en particulier entre composition chimique, temps de solidification, vitesse de refroidissement et microstructure observée. Un modèle sera en particulier proposé pour prédire les caractéristiques du graphite (densité de nodules, nodularité et pourcentage de graphite chunky) en fonction du temps de solidification. Les modèles obtenus seront comparés à ceux proposés par Riebisch et al. [2020] ou Górny***

et Tyrała [2013].

Les résultats du chapitre 3 ont montré que la fonte de référence SiMoCrNi (%Si=5%) à haute teneur en silicium contenait environ 22% de perlite en moyenne, de 19 à 51% en moyenne de graphite chunky pour les Y-blocks de tailles II à IV mais aussi des carbures comme on le verra dans ce chapitre. La présence de perlite, de graphite chunky et de carbures sont tous néfastes vis-à-vis de la ductilité selon l'état de l'art [Nilsson et al., 2006; Cho et al., 2007; Nakayama et al., 2016]. Il est aussi probable que la formation de solutions solides ordonnées B2 et DO3 évoquées ci-dessus puisse contribuer également à la faible ductilité de la fonte de référence SiMoCrNi fortement alliée en silicium caractérisée au chapitre 3. ***On s'intéressera dans la dernière partie à faire le lien entre les propriétés mécaniques et les microstructures observées en fonction de la composition chimique et de la vitesse de refroidissement. Une attention particulière sera portée sur les causes susceptibles d'engendrer une chute de ductilité. Des modèles permettant de décrire le pourcentage de perlite et de graphite chunky en fonction des teneurs en éléments d'alliage et du temps de solidification seront ainsi présentés puisque ces constituants sont considérés comme néfastes vis-à-vis de la ductilité selon l'état de l'art.***

Sommaire

5.1 Résultats **147**
5.1.1 Effet des éléments d'alliage sur la microstructure 147
5.1.2 Effet des éléments d'alliage sur les températures de transformation eutectoïde 155
5.1.3 Effet des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques 159
5.2 Relations entre paramètres du procédé d'élaboration, microstructures et propriétés mécaniques. **163**
5.2.1 Fonte de référence SiMoCrNi 163
5.2.2 Effets des éléments d'alliage 179
5.3 Conclusions **185**

5.1 Résultats

Il est à noter dans cette partie que toutes les fontes GS étudiées appartiennent à la famille des fontes à haut-silicium ; les plus fortement alliées en silicium seront notées HSi et les moins fortement alliées BSi. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi seront également repris pour permettre des comparaisons ; cette fonte de référence étant la plus chargée de toutes en silicium avec une teneur de 5% rentre donc dans la catégorie des fontes HSi.

5.1.1 Effet des éléments d'alliage sur la microstructure

Proportions des constituants

La figure 5.1 présente les micrographies des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr HSi observées dans le plan H MOYEN pour les différentes tailles de Y-blocks après attaque au NITAL. Les temps de solidification obtenus par simulation optimisée comme présenté au chapitre 4 ont été ajoutés sur ces micrographies. Les micrographies obtenues pour les mêmes fontes BSi ont été reportées à la figure A.6.1 de l'ANNEXE A.6. Il est possible de noter que les fontes qui ne contiennent que du silicium et du carbone ont comme attendu une matrice totalement ferritique. Celles qui contiennent du chrome et/ou du molybdène sont ferrito-perlitiques.

La figure 5.2 présente l'évolution des valeurs moyennes et des intervalles de confiance pour les proportions des différents constituants en fonction de la taille de Y-block pour les 8 fontes étudiées. Les valeurs des moyennes et des intervalles de confiance pour chaque Y-block sont reportées dans les tableaux A.6.1 et A.6.2 de l'ANNEXE A.6 pour les fontes BSi et HSi respectivement. De plus, quelle que soit le type de fonte, les résultats montrent que les proportions des constituants n'évoluent pas ou peu avec la taille de Y-block sous-tendant que la vitesse de refroidissement moyenne n'a pas ou peu d'effet dans la plage étudiée de vitesses. Pour mémoire, l'effet négligeable de la vitesse de refroidissement sur les pourcentages de constituants avait déjà été constaté pour la fonte de référence SiMoCrNi dans le chapitre 3.

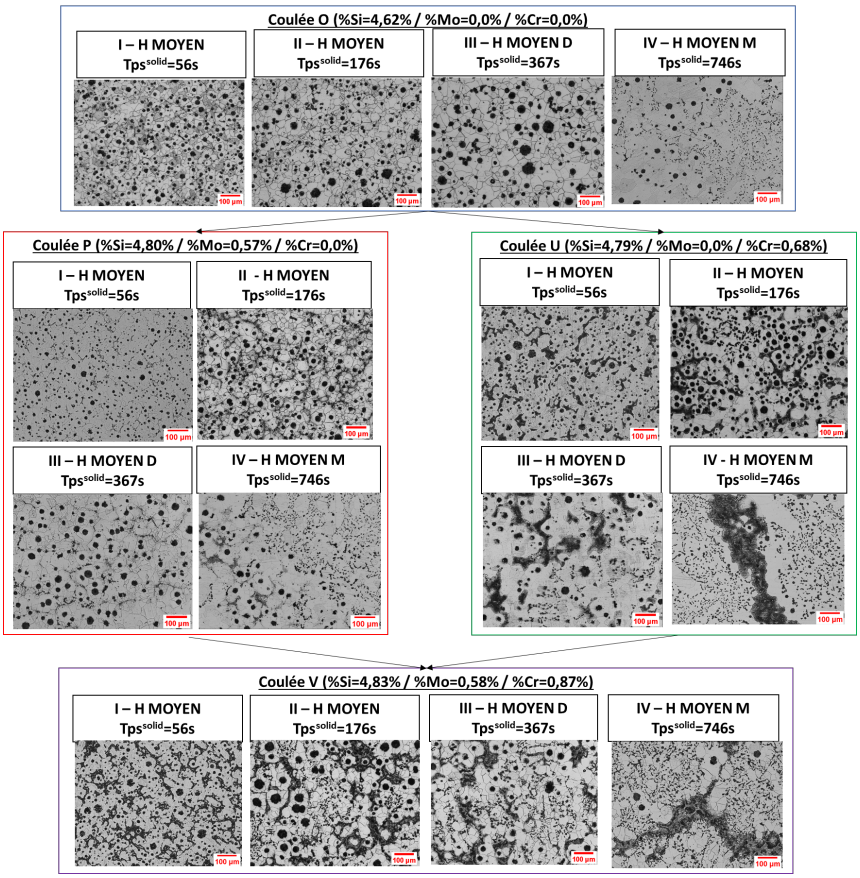


Figure 5.1 – *Micrographies après attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr HSi pour les différentes tailles de Y-blocks dans le plan H MOYEN.*

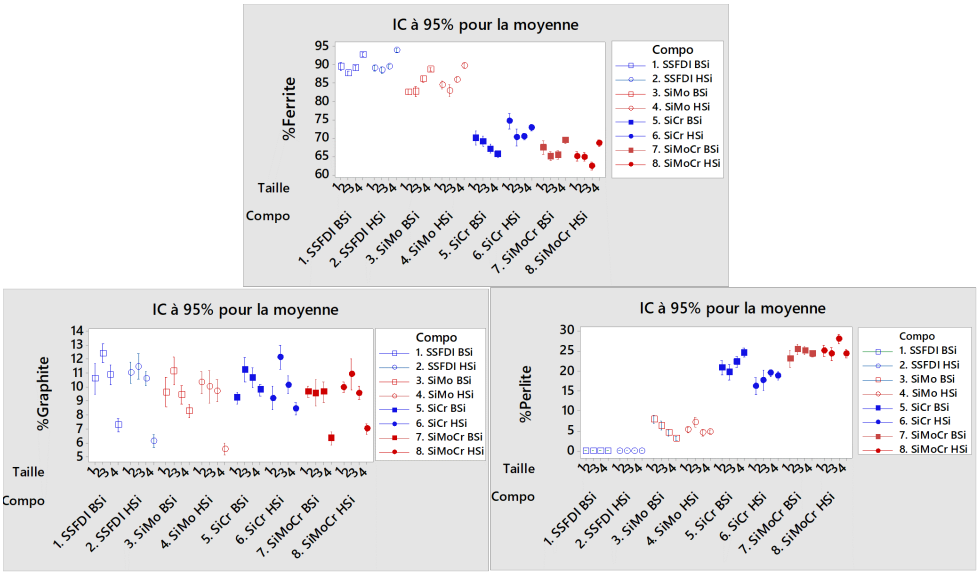


Figure 5.2 – *Proportions des constituants des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium en fonction de la taille d'Y-block. HSi sont les fontes les plus chargées en silicium et BSi les moins chargées.*

Effet du silicium

La figure 5.2 et les résultats synthétisés dans les tableaux A.6.1 et A.6.2 de l'ANNEXE A.6 montrent que, quelle que soit le type de fonte, l'ajout de silicium n'impacte pas ou peu les proportions des différents constituants dans la plage de teneurs étudiées (%Si=4-5%).

Effet du molybdène et du chrome

Les figures 5.1 et 5.2 mais aussi la figure A.6.1 et les résultats synthétisés dans les tableaux A.6.1 et A.6.2 de l'ANNEXE A.6 montrent que l'ajout de chrome et/ou de molybdène entraine la formation de perlite. Si la vitesse de refroidissement et la teneur en silicium n'ont pas ou peu d'effet sur les pourcentages des constituants, ces figures montrent qu'il n'en est pas de même pour l'ajout de molybdène et ou de chrome dans ces fontes à haute teneur en silicium. En effet, les pourcentages de ferrite et de perlite sont clairement fonction de la composition chimique de la fonte alors que le pourcentage moyen de graphite évolue quant à lui très peu d'une fonte à l'autre puisqu'il varie de 8 à 10%. Les résultats statistiques confirment que le chrome et le molybdène entraine la formation de perlite puisque le pourcentage moyen de ce constituant est de 5% pour la fonte SiMo HSi, de 19% pour la fonte SiCr HSi, et de 25% pour la fonte SiMoCr HSi alors qu'il n'y en a pas dans la fonte SSFDI HSi. Par ailleurs, la formation de perlite est compensée par une réduction du pourcentage de ferrite ; les fontes SSDFI, SiCr, SiMo et SiMoCr HSi présentant des pourcentages moyens de ferrite respectifs de 92%, 72%, 87% et 66%. Ces résultats montrent que l'ajout du chrome a un effet nettement plus significatif sur la formation de perlite que celui du molybdène et que les effets semblent s'additionner quand les deux éléments sont présents dans la fonte SiMoCr HSi. Il est à noter que les valeurs des pourcentages de constituants estimés dans la fonte SiMoCr HSi sont proches de celles estimées pour la fonte de référence SiMoCrNi étudiée au chapitre 3.

Bien que la proportion de perlite n'évolue pas ou peu en fonction de la taille et de la position du Y-block dans ces fontes contenant du molybdène et/ou du chrome, sa répartition varie dans celui-ci comme le montrent les figures 5.3 et 5.5. Ces figures montrent que la perlite est répartie de façon plus hétérogène en formant des ilots à mesure qu'augmente le module de refroidissement. De plus, il est intéressant de noter que ces ilots de perlite sont localisés aux joints de cellules ; c'est à dire dans les zones où ségrégent le chrome et le molybdène en fin de solidification. Par ailleurs, comme le montrent ces figures, ces fontes SiMo, SiCr et SiMoCr contenant du chrome et/ou du molybdène contiennent des carbures ; ce qui est en accord avec le fait que ce sont deux éléments carburigènes. La figure 5.3 présente les micrographies aux grossissements x200 et x500 dans des Y-blocks de tailles II et IV pour les fontes SiMo HSi et SiCr HSi. Dans la fonte SiCr HSi les carbures observés sont de très petite taille et peu nombreux contrairement à ceux observés dans la fonte SiMo HSi. A plus faible grossissement (x100), les seuls carbures observables sont ceux logés dans la perlite des fontes SiMo HSi et SiMoCr HSi. Ce constat est identique pour toutes les tailles d'Y-blocks ; les carbures sont toutefois plus difficilement détectables dans les Y-blocks de taille I des fontes SiMo. Les cartographies de répartitions des éléments chimiques effectuées par analyses EDS au MEB des fontes SiMo, SiCr, SiMoCr HSi, SiMoCrNi et montrées dans la figure 5.4 corroborent ce résultat. Une présence significative de carbures n'est observée facilement qu'avec l'ajout de molybdène. De plus, il apparait que ceux-ci sont des carbures de molybdène dans la fonte SiMo HSi tandis que ce sont des carbures alliés

au chrome et au molybdène dans les fontes SiMoCr HSi et SiMoCrNi. On note également à la figure 5.4 une concentration en molybdène et en chrome plus élevée dans la perlite que dans la ferrite pour les fontes SiMo et SiCr. C'est-à-dire que la perlite formée est alliée au chrome ou au molybdène. Pour la fonte SiMoCr, on note une forte concentration de molybdène et de chrome dans les carbures et la perlite.

La figure 5.5 présente l'évolution de la taille des cellules et des carbures ainsi que leurs répartitions dans les Y-blocks de tailles I, II et IV de la fonte SiMoCr HSi. La figure A.6.2 de l'ANNEXE A.6 présente une figure analogue à la figure 5.5 pour les Y-blocks de tailles I, II et IV de la fonte SiMoCr BSi. Dans les Y-blocks de taille I qui se refroidissent plus vite, les cellules sont nombreuses et de petites tailles tandis que les carbures sont nombreux, fins et répartis de façon homogène. Dans les Y-blocks de taille II, les cellules et les carbures sont moins nombreux et de plus grandes tailles ; les carbures sont même très grands et distribués de manière moins homogène aux positions hautes. Dans les Y-blocks de tailles III et IV qui se refroidissent lentement, les cellules sont très peu nombreuses et on observe alors la formation d'un réseau de carbures grossiers. Dans les zones proches du bord (positions de normale L) de ces Y-blocks où la vitesse de refroidissement est plus élevée, les carbures sont toutefois moins grands et répartis de façon plus homogène. Cet effet s'accompagne également d'un plus grand nombre de cellules à ces positions. A noter que les mêmes effets ont été observés sur les Y-blocks des fontes BSi, comme on peut le voir à la figure A.6.2 de l'ANNEXE A.6. Il advient donc qu'en augmentant le temps de solidification, les cellules sont moins nombreuses et de plus grandes tailles tout comme les carbures qui précipitent de manière moins homogène et qui peuvent former un réseau pour les temps de solidification les plus longs. Nos résultats sont en accord avec l'état de l'art du chapitre 1 qui a révélé que la formation des carbures se déroule dans les zones de dernière solidification [Boeri, 1989]. Elle est y favorisée par les phénomènes de micro ségrégation du molybdène et du chrome dans ces zones ainsi que par une faible densité de nodules [Alhussein et al., 2014; Riebisch et al., 2018b, 2020].

En résumé, pour toutes les fontes GS étudiées, les pourcentages de constituants ne varient pas ou peu avec la vitesse de refroidissement des Y-blocks. L'ajout de chrome et/ou de molybdène dans la fonte GS entraine la formation de perlite et de carbures diminuant le pourcentage de matrice ferritique. Des deux, le chrome est l'élément chimique qui produit l'effet le plus significatif sur la formation de perlite et le molybdène celui qui produit l'effet le plus significatif sur la formation de carbures. Les fontes SiMo contiennent des carbures de molybdène et les fontes SiMoCr et SiMoCrNi des carbures alliés au chrome et au molybdène. Ces carbures augmentent en taille et diminuent en nombre quand la vitesse de refroidissement diminue et le temps de solidification augmente. Pour ces fontes ferrito-perlitique, le fait d'augmenter légèrement la teneur en silicium ne diminue pas ou peu la proportion moyenne de perlite ; perlite qui est alliée au chrome et/ou au molybdène selon la composition de la fonte. Comme pour les carbures, les cellules augmentent en taille et diminuent en nombre quand la vitesse de refroidissement diminue et le temps de solidification augmente. Pour les fontes contenant du chrome et du molybdène, cela entraine alors, aux joints de cellules en fin de solidification, la formation d'ilots de perlite où logent des carbures de plus en plus grossiers à mesure qu'augmente le temps de solidification.

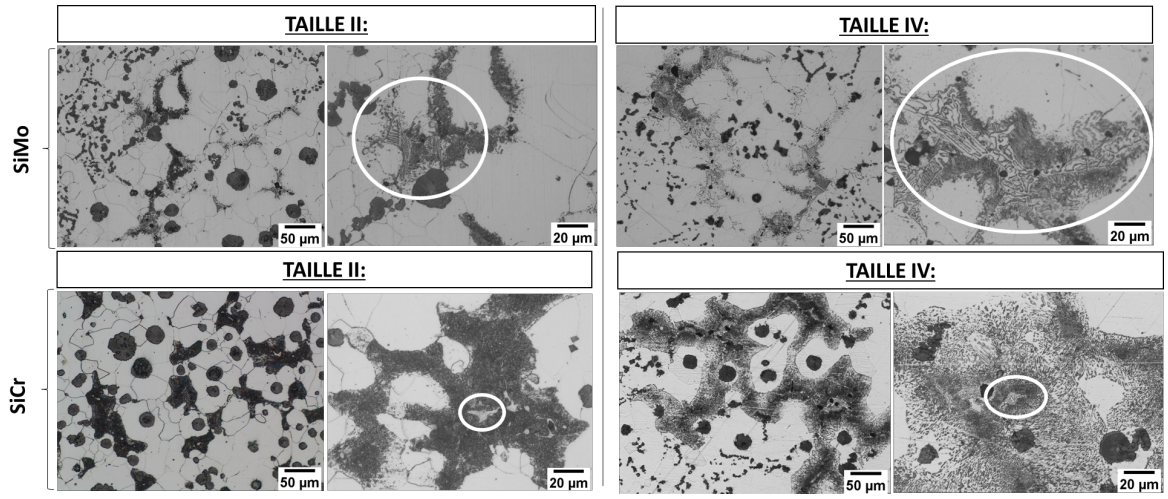


Figure 5.3 – *Mise en évidence de carbures dans la fonte SiMo HSi et dans la fonte SiCr HSi pour les Y-blocks de tailles II et IV (micrographies en grossissement x200 et x500). Les carbures sont encerclés en blanc sur les micrographies en grossissement x500.*

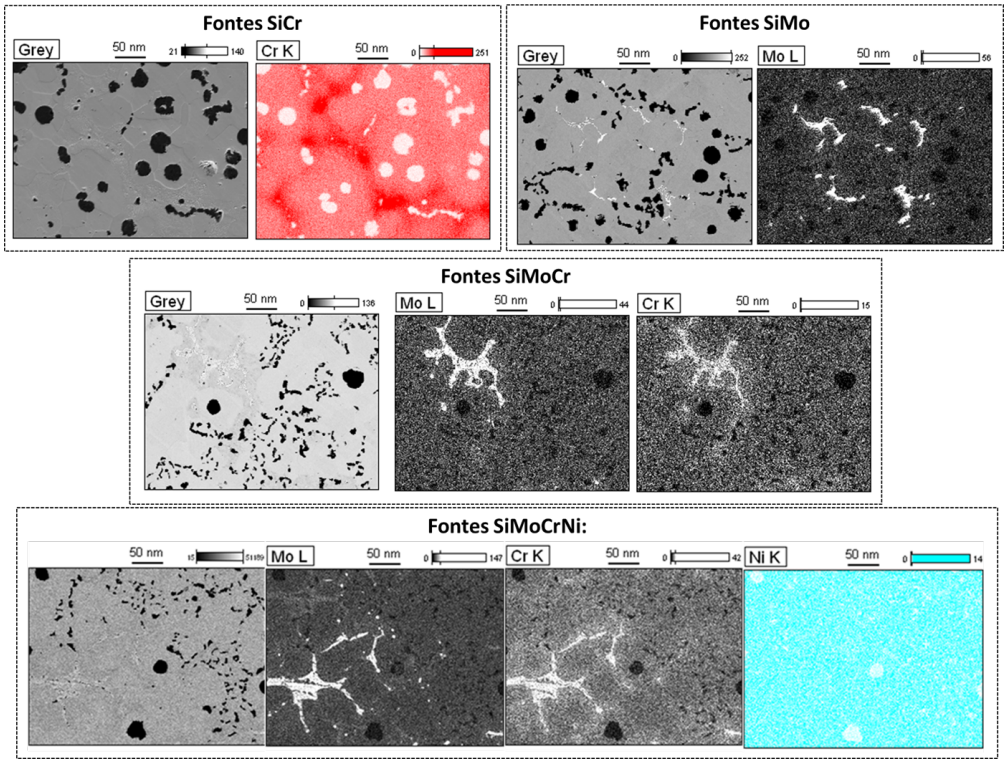


Figure 5.4 – *Cartographies par analyses EDS au MEB de la répartition du chrome et du molybdène des fontes SiCr HSi, SiMo HSi, SiMoCr HSi et SiMoCrNi de référence. Pour la fonte SiCr, les teneurs en chrome les plus élevées sont situés aux zones « les plus rouges ». Pour la fonte SiMo, les teneurs en molybdène les plus élevées sont situées dans les zones « les plus blanches ». Pour les fontes SiMoCr et SiMoCrNi, les teneurs en chrome et en molybdène sont les plus élevées dans les zones « les plus blanches » tandis que les teneurs les plus élevées en nickel sont dans les zones « les plus bleues ».*

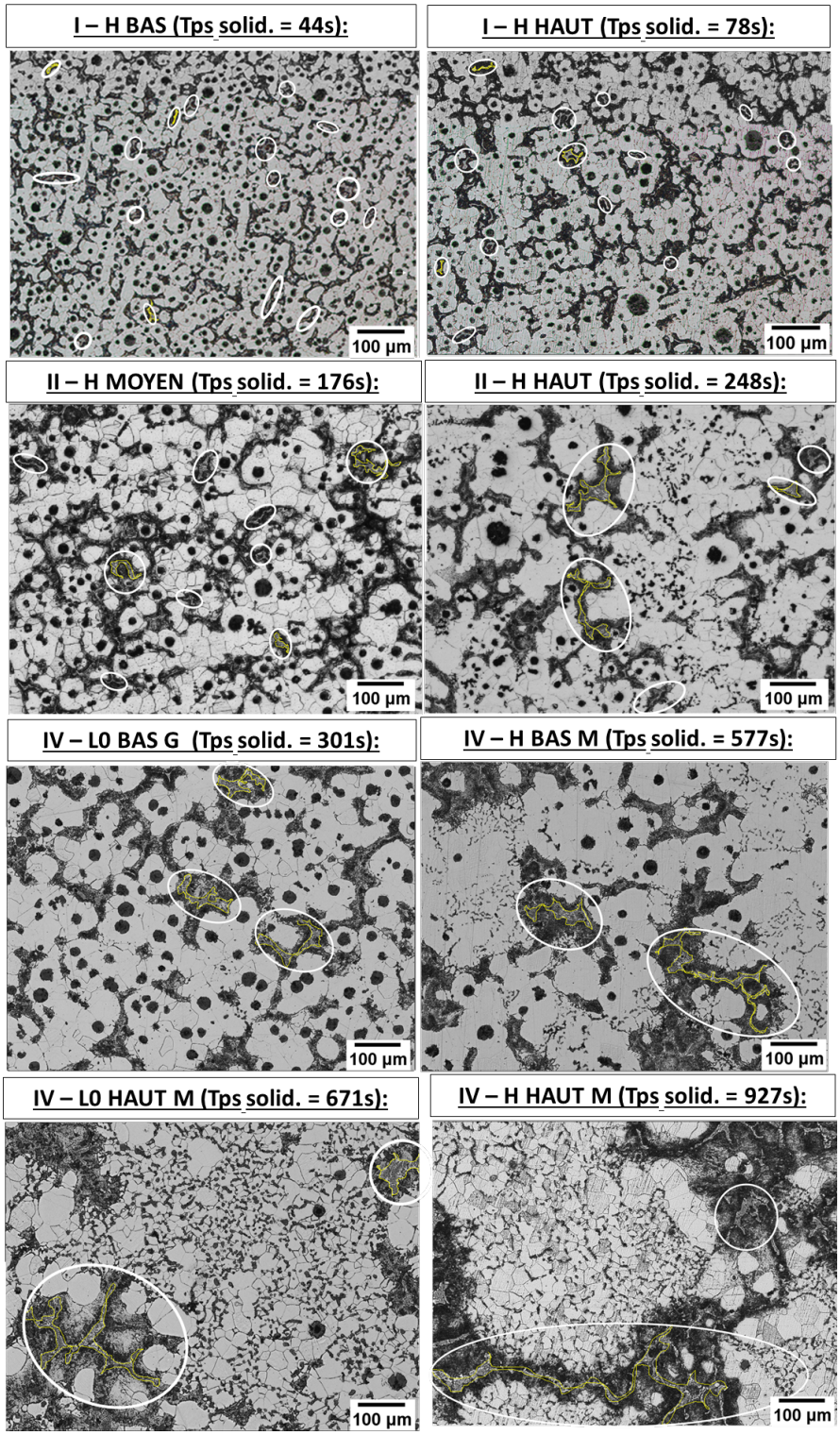


Figure 5.5 – *Evolution de la taille des cellules et des carbures en fonction de la taille et de la position dans les Y-blocks de tailles I, II et IV de la fonte SiMoCr HSi. Les carbures sont encerclés en blanc sur les micrographies.*

Caractéristiques du graphite

La figure 5.6 présente les micrographies avant attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr HSi observées dans le plan H MOYEN. Les micrographies des fontes BSi ont été reportées à la figure A.6.3 de l'ANNEXE A.6. Ces micrographies montrent que les 4 fontes présentent du graphite chunky pour les Y-blocks de tailles III et IV.

La figure 5.7 présente l'évolution des valeurs moyennes et des intervalles de confiance pour les caractéristiques du graphite en fonction de la taille pour les différentes fontes GS à haute teneur en silicium étudiées. Les valeurs des moyennes et des intervalles de confiance pour chaque Y-block sont reportées dans les tableaux A.6.3 et A.6.4 de l'ANNEXE A.6 pour les fontes BSi et HSi respectivement. Cette figure montre que, quelle que soit la fonte, le comportement en fonction de la taille de Y-blocks observé est le même que celui observé pour la fonte de référence SiMoCrNi au chapitre 3. Ainsi, comme pour la fonte de référence, une baisse de la densité de nodules et de la nodularité couplée à une augmentation de la proportion de graphite chunky sont observées quand la vitesse de refroidissement diminue. Les valeurs de diamètre équivalent évoluent aussi de la même façon d'une fonte à l'autre.

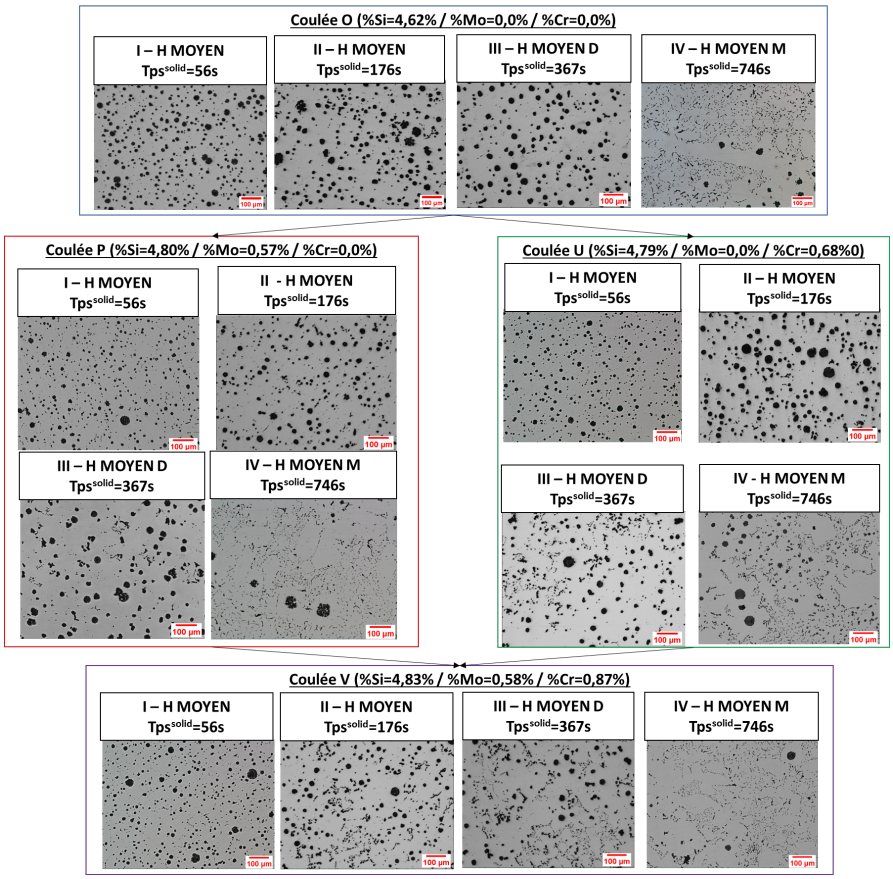


Figure 5.6 – *Micrographies avant attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr HSi pour les différentes tailles de Y-blocks dans le plan H MOYEN.*

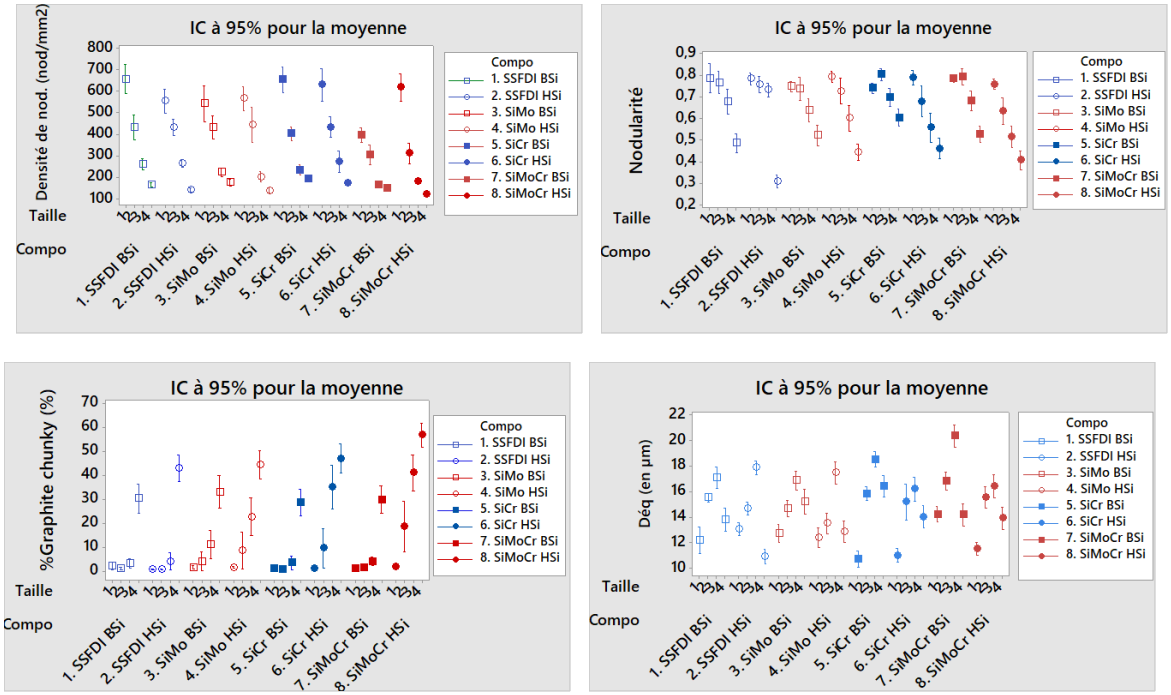


Figure 5.7 – *Caractéristiques du graphite des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées en fonction de la tailles d'Y-block. HSi sont les fontes les plus chargées en silicium et BSi les moins chargées.*

Effet du silicium

La figure 5.7 montre que la dégénérescence du graphite est observée pour les fontes HSi pour des tailles d'Y-blocks inférieures à celles des fontes BSi. Cette figure ainsi que les tableaux A.6.3 et A.6.3 de l'ANNEXE A.6 montrent par exemple qu'une proportion moyenne de graphite chunky supérieure à 5% est observée uniquement dans les Y-blocks de taille IV pour la fonte SiCr BSi (%Si= 4,04%) et dans ceux de tailles supérieures ou égales à II pour la fonte SiCr HSi (%Si=4,79%). Ce constat est en accord avec les travaux présentés dans la bibliographie au chapitre 1 montrant qu'une teneur plus élevée en silicium favorise la dégénérescence du graphite nodulaire en graphite chunky [de la Torre et al., 2016; Stefanescu et al., 2016; Mennuni, 2017; González-Martínez et al., 2018b; Weiß et al., 2018].

Effet du molybdène et du chrome

La figure 5.7 et les tableaux A.6.3 et A.6.3 de l'ANNEXE A.6 montrent que, le même constat peut être fait pour les fontes BSi et HSi : comme pour le silicium, le graphite chunky se forme pour des tailles de Y-blocks d'autant plus faible que la fonte est chargée en molybdène et en chrome. Ainsi pour les fontes HSi, la proportion moyenne de graphite chunky est supérieure à 10% pour les Y-blocks de tailles II, III, IV pour la fonte SiMoCr (%Si=4,86%), de tailles III et IV pour les fontes SiMo (%Si=4,80%) et SiCr (%Si=4,79%) mais uniquement de taille IV pour la fonte SSFDI HSi (%Si=4,62%).

En résumé, toutes les fontes présentent les mêmes tendances ; à savoir une baisse de la nodularité et de la densité de nodules couplée à la formation de graphite chunky quand la vitesse de refroidissement diminue. Le graphite chunky est présent dans des tailles de Y-blocks d'autant plus petite, donc pour des vitesses de refroidissement d'autant plus grandes, que la fonte est chargée en silicium. La dégénérescence du graphite est favorisée en présence du silicium et peut être accentuée par ajout de chrome et/ou de molybdène.

5.1.2 Effet des éléments d'alliage sur les températures de transformation eutectoïde

La figure 5.8 présente les courbes de dilatomètrie des échantillons prélevés en haut des Y-blocks de taille I ainsi qu'en bas et en haut des Y-blocks de taille IV pour les 8 fontes GS à haute teneur en silicium étudiées. Le tableau A.6.5 de l'ANNEXE A.6 résume pour chacune des fontes le coefficient de dilation ainsi que les températures de début et de fin de transformation eutectoïde mesurées pour chaque fonte sur des éprouvettes prélevées dans des Y blocks de tailles I et IV. Comme pour la fonte GS de référence SiMoCrNi dans le chapitre 4, le coefficient de dilatation linéaire mesuré ne dépend ni de la taille du Y block ni de la position de prélèvement de l'éprouvette. De plus, dans la gamme des teneurs étudiées, il ne dépend pas ou très peu des éléments d'alliage avec des valeurs proches de celles obtenues sur la fonte de référence SiMoCrNi, à savoir $14.9 \pm 0.3.10^{-6}$ $^{\circ}C^{-1}$. De même, les températures de transformation eutectoïde mesurées au chauffage et au refroidissement ne dépendent ni de la taille du Y-block ni de la position de l'éprouvette. Par contre, il y a clairement un effet des éléments d'alliage sur ces températures expérimentales T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end} correspondant respectivement aux températures de début et de fin de transformation eutectoïde au chauffage ainsi qu'au refroidissement. Il est possible de constater sur la figure 5.9 que : 1) l'ajout de silicium augmente les quatre températures expérimentales T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end} en comparant les fontes BSi et HSi, 2) le chrome ajouté en faible quantité (0,7% environ) diminue les températures T^c_{start} et T^r_{end} sans modifications évidentes des températures T^c_{end} et T^r_{start} en comparant les fontes SiMo et SiMoCr HSi dont les teneurs en silicium sont proches de 4,8%, 3) le molybdène ajouté en faible quantité (0,55% environ) diminue légèrement la température T^c_{end} sans modifications évidentes des températures T^c_{start}, T^r_{start} et T^r_{end} en comparant les fontes SiCr et SiMoCr HSi dont les teneurs en silicium sont proches de 4,8%, 4) les quatre températures expérimentales T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{start}, T^r_{end} de la fonte de référence SiMoCrNi (Si%= 5%) qui contient du nickel sont toutes légèrement inférieures que celles de la fonte SiMoCr HSi (Si%=4,83%) alors que cette dernière est légèrement moins chargée en silicium.

Les températures théoriques $T_\alpha{}^0$, T_α, Tp^0 et Tp des différentes fontes GS étudiées, températures calculées à l'aide des formules de Gerval et Lacaze [2000] mentionnées dans les équations 1.5 à 1.8 du chapitre 1, ont également été ajoutées sur la figure 5.9. Comme pour la fonte de référence SiMoCrNi au chapitre 4, les résultats montrent que les températures moyennes de début de transformation eutectoïde T^c_{start} au chauffage et T^r_{start} au refroidissement sont proches de la température $T_\alpha{}^0$. Les écarts constatés par rapport à $T_\alpha{}^0$ sont en valeur absolue inférieurs à 6°C pour les fontes BSi excepté pour la fonte SiMoCr BSi où il est de 11°C pour la tempé-

rature moyenne T^r_{start}. Quelle que soit la fonte HSi, l'écart le plus grand calculé entre les deux températures T^c_{start} et T^r_{start} par rapport à $T_\alpha{}^0$ est en valeur absolue compris entre 9 et 14°C. Ainsi, les écarts constatés semblent augmenter pour la fonte BSi la plus alliée et pour toutes les fontes HSi dont la teneur visée en silicium était de 5%. Toutefois, il faut garder à l'esprit que dans les travaux très récents de González-Martínez et al. [2018b] sur des fontes GS ferritiques à haute teneur en silicium, les auteurs mentionnent que la formule proposée par Gerval et Lacaze [2000] pour le calcul de la température T_α s'applique pour des fontes avec des teneurs en silicium allant jusque 4% mais que celle-ci devrait être corrigée pour des valeurs supérieures. Il est intéressant de noter que si pour les fontes BSi la température de début de transformation T^c_{start} au chauffage est supérieure ou égale à la température de début de transformation T^r_{start} au refroidissement, c'est l'inverse pour les fontes HSi. Quoi qu'il en soit, en considérant toutes les fontes étudiées (fonte référence SiMoCrNi inclus), les températures moyennes T^c_{start} et T^r_{start} sont toutes supérieures de 18 à 43°C à la température T_α.

La figure 5.9 montre également que la température de fin de transformation eutectoïde T^r_{end} au refroidissement est inférieure de 19°C à la température Tp pour la fonte SiMoCr BSi et de 6°C pour la fonte SiCr BSi. Il faut cependant garder à l'esprit que les observations MEB ont montré que le chrome ségrége fortement dans les zones de dernière solidification augmentant ainsi localement les valeurs des températures Tp^0 et Tp selon les équations de Gerval et Lacaze [2000][Lacaze et al., 2016]. Cela explique certainement la proportion significative de perlite que comporte ces fontes sachant que l'état de l'art a montré que ce constituant se forme au-dessous de Tp au refroidissement [Sertucha et al., 2010]. Au contraire, la température T^r_{end} est supérieure aux températures Tp^0 et Tp pour la fonte SSFDI BSi expliquant leur matrice entièrement ferritique. Il est à noter que, pour trois fontes (SSFDI BSi, SSFDI HSi, SiMo HSi), la température Tp est supérieure à la température Tp^0 ; ce qui est problématique. Ainsi, les formules de Gerval et Lacaze, 2000 permettant de calculer ces deux températures théoriques à partir des compositions chimiques nécessitent probablement d'être également revisitées pour les fontes dont la teneur en silicium est supérieure à 4%. Il serait ainsi risqué de poursuivre plus loin l'interprétation de la température de fin de transformation eutectoïde T^r_{end} déterminée au refroidissement par rapport aux températures Tp^0 et Tp. Et ce en particulier pour les fontes SiMo BSi et HSi qui contiennent une faible proportion de perlite et pour lesquelles l'état de l'art a montré que le molybdène ségrége fortement dans les zones de dernière solidification [Alhussein et al., 2014; Lacaze et al., 2016].

La figure 5.8 montre que les fontes étudiées subissent des phénomènes de gonflement plus ou moins important au cours des essais de dilatométrie. Ces phénomènes de gonflement débutent au chauffage à différentes températures TG selon le type de fonte considérée ainsi que selon la position dans le Y-block et la taille de celui-ci. Comme pour la fonte de référence SiMoCrNi, ces phénomènes de gonflement démarrent avant le début de la transformation eutectoïde au chauffage puis se poursuivent jusqu'au début de la transformation eutectoïde au refroidissement. Pour la fonte de référence SiMoCrNi, des observations micrographiques ont montré au chapitre 4 que ces phénomènes de gonflement étaient couplés à une diminution du pourcentage de la perlite accompagnée d'une globularisation pour celle restante, une diminution du pourcentage de chunky graphite ainsi qu'une dissolution des carbures de molybdène. Les phénomènes de gonflement sont également observés ici pour les fontes SiMo, SiCr et SiMoCr qui contiennent de la perlite et des carbures. Les fontes SiCr, dont la microstructure comporte des carbures fins et

une proportion significative de perlite, présentent un gonflement limité voire nul au chauffage avant la transformation eutectoïde mais qui s'intensifie fortement aux alentours de 1000˚C comme pour la fonte de référence SiMoCrNi. Cette intensification du gonflement à des températures élevées est probablement la conséquence d'une graphitisation suite à la décomposition de la cémentite alliée au chrome de la perlite à des températures inférieures et/ou à la dissolution des carbures. Les fontes SiMo, dont la microstructure comporte des carbures grossiers et un peu de perlite, présentent également des phénomènes de gonflement significatifs. Celui observé avant la transformation eutectoïde est probablement imputable à la graphitisation de la perlite induisant un gonflement des nodules qui est toutefois présente en faible proportion dans cette fonte. Ainsi, il est probable qu'un phénomène supplémentaire tel que la décohésion matrice/nodules [Schissler et al., 1993] déjà évoquée au chapitre 4 ou un autre non identifié puisse également contribuer au gonflement de ces fontes SiMo. Les carbures quant à eux vont se dissoudre aux températures aux alentours de 1000˚C [Black et al., 2002], ce qui explique le phénomène de gonflement observé à ces températures. Dans le cas des fontes SiMoCr, le gonflement est limité au chauffage mais devient intense aux alentours de 1000˚C. Ceci est probablement également la conséquence de la décomposition de la cémentite alliée au chrome et au molybdène de la perlite suivie de sa graphitisation ainsi qu'à la dissolution des carbures. Pour les fontes étudiées dans ce chapitre, les phénomènes ne se limitent toutefois pas à celles qui contiennent de la perlite et des carbures. En effet, les fontes SSFDI, à matrice entièrement ferritique et exempte de carbures, présentent un gonflement notable qui débute avant la transformation eutectoïde au chauffage et qui se poursuit au refroidissement pour les Y-blocks de taille IV. Pour ces fontes, ce gonflement ne peut donc pas être imputable à la graphitisation de la perlite et/ou à la dissolution de carbures puisqu'elles n'en contiennent pas. C'est peut-être à nouveau un phénomène tel que la décohésion matrice/nodules ou une diffusion du carbone disponible en solution solide vers les nodules qui est à l'origine du gonflement observé. Dans les Y-blocks de taille IV, ce carbone disponible pourrait provenir en particulier d'une diminution du pourcentage de graphite chunky au cours de l'essai de dilatométrie comme observé pour la fonte de référence SiMoCrNi. Pour toutes ces fontes, les causes variées de ces phénomènes de gonflement mériteraient d'être étudiées plus en détail pour avancer des certitudes.

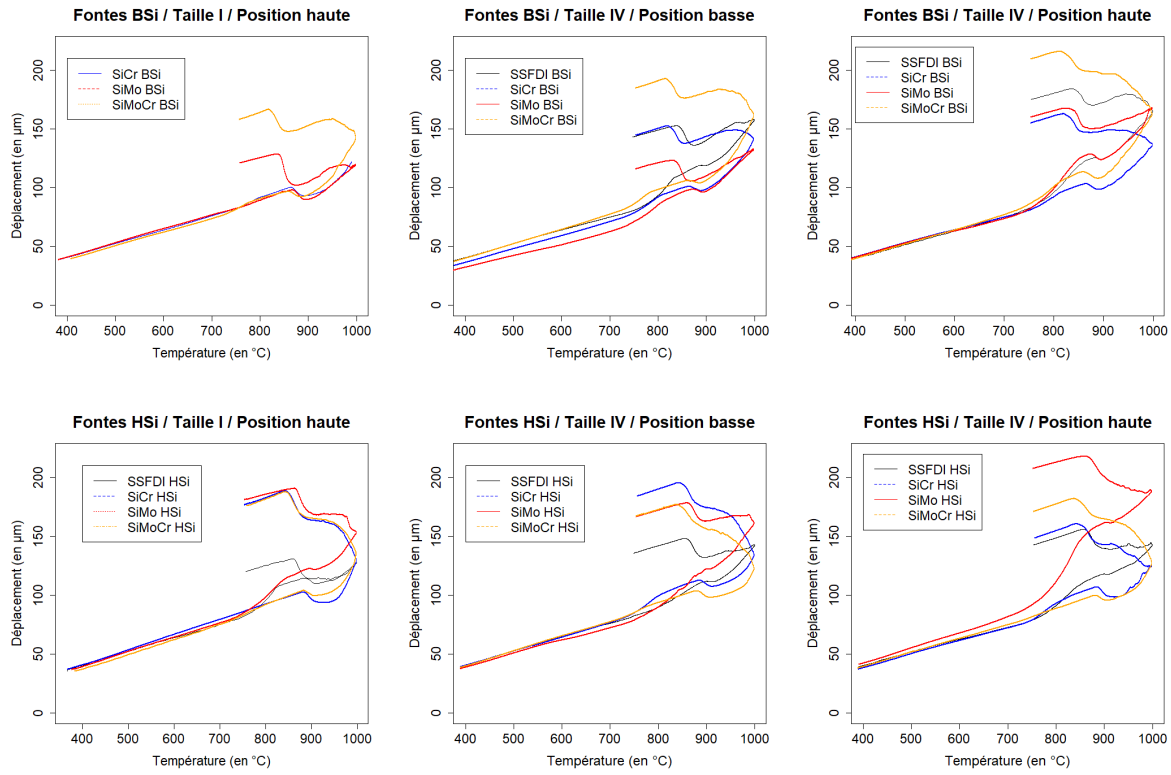


Figure 5.8 – *Courbes de dilatomètrie des échantillons prélevés en haut des Y-blocks de taille I, en bas et en haut des Y-blocks de taille IV des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées.*

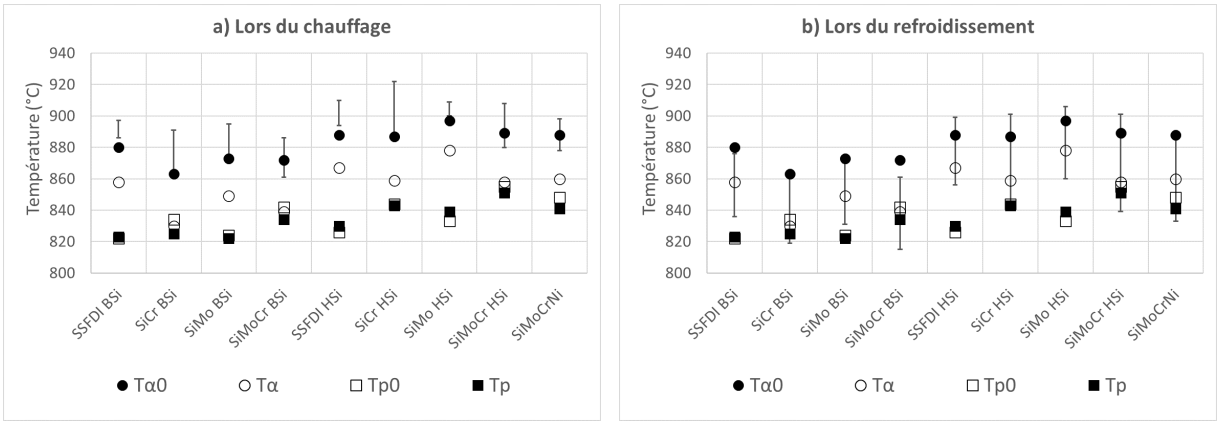


Figure 5.9 – *Comparaison des températures $T_\alpha{}^0$, T_α, Tp^0, Tp des différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées avec les intervalles des températures au moment de la transformation eutectoïde $[T^c_{start}\,;\,T^c_{end}]$ et $[T^r_{start}\,;\,T^r_{end}]$ respectivement (a) au chauffage et (b) au refroidissement. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés pour comparaison.*

5.1.3 Effet des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques

Présentation des résultats expérimentaux

La figure 5.10 présente l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la position des éprouvettes prélevées dans les Y-blocks pour les différentes fontes GS à haute teneur en silicium étudiées. Les essais de résilience sur éprouvettes entaillées ayant conduit à des valeurs très faibles sur la fonte de référence SiMoCrNi dans le chapitre 3, les éprouvettes n'ont plus été entaillées pour les fontes du plan d'expériences afin de mieux apprécier l'effet de la composition chimique sur l'évolution de cette propriété. Les essais de résilience ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 148-1 :2017 [ISO Central Secretary, 2017]. Le tableau A.6.6 en ANNEXE A.6 résume les propriétés mécaniques obtenues pour ces différentes fontes GS étudiées à partir d'éprouvettes prélevées dans des Y blocks de tailles II et IV ; tailles les plus communément étudiées par les auteurs selon l'état de l'art exposé au chapitre 1.

La figure 5.10 montre que, quelle que soit la composition chimique de la fonte GS, la limite d'élasticité décroit légèrement avec la taille d'Y-block. Pour la dureté, l'évolution est moins sensible et seuls les Y-blocks de taille I semblent montrer des valeurs supérieures à celles des autres ; ce qui est en accord les résultats déjà obtenus sur la fonte de référence SiMoCrNi au chapitre 3. Cette figure montre également que la limite d'élasticité et la dureté augmentent avec la teneur en silicium (différences entre symboles carrés et ronds) ainsi qu'avec l'ajout de chrome (différences entre symboles vides et symboles pleins) mais dans une moindre mesure. L'ajout de molybdène ne semble pas avoir d'effet significatif sur ces propriétés (différences entre symboles bleus et rouges). On note tout de même une différence entre la fonte SSFDI HSi et la fonte SiMo HSi qui possède une limite d'élasticité légèrement plus élevée quelle que soit la taille de Y-block. Cela dit, ces légères différences pourraient être imputables à la teneur en silicium légèrement plus élevée de la fonte SiMo HSi (%Si=4.80%) en comparaison avec celle de la fonte SSFDI HSi (%Si=4.62%).

Quelle que soit la composition chimique, la résistance à la traction semble diminuer avec la taille d'Y-block. Toutefois, il est à noter l'absence de point de striction sur les courbes de traction des fontes SiMo HSi, SiCr HSi et SiMoCr HSi très fortement alliées en silicium quelle que soit la taille des Y-blocks mais également de toutes les autres fontes pour les Y-blocks de tailles III et IV. A partir de l'analyse des seules courbes de traction de ces dernières fontes qui présentent un point de striction pour les Y blocks de tailles I et II, il est possible de constater que l'augmentation de la teneur en silicium et l'ajout de chrome augmentent la résistance mécanique alors que l'ajout de molybdène n'a pas d'effet significatif. En d'autres termes, il est possible de conclure que ces éléments d'alliage produisent les mêmes effets sur la résistance mécanique que sur la limite d'élasticité et la dureté.

Quelle que soit la composition chimique, les valeurs d'allongement à la rupture et de résilience diminuent avec la taille d'Y-block. Ainsi, l'augmentation de la teneur en silicium, l'ajout de chrome et de molybdène dégradent ces deux propriétés. Ces effets sont plus facilement discernables avec les Y blocks de tailles I et II dans la mesure où pour les tailles III et IV les fontes sont toutes globalement fragiles. A noter que les fontes SiCr HSi et SiMoCr HSi très fortement alliées en silicium présentent un caractère fragile dès la taille I comme notre fonte de référence

SiMoCrNi également très fortement alliée en silicium. La fonte SiMo HSi présente quant à elle un caractère fragile dès la taille II.

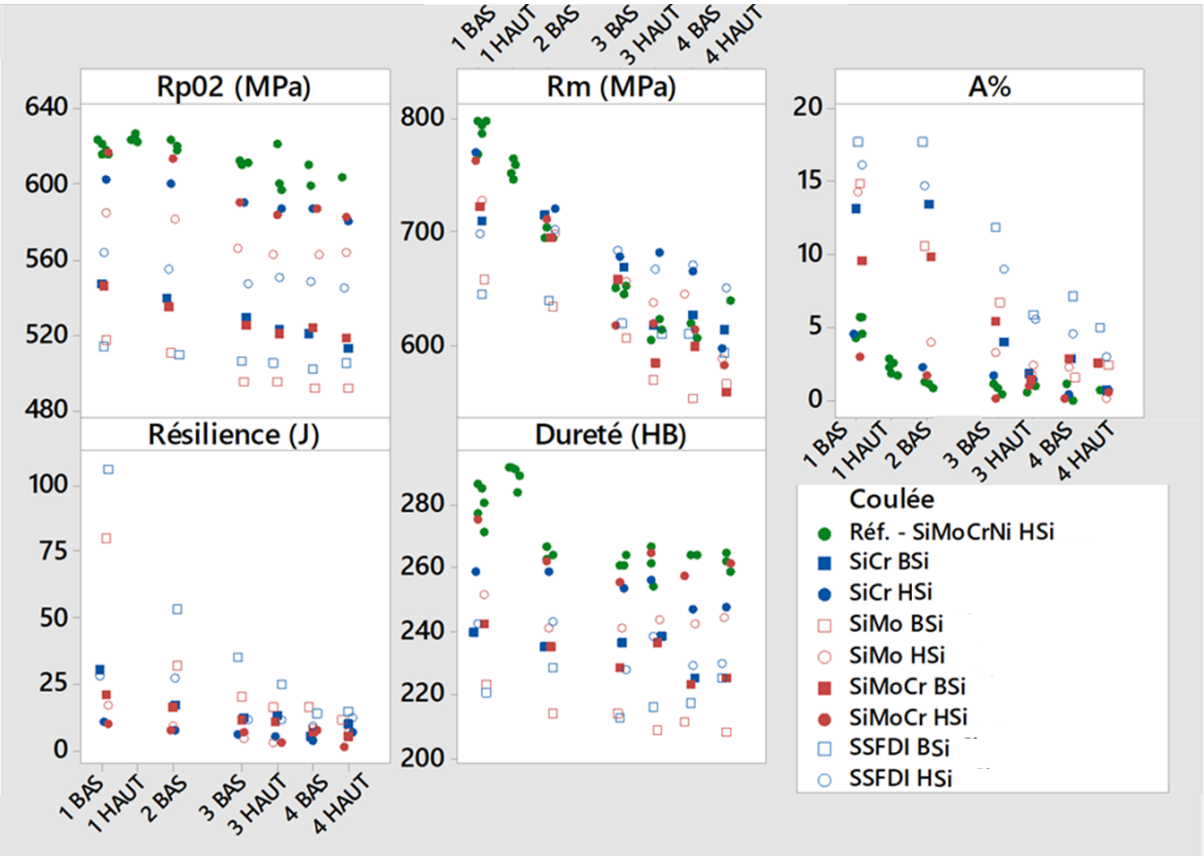


Figure 5.10 – *Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la position des éprouvettes dans les Y-blocks pour les différentes fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés pour comparaison.*

Analyse statistique des résultats expérimentaux

Comme présenté au chapitre 2, les différents Y-blocks élaborés composent un plan d'expériences avec 4 facteurs : 3 à 2 niveaux (%Si, %Mo, %Cr) et un à 4 niveaux (taille d'Y-block). A l'aide du logiciel MINITAB, les moyennes de indicateurs de résistance mécanique, de ductilité et de résilience ont été calculés puis tracés afin d'apprécier visuellement leurs effets. Pour chaque facteur, plusieurs ANOVA ont été réalisées selon la même méthode qu'au chapitre 3 afin de confirmer la pertinence statistique ou non de leurs effets. La figure 5.11 montre les effets principaux de la composition chimique et de la taille d'Y-block sur les propriétés mécaniques. Elle confirme les tendances les plus marquées observées sur la figure 5.10.

La figure 5.11 confirme que toutes les propriétés mécaniques diminuent avec la taille d'Y block. L'ANOVA révèle que la taille a un effet significatif uniquement sur l'allongement à la rupture (p-valeur<0.001) et la résilience (p-valeur=0.001). Par contre, les p-valeurs élevées de

0.466 et de 0.511 ne permettent pas de conclure quant à un effet significatif de la taille sur la limite d'élasticité et la dureté. Toutefois, il faut garder à l'esprit que toutes les coulées sont considérées lors de l'ANOVA et que cela engendre en conséquence une variabilité importante autour des valeurs moyennes avec un recouvrement des barres d'erreurs.

La figure 5.11 confirme que l'augmentation de la teneur en silicium et en chrome s'accompagne d'une augmentation de la limite d'élasticité, de la résistance à la traction et de la dureté couplée à une baisse de l'allongement à la rupture et de la résilience. L'ANOVA montre un effet significatif sur chacune des propriétés considérées ; comme le confirment les p-valeurs toutes inférieures à 0.05 excepté pour l'effet du chrome sur la résistance à la traction. Pour cette propriété mécanique, il est toutefois préférable de ne considérer que les fontes dont les courbes de traction présentent un point de striction ; soit les Y-blocks de tailles I et II de toute les fontes BSi et de la fonte SSFDI HSi comme montré sur la figure 5.12. La figure 5.13 montre les effets principaux de la composition chimique et de la taille d'Y-block sur les propriétés mécaniques en considérant uniquement ces fontes. Dans ces conditions, la p-valeur de 0.013 montre alors également un effet significatif du chrome sur la résistance mécanique. Les analyses statistiques montrent que le molybdène a un effet moins marqué sur les propriétés mécaniques que le chrome. En effet, l'ANOVA n'a pas permis de détecter d'effet significatif du molybdène ; comme le montrent les p-valeurs comprises entre 0.091 et 0.696. Toutefois, comme précédemment, il faut garder à l'esprit que toutes les fontes et toutes les tailles d'Y blocks sont considérées lors de l'ANOVA et que cela engendre en conséquence une variabilité importante autour des valeurs moyennes avec un recouvrement des barres d'erreurs.

En résumé, la diminution de la vitesse de refroidissement (ou augmentation du module de refroidissement) entraine une baisse significative de A%, K, et Rm, une légère diminution de $Rp_{0.2}$ et peu d'effet sur HB pour toutes les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. L'augmentation des teneurs en silicium et chrome s'accompagne d'une augmentation de $Rp_{0.2}$, Rm et HB couplée également à une baisse de A% et K. L'augmentation de la teneur en molybdène n'induit qu'une baisse sensible de l'allongement à rupture et de la résilience. Ces tendances sont néanmoins plus difficiles à mettre en évidence statistiquement à cause de la variabilité autour des valeurs moyennes considérées dans les analyses.

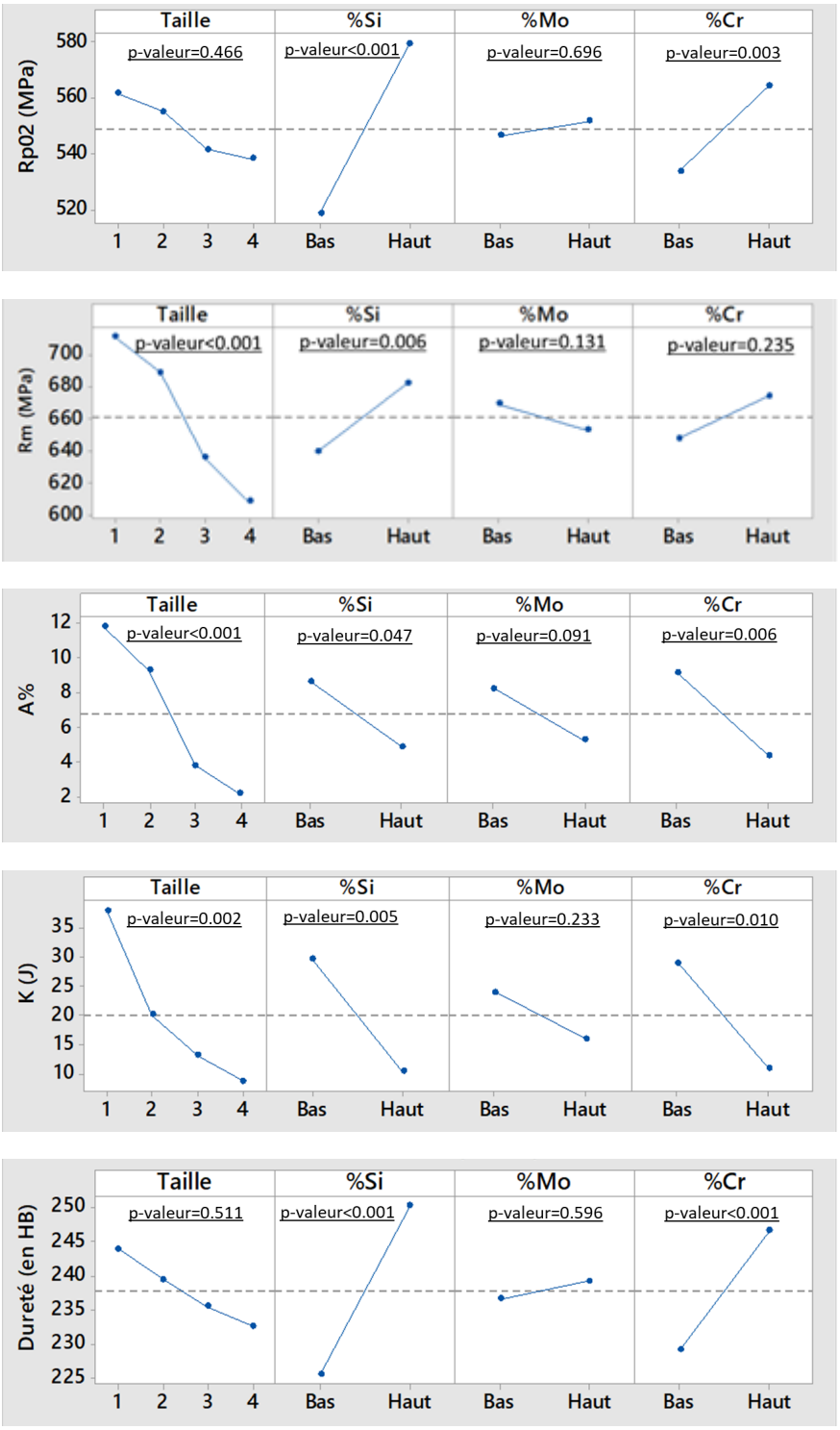


Figure 5.11 – *Effets principaux de la composition chimique et de la taille d'Y-block sur les propriétés mécaniques en considérant l'ensemble des fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées.*

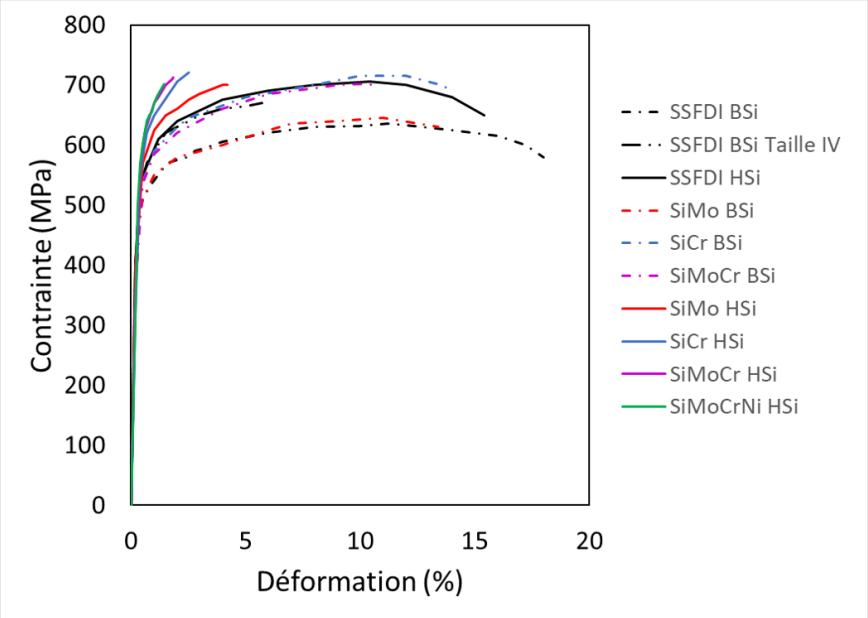


Figure 5.12 – *Courbes de traction issues des Y-blocks de taille II des différentes coulées. La courbe de traction issue du Y-block de taille IV de la fonte SSFDI BSi a été ajoutée pour apprécier l'effet de la taille.*

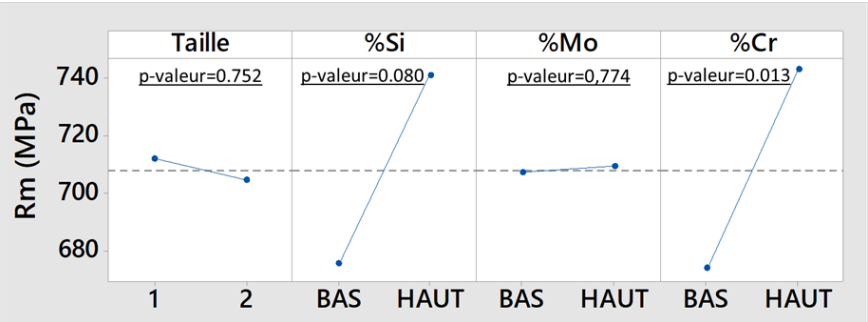


Figure 5.13 – *Effets principaux de la composition chimique et de la taille d'Y-block sur les propriétés mécaniques en considérant uniquement les courbes de traction avec point de striction (Y-blocks de tailles I et II de toutes les fontes BSi et de la fonte SSFDI HSi).*

5.2 Relations entre paramètres du procédé d'élaboration, microstructures et propriétés mécaniques.

5.2.1 Fonte de référence SiMoCrNi

Simulation des temps de solidification et des vitesses de refroidissement locales aux lieux de prélèvement des éprouvettes de traction

Les figures 5.14 et 5.15 présentent les cartographies de temps de solidification simulés dans des plans de coupe de normales L et H pour chacune des tailles d'Y-blocks. Les plans de coupe de

normale L verticaux ont été sélectionnés de sorte à simuler les conditions de refroidissement aux positions identiques à celles des pointes des trois thermocouples expérimentaux insérés dans les moules instrumentés du chapitre 2. Les plans de coupe de normale H horizontaux correspondent quant à eux aux trois plans contenant ces thermocouples. Les temps de solidification, Δts, ainsi que les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification, Vpic, et juste avant la transformation eutectoïde en cours de refroidissement à 900˚C, V900˚C, ont été annotés dans la figure 5.14 pour des thermocouples numériques positionnés identiquement à ceux des thermocouples expérimentaux insérés dans les moules instrumentés. Comme attendu, les résultats de simulations présentés montrent que ces trois indicateurs varient selon la taille des Y-blocks et la position dans chaque plan de coupe. A noter que toutes les simulations ont été effectuées en considérant des paramètres identiques à ceux de la seconde série de simulations optimisées du chapitre 4 ; c'est à dire en intégrant les mesures des essais LFA du sable Alphaset de la fonte de référence SiMoCrNi, en les couplant au module "Mushy Zone" du logiciel NovaFlow & Solid et en considérant une valeur de chaleur latente massique de cristallisation du constituant eutectique Qeut=250 kJ.kg^{-1}.

Les figures 5.14 et 5.15 montrent que, pour une position donnée dans un Y-block, le temps de solidification augmente logiquement avec la taille du Y-block ; c'est à dire quand les vitesses moyennes de solidification et de refroidissement diminuent. De même, pour une taille de Y block donnée, il augmente entre les positions basses et hautes plus proches de la masselotte chaude qui se solidifie et refroidit plus lentement que la partie utile inférieure. Les temps de solidification obtenus entre les thermocouples le plus bas et le plus haut varient respectivement pour les Y-blocks de tailles I à IV de 72s à 118s, 125s à 271s, 201s à 555s et 251s à 839s. Il est intéressant de noter que les temps de solidification les plus longs correspondent comme attendu à des sites localisés au sein des masselottes. Ceci permet ainsi de confirmer l'efficacité de celles-ci à alimenter les parties utiles inférieures des Y-blocks en métal liquide pendant la solidification et à prévenir ainsi dans leurs volumes la présence de retassures. La figure 5.14 montre que le temps de solidification varie d'autant plus selon la longueur et la largeur que la taille d'Y-block est importante avec des valeurs qui augmentent entre le centre qui se refroidit lentement et les bords au contact du moule qui se refroidissent plus rapidement.

La figure 5.14 montre également que la vitesse de refroidissement instantanée atteinte en fin de solidification, Vpic, diminue à mesure que la taille d'Y-block augmente mais on observe que c'est pour la position du thermocouple à mi-hauteur et inséré au centre des Y-blocks qu'elle est la plus élevée. En effet, les valeurs obtenues sont respectivement de 5.50˚C.s^{-1}, 3.52˚C.s^{-1}, 1.89˚C.s^{-1}, et 1.48˚C.s^{-1} au centre des Y-block de tailles I à IV tandis qu'elles sont respectivement de 4.76˚C.s^{-1}, 2.85˚C.s^{-1}, 1.14˚C.s^{-1} et 0.83˚C.s^{-1} en peau. Les vitesses simulées pour la position haute des thermocouples, insérés à un quart de la largeur des Y-blocks, sont comprises entre celles obtenues en peau et au milieu des Y-blocks.

La figure 5.14 montre finalement que la vitesse de refroidissement instantanée à 900˚C, V900˚C, diminue de manière significative quand la taille des Y-blocks augmente. De plus, la valeur de cette vitesse, atteinte juste avant la transformation eutectoïde, diminue de manière sensible entre les positions basse et haute des thermocouples pour le Y-block de taille I mais reste globalement constante pour les autres Y-blocks. Les vitesses de refroidissement instantanées à 900˚C varient entre ces deux positions de 0.46˚C.s^{-1} à 0.57˚C.s^{-1} pour le Y-block de taille I et

sont respectivement de 0.29°C.s^{-1}, 0.16°C.s^{-1} et 0.12°C.s^{-1} pour les Y-blocs de tailles II à IV.

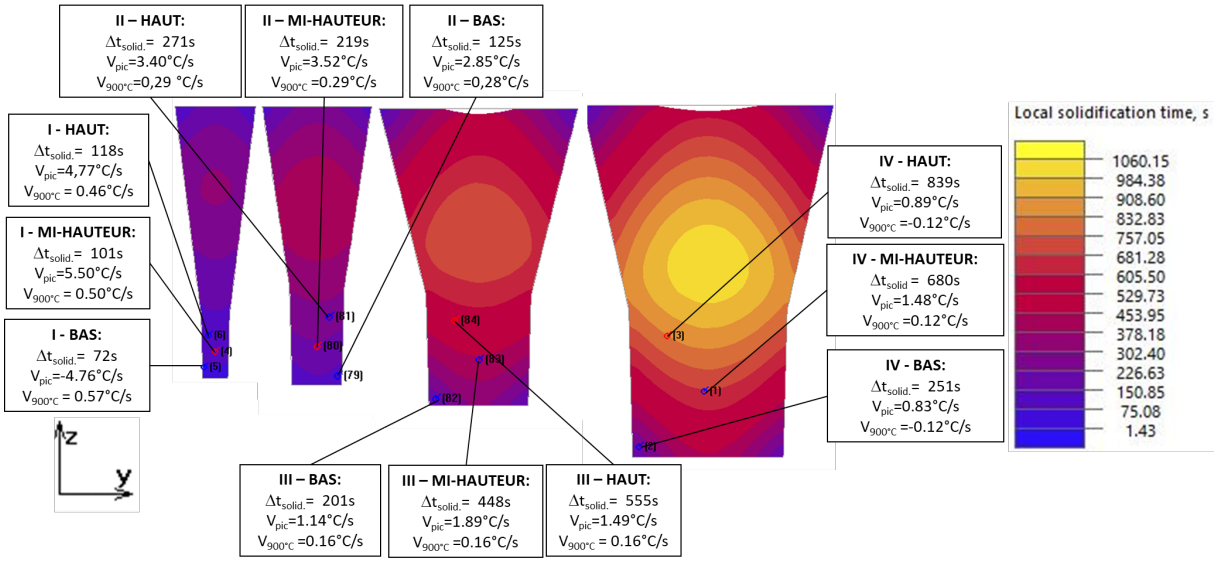


Figure 5.14 – *Cartographie des temps de solidification locaux simulées et des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées en fin de solidification et juste avant la transformation eutectoïde dans les plans de coupe de normale L situés à mi-longueur contenant les pointes des thermocouples des moules instrumentés.*

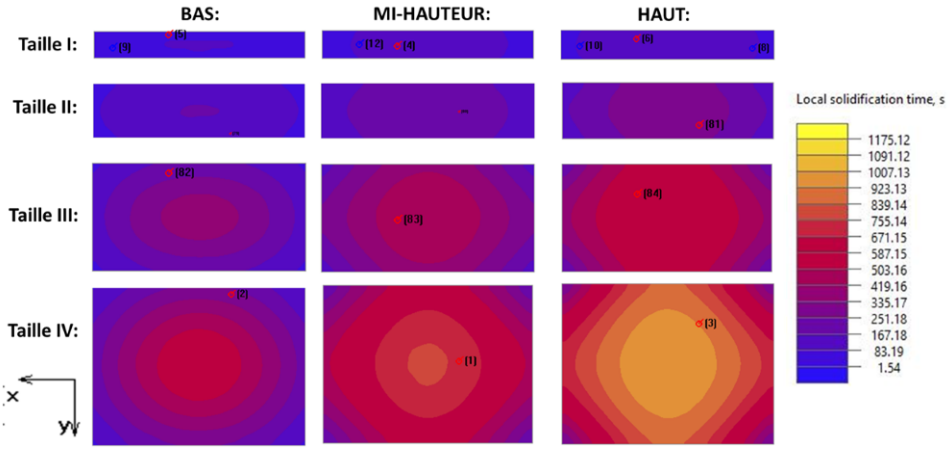


Figure 5.15 – *Cartographie des temps de solidification simulés dans les trois plans de coupe de normale H contenant les thermocouples pour les Y-blocks de tailles I à IV.*

Les figures 5.16 et 5.17 présentent les cartographies de temps de solidification simulés dans les plans de coupe horizontaux contenant les axes des éprouvettes de traction prélevées dans les Y-blocks de tailles II et IV. Les valeurs de temps de solidification, de vitesse de refroidissement instantanée en fin de solidification et à 900°C juste avant la transformation eutectoïde ont été annotés pour trois points situés sur les axes de traction de ces éprouvettes : à la base d'un congé de raccordement (thermocouple N1), au quart (thermocouple N2) et au centre (thermocouple N3) de la longueur de la partie utile de l'éprouvette de traction. Les courbes d'évolution de vitesse

de refroidissement associées à ces différents thermocouples numériques ont été tracées pour les deux figures. Quel que soit le Y-block, il est possible d'observer que les courbes d'évolution des vitesses de refroidissement au quart et au centre de la partie utile des éprouvettes de traction sont très similaires. De plus, celles-ci ne différent que très peu de celles extraites à la base des congés de raccordement. Des résultats analogues sont observés et reportés dans l'ANNEXE A.7 pour les éprouvettes de traction prélevées dans les Y-blocks de tailles I et III.

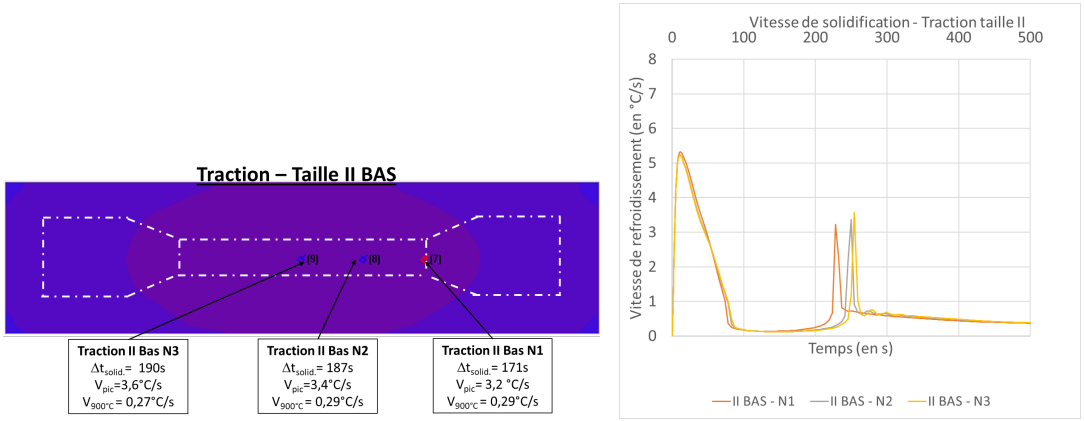


Figure 5.16 – *Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois thermocouples numériques N1, N2 et N3 positionnés sur l'axe de l'éprouvette de traction prélevée dans le bas des Y-blocks de taille II.*

Simulation des temps de solidification et des vitesses de refroidissement locales aux positions d'observation des microstructures

La figure 5.18 présente l'évolution de la vitesse de refroidissement instantanée en fin de solidification, Vpic, en fonction de celle du temps de solidification, Δts, pour des thermocouples numériques positionnés localement aux centres des différents sites d'observations des microstructures sélectionnés pour les 4 Y-blocks de la fonte de référence SiMoCrNi au chapitre 3. Cette figure montre que, d'une manière générale, la vitesse de refroidissement instantanée locale en fin de solidification diminue avec le temps de solidification local en considérant tous les Y-blocks et toutes les positions. Il est très intéressant de noter sur cette figure, qu'à une exception près commentée ci-dessous, les regroupements de positions proposés dans le tableau 3.12 du chapitre 3 sur la base d'une analyse purement statistique des caractéristiques du graphite pour chaque Y-block peuvent être effectués à l'identique en fonction du couple (Δts, Vpic). Ce constat sous-tend par conséquent un lien fort entre ce couple de paramètres et les caractéristiques du graphite.

Pour les Y-blocks de taille I, les temps de solidification simulés respectifs sont de 55±10s, 56s et 78s pour les positions ou regroupement de positions respectifs (L0 & LX BAS, H BAS), H MOYEN, H HAUT. Pour ces mêmes positions ou regroupement, les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification simulées de 8.2±0.4°C.s^{-1}, 6.2°C.s^{-1}, 5.4°C.s^{-1}. Pour les Y-blocks de taille II, les positions L0 BAS et LX BAS avaient pu être regroupées statistiquement avec la position H BAS en termes de caractéristiques du graphite au chapitre 3. La figure 5.18

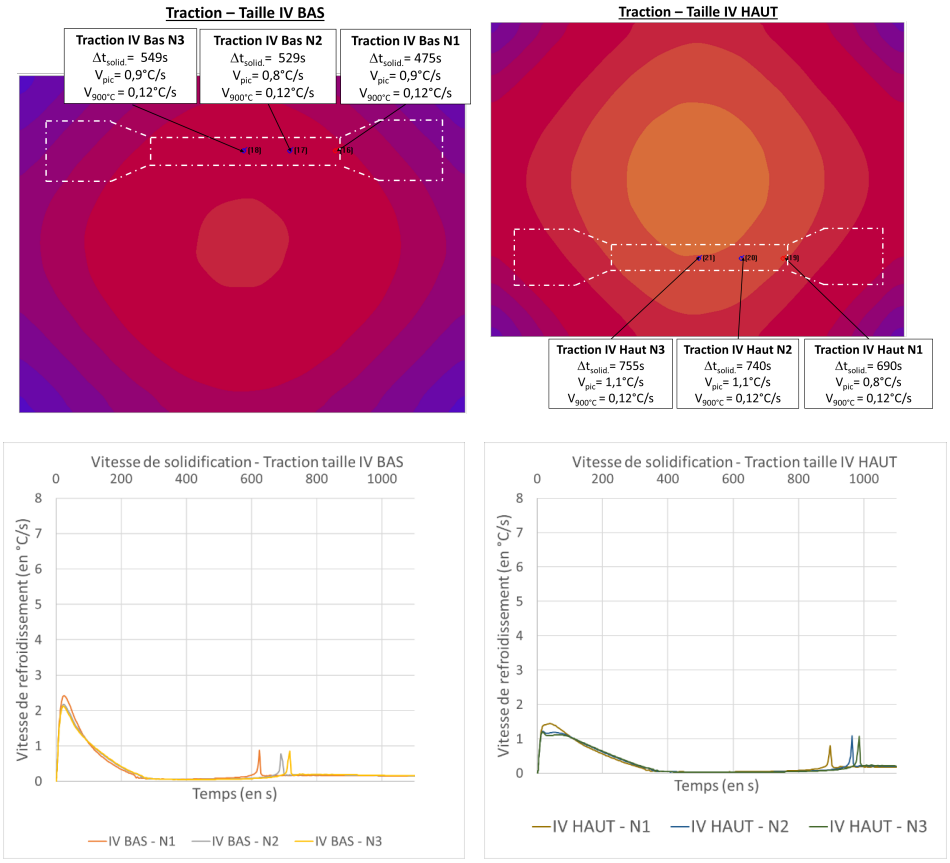


Figure 5.17 – *Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois thermocouples numériques N1, N2 et N3 positionnés sur les axes des éprouvettes de traction prélevées en bas et en haut des Y-blocks de taille IV.*

montre cependant que les temps de solidification et les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification différent entre cette dernière position et le regroupement (L0 & LX BAS). Cela est à mettre en rapport avec le fait, d'une part, que la surface analysée pour la position H BAS est plus petite que celles pour les positions L0 BAS et LX BAS et, d'autre part, qu'il existe un plus fort gradient de vitesse de refroidissement et du temps de solidification dans le Y-block de taille II que dans celui de taille I. Les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification simulées de 5.1°C.s^{-1}, 4.2±0.2°C.s^{-1}, 3.4°C.s^{-1}, 3.1°C.s^{-1} sont décroissantes pour les positions ou regroupement respectifs H BAS, (L0 & LX BAS), H MOYEN, H HAUT. Pour ces mêmes positions ou regroupement, les temps de solidification respectifs sont croissants de 76s, 127±3s, 176s et 245s. Ainsi, les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification diminuent avec la hauteur alors que les temps de solidification augmentent pour les Y-blocks de tailles I et II.

La figure 5.18 montre également que les couples (Δts, Vpic) sont semblables pour la position H HAUT des Y-blocks de taille I (78s, 5.4°C.s^{-1}) et la position H BAS des Y-blocks de taille II (76s, 5.1°C.s^{-1}). Toutefois, les caractéristiques du graphite mesurées à ces deux positions dans le chapitre 3 sont différentes. Il apparait donc que le couple (Δts, Vpic) n'est pas suffisant

pour décrire de manière générale les caractéristiques du graphite. En comparant les temps de solidification de ces deux positions aux temps de solidification totaux des parties utiles des Y-blocks correspondants (précisés dans la légende de la figure 5.18), il est possible de constater que la fonte ne se solidifie pas au même stade d'avancement de la transformation liquide/solide pour ces deux positions. En effet, lorsque la fonte se solidifie à la position H HAUT des Y-blocks de taille I, le stade d'avancement de la transformation est de 49% du temps de solidification total de la partie utile. Lorsque la fonte se solidifie à la position H BAS des Y-blocks de taille II, le stade d'avancement n'est que de 20% du temps de solidification total. Ainsi, même si les vitesses de refroidissement instantanées locales en fin de refroidissement et les temps de solidification sont similaires pour ces deux positions, il est ainsi fortement probable que les phénomènes de ségrégation des éléments d'alliage soient différents à ces différents stades d'avancement de la solidification tout comme les caractéristiques microstructurales des constituants en cours de formation qui en résultent. Ceci est confirmé en observant les microstructures des positions H HAUT de la taille I et H BAS de la taille II de la figure 5.19 sur lesquelles les caractéristiques du graphite sont précisées. La densité de nodules est en particulier plus faible, la taille des cellules légèrement plus grande et les carbures plus grossiers pour la position H HAUT de la taille I qui se solidifie à un stade plus avancé que la position H BAS de la taille II.

Pour les Y blocks de tailles III et IV, une asymptote est observée, à la dispersion prés, pour des vitesses de refroidissement instantanées inférieures à $2^{\circ}C.s^{-1}$. La vitesse de refroidissement instantanée locale en fin de solidification est lente et n'évolue quasiment plus alors que le temps de solidification local augmente significativement avec la taille du Y block et de bas en haut des Y blocks. C'est donc surtout le temps de solidification qui différencie les positions les unes des autres. Pour les Y-blocks de taille III, les temps de solidification simulés du regroupement de positions (L0 & LX BAS G, H BAS D) et de la position H BAS G sont ainsi respectivement de 203±7s et 126s. Pour mémoire, la surface analysée pour la position H BAS G était plus petite que celle de la position H BAS D au regard des chutes d'usinage disponibles expliquant ainsi les différences de temps de solidification simulés et de caractéristique du graphite. Il en est de même pour le regroupement de positions (H MOYEN G+D, L0 & LX HAUT D) et la position H HAUT G pour lesquels les temps de solidification sont respectivement de 344s et 457s.

Pour les Y-blocks de taille IV, les temps de solidification simulés pour les regroupements de positions (L0 & LX BAS D+G) et (L0 & LX HAUT D+G) sont respectivement de 313±15s et 479±24s ; ce qui confirme l'effet de la hauteur observé expérimentalement sur les caractéristiques du graphite. Le même constat peut être effectué entre les regroupements de positions (L0 & LX BAS M) et (L0 & LX HAUT M). Les temps de solidification simulés pour le regroupement de positions (H BAS D+G) et la position H BAS M sont respectivement de 387±1s et 577s ; ce qui confirme l'effet de la largeur observé expérimentalement sur les caractéristiques du graphite. Le même constat peut être effectué entre le regroupement de positions (H MOYEN D+G) et la position H MOYEN M puis entre le regroupement de positions (H HAUT D+G) et la position H HAUT M. Dans ce dernier cas toutefois correspondant aux temps de solidification les plus longs, les différences entre les caractéristiques du graphite sont nettement moins importantes.

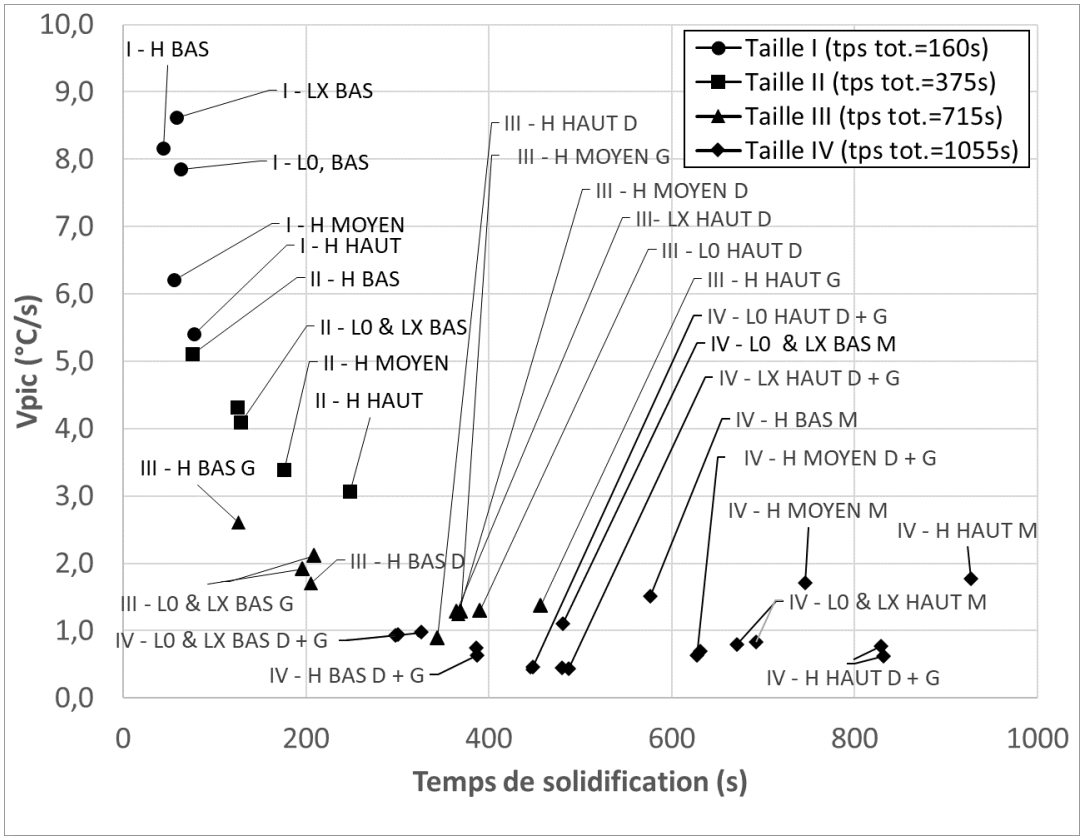


Figure 5.18 – *Vitesse de refroidissement instantanée en fin de solidification, Vpic, en fonction du temps de solidification aux lieux des plans d'observation des microstructures pour les 4 Y-blocks de la fonte de référence SiMoCrNi. Les valeurs des points affichés correspondent aux valeurs prises aux centres des différents sites d'observation des microstructures. Le temps total indiqué dans la légende correspond à la durée de solidification de la totalité de la partie utile du Y-block correspondant.*

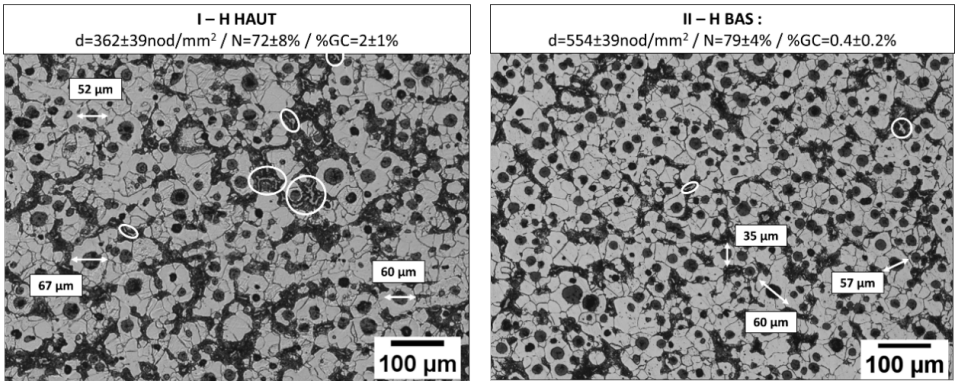


Figure 5.19 – *Comparaison des microstructures après attaque au nital des positions I – H HAUT et II – H BAS pour la coulée K (d=densité de nodules, N=nodularité, %GC=pourcentage de graphite chunky). Les carbures ont été entourés en blanc.*

Identification de microstructures représentatives de celles des éprouvettes de traction

La figure 5.20 présente les courbes représentant les étendues des valeurs de la vitesse de refroidissement instantanée en fin de solidification et du temps de solidification pour les différents sites d'observations des microstructures et des éprouvettes de traction pour les Y-blocks de tailles I et II. Les points représentés en noir et en rouge correspondent aux valeurs simulées aux centres des sites d'observation des microstructures et des éprouvettes de traction respectivement. Cette figure résume également ces informations sur une vue 3D des Y-blocks. Les mêmes informations sont reportées sur la figure 5.21 pour les Y-blocks de tailles III et IV. Ces deux figures permettent ainsi de comparer non seulement les valeurs du couple (Δts, Vpic) obtenues aux centres mais aussi l'étendue des valeurs aux sites d'observations des microstructures avec celles obtenues au sein des éprouvettes de traction pour chaque Y-block. L'idée est ici de déduire quelles microstructures parmi celles caractérisées dans les chutes d'usinage sont les plus représentatives de celles dans les parties utiles des différentes éprouvettes de traction.

La figure 5.20(a) montre que la valeur du temps de solidification simulée au centre de l'éprouvette de traction est proche de celle simulée au centre de la position H HAUT. Par ailleurs, la valeur de la vitesse de refroidissement simulée au centre de l'éprouvette de traction est proche de celle simulée au centre de la position H MOYEN. Toutefois, comme le rappelle la représentation la vue 3D du Y-block sur la figure, ces deux positions sont éloignées de l'éprouvette de traction et les surfaces analysée correspondantes sont de petites dimensions. Il a donc été décidé de considérer un nouveau plan horizontal de normale H, plus proche de l'éprouvette de traction et plus étendu que les deux précédents par rapport à sa partie utile. Ce nouveau plan, nommé BAS RESILIENCE, est situé au-dessous de l'éprouvette de résilience et il est représenté en bleu sur la figure. Il est intéressant de noter que ce nouveau plan sur l'éprouvette de résilience se situe sensiblement à la même altitude que le plan horizontal H MOYEN de la chute d'usinage et juste au-dessus de l'éprouvette de traction. La figure 5.20(a) montre que l'étendue des valeurs (donc des valeurs aux centres en particulier) de la vitesse de refroidissement de ce nouveau plan recouvre également celle de la partie utile de l'éprouvette de traction. Il est donc espéré que les caractéristiques microstructurales des constituants et du graphite dans ce nouveau plan BAS RESILIENCE horizontal situé au-dessous de l'éprouvette de résilience puissent être considérées comme représentatives de celles dans la partie utile de l'éprouvette de traction. Les caractéristiques microstructurales du nouveau plan BAS RESILIENCE sont reportées au tableau 5.1.

La figure 5.20(b) montre un recouvrement de l'étendue des valeurs à la fois du temps de solidification et de la vitesse instantanée en fin de solidification dans la partie utile de l'éprouvette de traction prélevée dans le Y-block de taille II et dans le plan H MOYEN de la chute d'usinage caractérisée dans le chapitre 3. Ce plan appartenant à une chute d'usinage juste au-dessus de l'éprouvette de traction est représenté en bleu. A noter cette fois-ci que ce dernier est proche de l'éprouvette de traction et étendu par rapport à sa partie utile. Les couples (Δts, Vpic) sont respectivement (190s, 3.6°C.s^{-1}) et (176s, 3.4°C.s^{-1}) pour la partie utile de l'éprouvette de traction et pour ce plan H MOYEN qui peuvent alors être considérés comme équivalents. Il est donc espéré que les caractéristiques microstructurales des constituants et du graphite dans ce plan H MOYEN horizontal appartenant à une chute d'usinage juste au-dessus de l'éprouvette

	Equivalent Traction I BAS (« Résilience bas »)	Equivalent Traction IV BAS (« Latéral M bas »)	Equivalent Traction IV HAUT (« Latéral M haut »)
%Ferrite (%)	68±3	72±4	71±4
%Graphite (%)	10±1	9±1	9±2
%Perlite (%)	22±3	20±4	20±4
Densité de nodules (nodules/mm²)	299±42	177±36	223±78
Nodularité (%)	83±7	20±6	22±8
%Graphite chunky (%)	2±2	80±6	78±8
Diamètre équivalent (μm)	18±2	9±1	9±1

Tableau 5.1 – *Caractéristiques microstructurales des nouveaux plans équivalents aux éprouvettes de tractions prélevées au sein des Y-blocks de tailles I et IV de la fonte de référence SiMoCrNi.*

de traction puissent être considérées comme représentatives de celles dans sa partie utile.

La figure 5.18 a montré que, pour les Y-blocks de tailles III et IV, le paramètre majoritairement discriminant des différentes positions était surtout le temps de solidification. La figure 5.21(a) montre que les temps de solidification et les vitesses instantanées en fin de solidification simulés au sein des éprouvettes de traction sont proches de ceux simulés aux sites de micrographies de normale H situées au-dessus de ces éprouvettes. En effet, les couples (Δts, Vpic) sont respectivement (343s, 1.1°C.s^{-1}) et (367s, 1.2°C.s^{-1}) pour la partie utile de l'éprouvette de traction prélevée en bas à gauche du Y-block et le plan horizontal H MOYEN G peuvent être considérés comme équivalents en considérant le recouvrement de l'étendue des valeurs des temps de solidification. Pour mémoire, la position H MOYEN G est équivalente à la position H MOYEN D. De même, les couples (Δts, Vpic) sont respectivement (532s, 1.3°C.s^{-1}) et (457s, 1.4°C.s^{-1}) pour la partie utile de l'éprouvette de traction prélevée en haut à droite du Y-block et le plan H HAUT G peuvent être considérés comme équivalents. Ces plans H MOYEN G et H HAUT G appartiennent à des chutes d'usinage et sont représentés en bleu sur la figure 5.20(a). Il est donc espéré que les caractéristiques microstructurales des constituants et du graphite dans ces deux plans horizontaux puissent être considérées comme représentatives de celles dans la partie utile des éprouvettes de traction en bas et en haut des Y-blocks de taille III.

La figure 5.21(a) montre qu'aucun plan étudié pour caractériser les microstructures dans les chutes d'usinage au chapitre 3 ne se situe juste au-dessus ou juste au-dessous des éprouvettes de traction prélevées dans les Y-blocks de taille IV. Il a donc été nécessaire de sélectionner les plans latéraux des chutes positionnées au centre bas et au centre haut des Y-blocks de taille IV ; ceux-ci juxtaposant les éprouvettes de traction. Ces deux nouveaux plans sont représentés en bleu et nommés LATERAL M BAS et LATERAL M HAUT sur la figure. Les couples (Δts, Vpic) sont respectivement de (614s, 1.0°C.s^{-1}) et (842s, 1.0°C.s^{-1}) pour le plan LATERAL M BAS situé à côté de l'éprouvette de traction prélevée en bas à droite du Y-block et pour le plan LATERAL M HAUT situé à côté de celle prélevée en haut à gauche. Les caractéristiques microstructurales de ces deux nouveaux plans sont reportées au tableau 5.1 et il est possible de noter qu'ils sont équivalents entre eux en termes de microstructure.

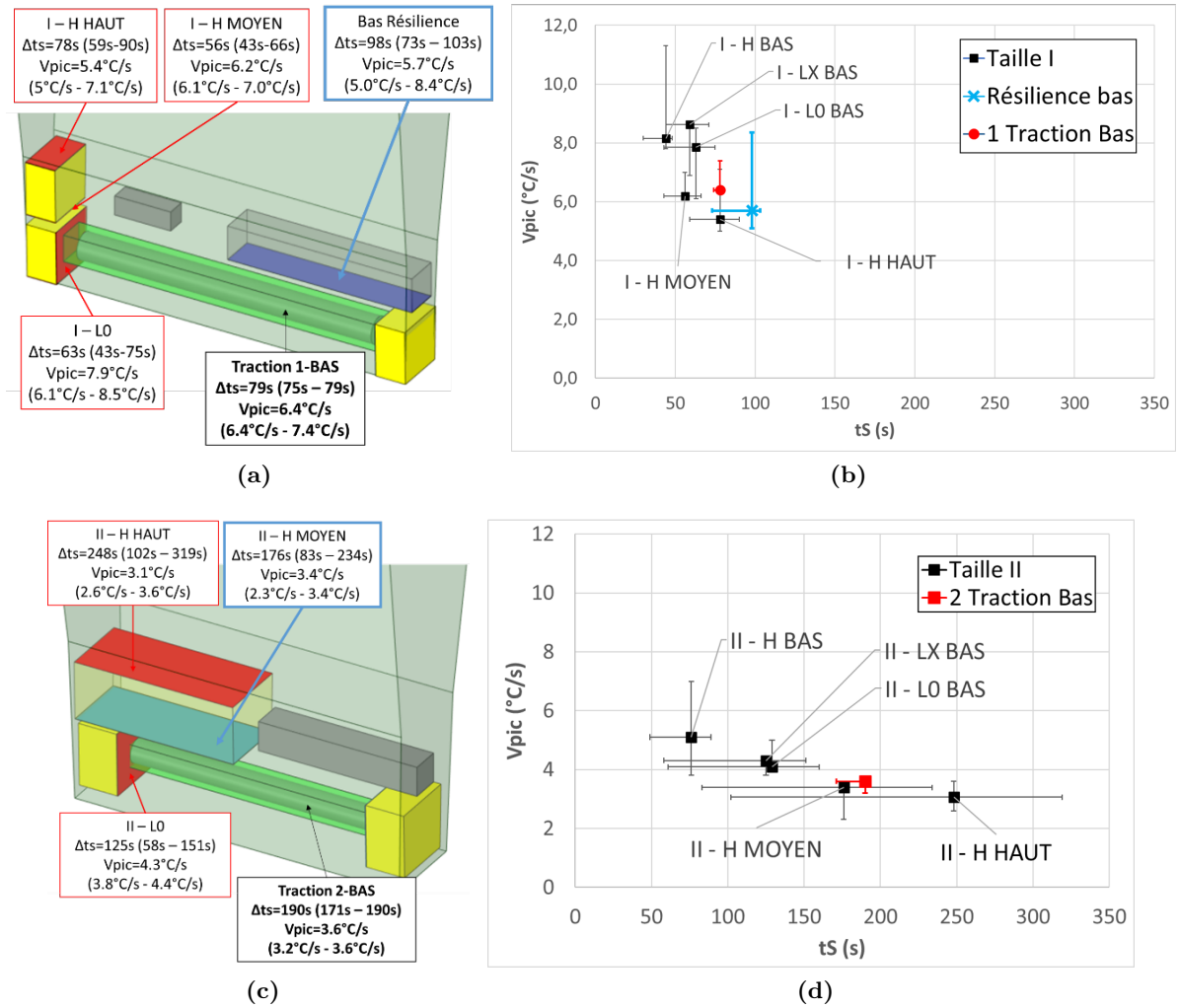
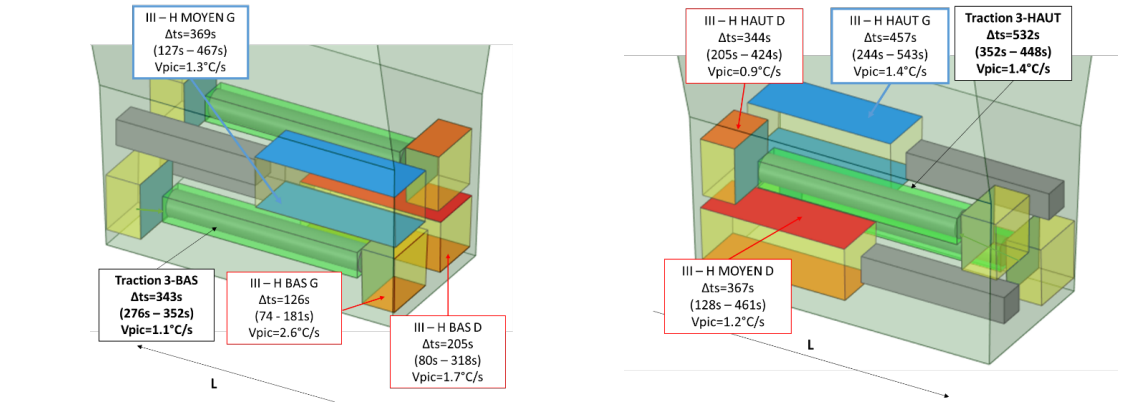
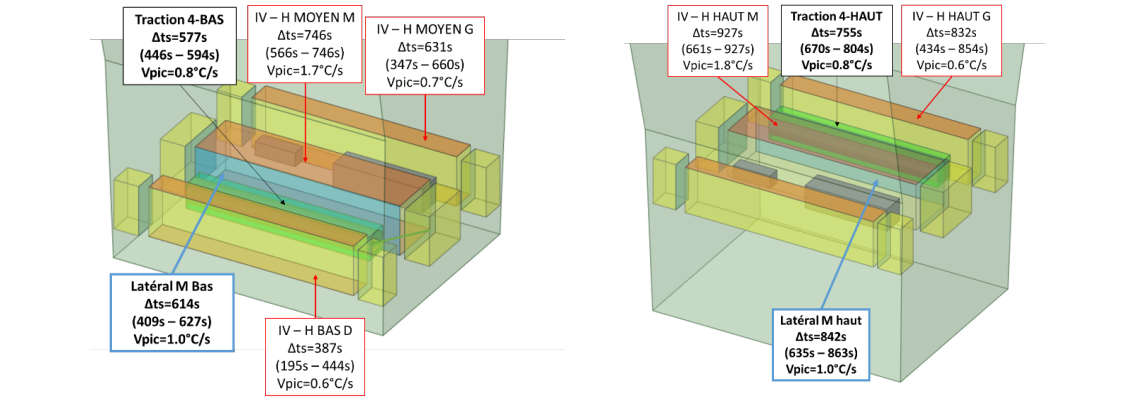


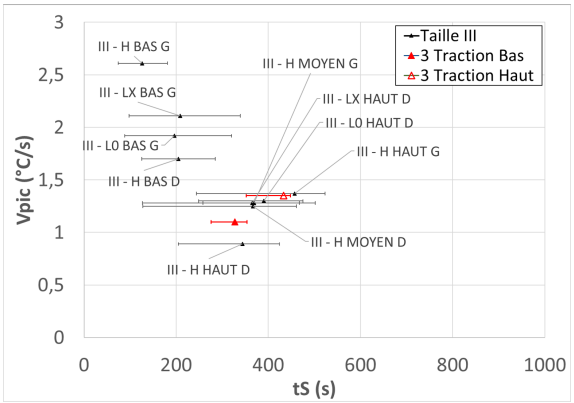
Figure 5.20 – *Comparaison entre les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification, Vpic, et les temps de solidifications obtenus au sein des éprouvettes de tractions avec les valeurs obtenus aux différents plans d'observation des microstructures pour les Y-blocks de tailles I (a) et II (c). Les valeurs indiquées sont les valeurs prises au centre des surfaces ; les étendues des valeurs sont indiquées entre parenthèses dans la figure (b) et illustrées par des barres dans la figure (d).*



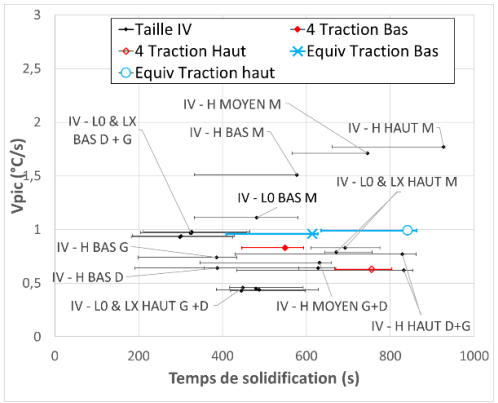
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5.21 – *Comparaison entre les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification, Vpic, et les temps de solidification simulés au sein des éprouvettes de traction et dans les différents plans d'observation des microstructures pour les Y-blocks de tailles III (a) et IV (b). Les valeurs indiquées sont les valeurs prises au centre des surfaces ; les étendues des valeurs sont indiquées entre parenthèses sur les vues 3D des Y-blocks ou illustrées par des barres sur les graphiques pour les Y-blocks de tailles III (c) et IV (d).*

Identification de relations pour la fonte de référence SiMoCrNi

L'analyse de la microstructure de la fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium (5% environ) au chapitre 3 a révélé une matrice ferrito-perlitique et des carbures aux joints de cellules ainsi que du graphite nodulaire et/ou du graphite chunky en fonction de la vitesse de refroidissement. Les proportions moyennes des constituants ne changent pas ou peu, quelles que soient la taille ou la position des micrographies dans les Y-blocks. Les pourcentages estimés de ferrite, graphite et perlite sont respectivement de 68±5%, 10±3% et 22±5%. Ce résultat est en accord avec certains travaux de l'état de l'art du chapitre 1 montrant que, pour des épaisseurs semblables à celles considérées dans cette thèse (allant de 12.5mm à 75mm), les auteurs n'avaient pas noté d'effet significatif de la vitesse de refroidissement sur les proportions des constituants [Kasvayee et al., 2017, 2018; Riebisch et al., 2018b, 2020]. Par contre, les équations 1.11 et 1.13, établies respectivement par Magnusson Åberg et al. [2015] et par Riebisch et al. [2020] ne permettent pas de prédire le pourcentage de ferrite ou de perlite de la fonte de référence SiMoCrNi. En effet, celles-ci prédisent pour la première une matrice 100% perlitique et pour la seconde un pourcentage de perlite de 49% alors que celui mesuré par analyse d'images sur notre fonte de référence est de 22%. Cette inadéquation n'est cependant pas surprenante puisque ces équations ont été établies pour des teneurs en silicium faibles pour l'une et pour une teneur en silicium de 3.8% pour l'autre.

Contrairement aux proportions moyennes des constituants, les caractéristiques du graphite évoluent en fonction de la position dans le Y-block selon la longueur, la largeur et la hauteur. Ainsi la densité de nodules et la nodularité sont plus élevées aux positions basses ou aux positions proches du bord qui se solidifient et refroidissent plus vite. Les baisses de nodularité et de densité de nodules dans les positions qui se solidifient et se refroidissent lentement s'accompagnent de l'augmentation de la proportion de graphite chunky. Les caractéristiques du graphite évoluent dans le même sens quand la taille d'Y-block augmente donc quand la vitesse de refroidissement moyenne diminue. Ces résultats sont également en accord avec certains travaux présentés dans l'état de l'art présenté au chapitre 1 [Castro Roman, 1991; Lacaze, 1996; Zheng et al., 2010; Górny et Tyrała, 2013]. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles pour décrire la densité de nodules et la nodularité en fonction de la vitesse de refroidissement et/ou du temps de solidification et/ou d'autres paramètres. L'équation 1.16 [Górny et Tyrała, 2013] fait par exemple le lien entre vitesse de refroidissement et densité de nodules à l'aide d'une loi de puissance. L'équation 1.15 [Riebisch et al., 2020] fait le lien entre éléments d'addition, temps de solidification et nodularité à l'aide d'une régression multiple linéaire. Nos résultats sont par contre en désaccord avec les travaux affirmant que le pourcentage de ferrite augmente ou que le pourcentage de perlite diminue avec la densité de nodules [Gagné, 2004] dans la mesure ou pour la fonte de référence étudiée les pourcentages moyens évalués pour ces deux constituants sont constants indépendamment de la taille de Y-block et de la position dans chaque Y-block contrairement à la densité moyenne de nodules.

Les figures 5.22 et 5.23 présentent l'évolution des valeurs moyennes des différentes caractéristiques du graphite estimées aux différentes positions des Y-blocks de tailles I à IV au chapitre 3 en fonction des temps de solidification moyens associés et simulés dans le présent chapitre. Pour un temps de solidification moyen donné, une variabilité significative peut-être observée pour les différentes caractéristiques sur la figure 5.22. Ce résultat n'est pas étonnant au regard

des figures 5.20 et 5.21 qui montrent des étendues de valeurs élevées sur les temps de solidification des différentes positions ; notamment pour celles de normale H. Afin de réduire cette variabilité, les caractéristiques du graphite (à l'exception du diamètre équivalent) en fonction du temps de solidification simulés au centre des sites de micrographies ont été représentées en séparant les positions de normale L et celles de normale H à la figure 5.23. Différentes régressions ont alors été déterminées pour décrire les évolutions des valeurs de la densité de nodules, de la nodularité et du pourcentage de graphite chunky en fonction du temps de solidification moyen en considérant les Y-blocks de tailles I à IV.

Les figures 5.23(a) et 5.23(d) montrent qu'une loi de type puissance permet de décrire, d'une façon analogue à l'équation 1.16 [Górny et Tyrała, 2013], la baisse de la densité de nodules avec le temps de solidification. Les équations et coefficients de corrélation sont indiqués sur les figures. Une très bonne adéquation entre les résultats et une loi de type puissance est notée pour les positions de normale L (R^2=95%). L'adéquation est par contre moins bonne avec les positions de normale H (R^2=73%). Les figures 5.23(b) et 5.23(e) montre qu'une loi linéaire permet de décrire, d'une façon analogue à l'équation 1.15 [Riebisch et al., 2020], la baisse de la nodularité avec le temps de solidification. Les valeurs des coefficients de corrélation indiqués sur les figures montrent que l'adéquation n'est pas parfaite que ce soit pour les positions de normale H (R^2= 78%) ou de normale L (R^2= 76%). Ces valeurs sont toutefois semblables à celle de 74% associée à l'équation 1.15 établie par Riebisch et al. [2020].

Il est intéressant de noter dans l'équation établie ici pour la fonte de référence SiMoCrNi que la nodularité chute presque 15 fois plus rapidement (-6%/min) en augmentant le temps de solidification que dans l'équation 1.15 (-0,43%/min). Ce constat est probablement à mettre en relation avec le fait que la teneur en silicium de notre fonte de référence SiMoCrNi est plus élevée que celles des fontes considérées dans l'étude de Riebisch et al. [2020]. En effet, la nodularité chute d'autant plus vite du fait de la formation de graphite chunky favorisée par une teneur élevée en silicium [de la Torre et al., 2016; Mennuni, 2017; González-Martínez et al., 2018b; Mihalic Pokopec et al., 2018]. Les figures 5.23(c) et 5.23(f) montrent qu'une loi de type sigmoïde, d'équation analytique semblable à celle d'une loi d'Avrami, permet de décrire l'augmentation du pourcentage de graphite chunky, %GC, avec le temps de solidification de la fonte SiMoCrNi. Les valeurs des coefficients de corrélation indiqués sur les figures montrent que l'adéquation n'est pas parfaite pour les positions de normale H (R^2= 74%) comme pour les positions de normale L (R^2= 75%).

L'analyse des propriétés mécaniques au chapitre 3 de cette fonte de référence SiMoCrNi fortement alliée a montré des niveaux de résistance mécaniques élevés mais un comportement très fragile ainsi qu'une résilience très faible. Son allongement à la rupture est de quelques pourcents pour les Y-blocks de taille I et inférieur à 1% pour les autres tailles. Sa limite élastique, sa résistance à la traction et sa dureté diminuent légèrement en augmentant la taille de Y-block ; c'est à dire en diminuant la vitesse de refroidissement moyenne. Comme les proportions moyennes des constituants ne changent pas ou peu avec la taille du Y-block et la position des micrographies dans les Y-blocks, les évolutions de ces caractéristiques mécaniques en fonction de la taille de Y-block (donc de la vitesse de solidification et de refroidissement ou du module thermique) ne semblent donc pas corrélées à celles-ci.

L'état de l'art du chapitre 1 a montré qu'une teneur élevée en silicium pouvait réduire la ductilité en durcissant par solution solide la ferrite [Durand-Charre, 2012], en favorisant la formation de graphite chunky [Gagné, 2004; de la Torre et al., 2016; Nakayama et al., 2016; Mennuni, 2017; González-Martínez et al., 2018b; Weiß et al., 2018] et/ou en favorisant la formation des phases ordonnées B2 (FeSi) et DO3 ($FeSi_3$) dans la ferrite pour des teneurs moyennes en silicium supérieures à 4% environ [González-Martínez et al., 2018b; Weiß et al., 2018; Franzen et al., 2020]. Pour mémoire, plusieurs auteurs ont reporté des valeurs d'allongement à la rupture inférieures à 3% pour des éprouvettes de traction prélevées dans des Y-blocks de taille II lorsque la teneur en silicium est de 5% ; et ce même en l'absence de graphite chunky [González-Martínez et al., 2018a; Weiß et al., 2018]. Ce constat est en accord avec les résultats expérimentaux du chapitre 3 dans la mesure où la fonte de référence SiMoCrNi étudiée de teneur en silicium de 5% environ a un comportement fragile même pour les Y-blocks de tailles I et II ne comportant pas ou peu de graphite chunky. Toutefois, par rapport aux fontes à haute teneur en silicium étudiées par ces deux groupes d'auteurs, la fonte de référence SiMoCrNi contient du chrome et du molybdène ; deux éléments carburigènes favorisant la formation de perlite [Lacaze et al., 2016; Riebisch et al., 2018b, 2020]) et de carbures intercellulaires [Gagné, 2004; Hernandez-Avila et al., 2015; Riebisch et al., 2018b, 2020]. La perlite mène à une augmentation de la résistance mécanique mais à une baisse de la ductilité et de la résilience [Nilsson et al., 2006; Cho et al., 2007]. Les carbures améliorent aussi dans une moindre mesure la résistance mécanique et mènent également à une baisse de la ductilité et de la résilience [Cho et al., 2007]. En accord avec certains travaux de l'état de l'art dans le chapitre 1, la présence de ces deux constituants dans la fonte de référence SiMoCrNi étudiée contribue ainsi certainement aux indicateurs de résistance mécaniques élevés mais aussi à son comportement très fragile et très peu résilient [Nilsson et al., 2006; Cho et al., 2007].

La figure 5.24 fait le lien entre microstructures représentatives des éprouvettes de traction, propriétés mécaniques et temps de solidification. La diminution des indicateurs de résistance mécanique avec l'augmentation de la taille du Y-block et donc de la vitesse de refroidissement ne peut être imputée à une évolution des pourcentages moyens de constituants puisque ceux-ci sont inchangés avec la taille du Y-block et la position au sein d'un même Y-block. Bien que leurs proportions moyennes ne varient pas, il a été montré, notamment à la figure 5.5 sur la fonte SiMoCr HSi, que la répartition et la forme des constituants diffèrent en fonction de ces paramètres. Le même constat peut être effectué dans la figure 5.24 pour la fonte de référence SiMoCrNi. On note alors clairement que, à l'image de la densité de nodules et de la nodularité, le nombre de cellules formées à partir de ces mêmes nodules diminue alors que leur taille augmente à mesure que le temps de solidification augmente et que la vitesse de refroidissement instantanée en fin de solidification diminue. Comme le pourcentage moyen de ferrite est quant à lui indépendant de ces paramètres, la vitesse de refroidissement semble juste avoir pour effet d'augmenter la vitesse de germination des nodules (et donc leur densité) quand celle-ci augmente puis ensuite de freiner l'étape de croissance de l'austénite (qui se transformera en ferrite) diminuant la taille des cellules pendant la solidification. Ainsi, quand la taille du Y-block diminue et/ou qu'une position basse se refroidissant rapidement est considérée, l'augmentation des indicateurs de résistance mécanique pourrait en partie être la conséquence d'une taille plus faible des cellules constituées de cristaux de ferrite cubique centrée. Il pourrait s'agir alors d'un effet analogue à celui du durcissement par effet de joints de grains décrit par la loi bien connue de Hall-Petch.

Par ailleurs, quand les temps de solidification augmentent et que les vitesses de refroidissement instantanées en fin de solidification diminuent, la perlite forme des ilots aux joints de cellules dans laquelle se trouvent des carbures grossiers sous forme de réseau. Cette perlite se forme autour de ces carbures qui eux se forment probablement en fin de solidification aux joints de cellules dans lesquels se concentrent les éléments carburigènes que sont le molybdène et le chrome. L'analyse MEB effectuée précédemment a permis de conclure que ces carbures sont alliés au chrome et au molybdène. Pour des temps de solidification courts, les carbures sont fins et répartis de manière plus homogène au regard de la taille des cellules tout comme la perlite. La distribution plus homogène et la taille plus fine de ces deux constituants, conséquence d'un nombre de cellules plus grand corrélé à une densité de nodules plus grande et une nodularité plus élevée, contribue très probablement à l'augmentation des indicateurs de résistance mécanique couplée à une augmentation de la ductilité pour les temps de solidification courts observés en diminuant la taille des Y-blocks mais aussi en position basse des Y-blocks de taille I.

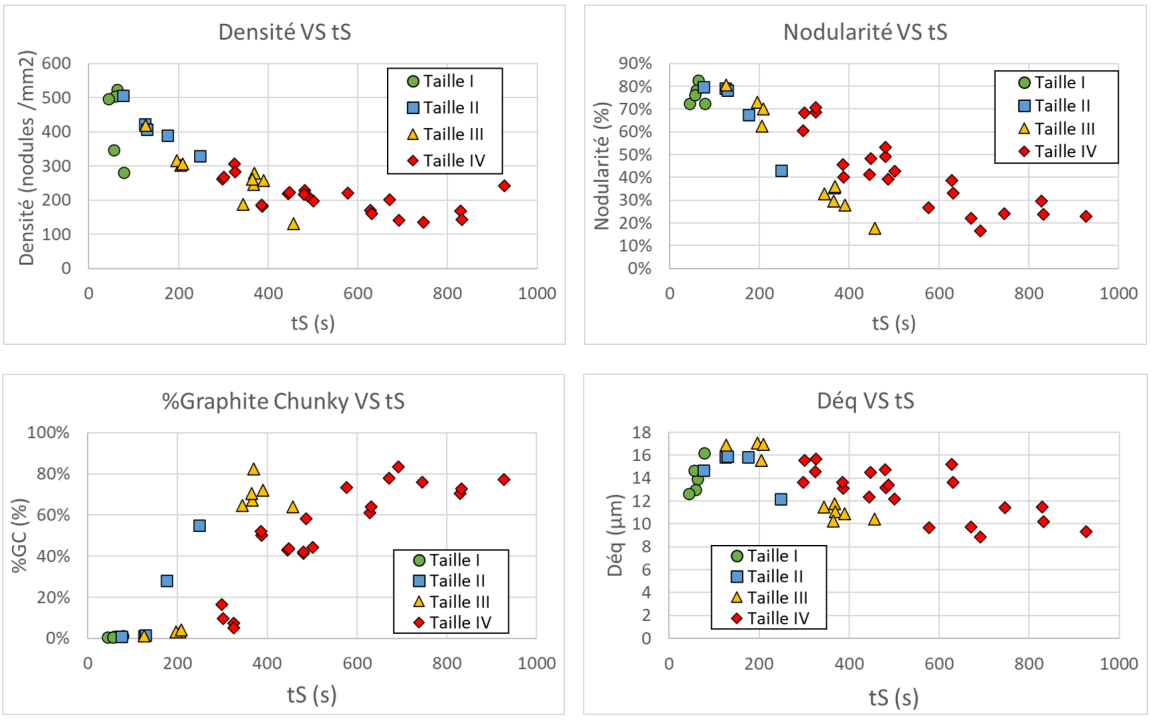


Figure 5.22 – *Evolution des caractéristiques du graphite en fonction du temps de solidification, ts, et de la vitesse instantanée en fin de solidification, Vpic pour la fonte de référence SiMoCrNi.*

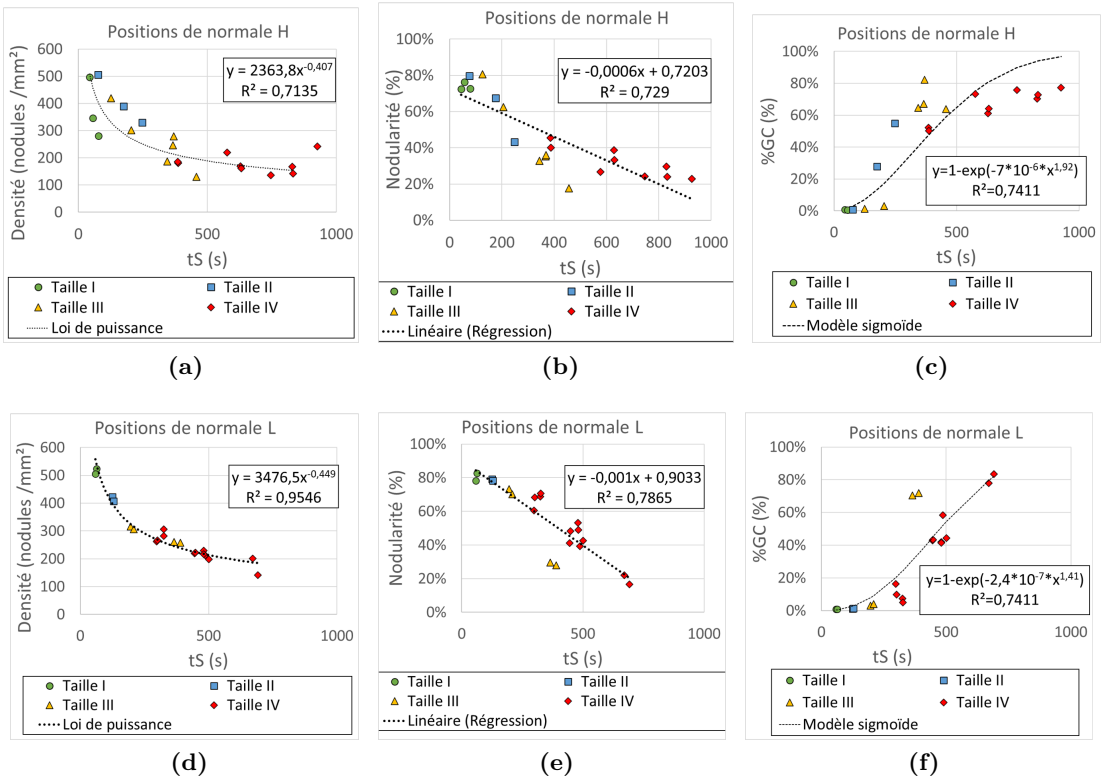


Figure 5.23 – *Évolution de la densité de nodules (a et d), de la nodularité (b et e) et du pourcentage de graphite chunky (c et f) en fonction du temps de solidification t_S pour les positions de normale L et de normale H pour la fonte de référence SiMoCrNi.*

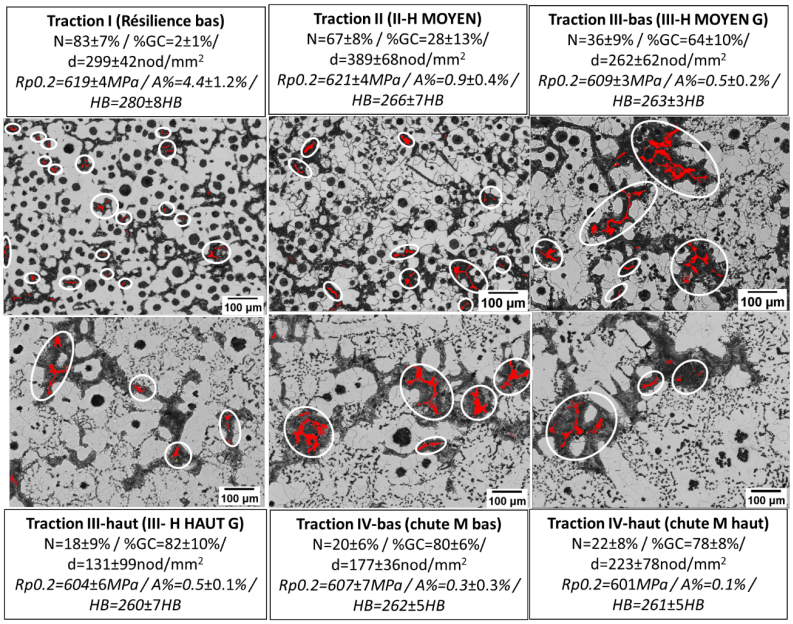


Figure 5.24 – *Evolution de la proportion des différents constituants en fonction du temps de solidification (coulée L) (N=nodularité, %GC=pourcentage de graphite chunky, d=densité de nodules, Rp_{02} : limite élastique, A% : allongement à la rupture, HB : Dureté Brinell). Les carbures ont été entourés en blanc.*

5.2.2 Effets des éléments d'alliage

L'analyse des propriétés mécaniques a montré que l'ajout de silicium mène à une augmentation de de la limite élastique ($Rp_{0.2}$), la résistance à la traction (Rm) et la dureté (HB) couplée à une baisse de l'allongement à la rupture (A%) et la résilience (K). Comme déjà rappelé ci-dessus pour la fonte de référence SiMoCrNi sur la base de l'état de l'art, certains auteurs ont montré que, de manière concomitante à une augmentation des indicateurs de résistance mécanique, une haute teneur en silicium pouvait réduire la ductilité en durcissant par solution solide la ferrite, en favorisant la formation de graphite chunky et/ou en favorisant la formation des phases ordonnées B2 et DO3 dans la ferrite pour des teneurs moyennes en silicium supérieures à 4% environ. Pour les fontes SSFDI, ces solutions solides ordonnées ne semblent toutefois pas ou peu présentes et les atomes de silicium en solution solide semblent être des obstacles peu résistants au mouvement des dislocations. En effet, comme montré sur la figure 5.10, une chute mineure de la ductilité est observée suite à l'augmentation de la teneur en silicium dans la fonte SSFDI pour des éprouvettes prélevées dans les Y-blocks de tailles I et II avec des valeurs d'allongements à la rupture restant supérieures à 15% pour la fonte SSFDI HSi (%Si=4.62%). Inversement, des chutes significatives de ductilité sont observées pour les éprouvettes prélevées dans les Y-blocks de tailles I et II pour les fontes SiCr et SiMoCr suite à l'augmentation de la teneur en silicium. Il est intéressant de noter que les Y-blocks de taille I des fontes SiCr HSi (%Si=4.79%) et SiMoCr HSi (%Si=4.86%) ne contiennent pas ou peu de chunky graphite et que les valeurs d'allongement à la rupture des éprouvettes prélevées dans ces Y-blocks sont pourtant inférieures à 6%. Ainsi, les chutes de ductilité de 8,6% et 6,5% mais aussi de résilience suite à l'augmentation de la teneur en silicium respectivement dans les fontes SiCr et SiMoCr ne semblent donc pas imputables à la dégénérescence du graphite pour les Y-blocks de taille I.

Les résultats de ce chapitre ont montré que le chrome et le molybdène (dans une moindre mesure) favorise la formation de perlite ; ce qui est en accord avec les travaux présentés au chapitre 1 [Lacaze et al., 2016; Riebisch et al., 2018b, 2020]. Les résultats ont montré de plus que le silicium n'a pas ou peu d'effet sur le pourcentage de perlite dans la gamme des teneurs considérées (%Si : 4%-5%). Il a été montré précédemment que les équations 1.11 et 1.13 établies respectivement par Magnusson Åberg et al. [2015]et Riebisch et al. [2020] ne permettaient pas de prédire le pourcentage de perlite de la fonte de référence SiMoCrNi. L'équation 5.1 proposée ci-dessous prédit le pourcentage de perlite en fonction de la teneur en silicium, chrome, molybdène et nickel. Elle a été établie à l'aide d'une régression multiple en considérant uniquement l'ordre 1 des facteurs %Si, %Mo, %Cr, %Ni. Seuls les facteurs ayant une influence significative sur les valeurs du coefficient de corrélation R^2 ont été conservés. Par comparaison avec l'équation 1.15 de Riebisch et al. [2020], on note que l'effet du chrome est deux fois moins important mais que celui du molybdène est comparable.

$$\%\text{Perlite}(/\text{matrice})(\%) = 30,75\%Cr - 0,10\%Si + 7,10\%Mo \tag{5.1}$$

$$R^2{=}98\%$$

La figure 5.25 représente les valeurs estimées du pourcentage de perlite en fonction des valeurs mesurées. Bien que le R^2 soit élevé, cette figure montre que ce modèle est à prendre

avec précaution car les valeurs considérées sont à chaque extrémité de celui-ci. Des valeurs intermédiaires seraient nécessaires pour améliorer la fiabilité du modèle. Cela étant, il permet de confirmer l'effet perlitisant du chrome et du molybdène et montrer que le silicium n'a que très peu d'effet dans la gamme des teneurs étudiées.

L'analyse des propriétés mécaniques dans ce chapitre et l'état de l'art au chapitre 1 ont montré que l'ajout de chrome permet d'améliorer les indicateurs de résistance mécanique mais que le molybdène n'a pas ou peu d'effet. Cette amélioration des indicateurs de résistance mécanique est à mettre en relation avec le pourcentage de perlite qui est significatif dans les fontes contenant du chrome et faible dans celle ne contenant que du molybdène. En effet, le pourcentage de perlite est de l'ordre de 20 à 30% pour les fontes SiCr et SiMoCr comme pour la fonte de référence SiMoCrNi alors qu'il est inférieur à 10% pour les fontes SiMo. Pour toutes ces fontes, la formation de perlite est compensée par une réduction du pourcentage de ferrite dans la mesure ou le pourcentage moyen de graphite est quasi-constant de 8 à 10%. L'état de l'art et l'analyse des propriétés mécaniques ont montré que l'amélioration des résistances mécaniques amené par la perlite s'accompagne d'une chute de la ductilité et de la résilience. Pour ce qui est de la résilience, les résultats obtenus dans cette thèse sont en accord avec la bibliographie puisque la figure 5.10 montre clairement que, pour les éprouvettes prélevées dans les Y-blocks de taille I, les niveaux de résilience sont élevés pour la fonte SSFDI BSi et la fonte SiMo BSi qui ne contiennent pas ou peu de perlite et ils sont au contraire significativement réduits pour les fontes SiCr BSi et SiCrMo BSi qui contiennent 20 à 30% de perlite. Par contre, malgré ces pourcentages de perlite significatifs, il peut être observé des valeurs d'allongements à la rupture supérieurs à 10% pour ces deux dernières fontes ; ce qui est en désaccord avec les travaux de Nilsson et al. [2006]. En effet, ces auteurs observent des valeurs d'allongements à la rupture inférieures ou égales à 6% dès que la proportion de perlite dépasse 10% ; et ce pour des fontes GS hypereutectiques contenant seulement de 2,1% à 2,4% de silicium. Les valeurs d'allongement à la rupture supérieures à 10% dans nos essais ne sont toutefois observables que pour les éprouvettes prélevées dans les Y-blocks de tailles I et II dans lesquels la perlite est répartie de manière homogène aux joints de cellules. Cette répartition homogène de la perlite est favorisée par des vitesses de refroidissement rapides et des temps de solidification courts dans les Y-blocks de petite taille entrainant la formation de nombreuses cellules, elles-mêmes de petite taille, couplée à une densité de nodules élevée. L'analyse des microstructures et l'état de l'art ont montré que le molybdène favorise la formation de carbures et une proportion faible de perlite au sein de la matrice métallique. Même s'ils n'améliorent pas ou peu les indicateurs de résistance mécanique à température ambiante, les carbures amenés par le molybdène ont par contre comme effet de diminuer sensiblement les valeurs d'allongement à la rupture et de résilience. Il convient de rappeler que les carbures permettront toutefois une meilleure tenue des propriétés mécaniques à chaud essentielles pour certaines applications.

En accord avec l'état de l'art, les résultats de ce chapitre ont montré que la formation de graphite chunky était favorisée par des teneurs élevées et croissantes en silicium, des vitesses de refroidissement lentes ainsi que des temps de solidification longs. Ils ont montré de plus que le chrome et/ou le molybdène accentue la formation de graphite chunky quand ils sont ajoutés avec le silicium. Afin de confirmer et comparer l'effet des éléments d'addition sur la formation de graphite chunky, une régression multiple a été réalisée. L'équation 5.2 exprime le pourcentage de graphite chunky, %GC, en fonction des teneurs en silicium, chrome, molybdène

et du temps de solidification. Le coefficient de détermination R^2, de 81%, associé à la régression est élevé. Ce modèle confirme que ces trois éléments tout comme le temps de solidification favorisent bien la formation de graphite chunky. Présentant moins de variabilité sur l'estimation des caractéristiques du graphite que les positions de normale H, seules les positions de normale L ont été considérées dans ce modèle. La figure 5.26 présente les valeurs estimées de la proportion de graphite chunky en fonction des valeurs mesurées ; elle montre que l'adéquation est acceptable. La figure montre une meilleure adéquation pour les fontes HSi qui sont les plus alliées en silicium.

$$\%GC(\%) = (0,45 * \%Si + 0,12 * \%Cr + 0,08 * \%Mo - 1,56) * t_S^2 \tag{5.2}$$

R^2=81%
Avec t_S en minutes

Les résultats des chapitres 3 et 5 ont révélé que, contrairement aux caractéristiques du graphite, les proportions moyennes des constituants ne varient pas ou peu en fonction du module de refroidissement pour les épaisseurs considérées (12,5mm à 75mm) pour toutes les fontes étudiées. Ces résultats sont en accord avec certains travaux récents de l'état de l'art présenté dans le chapitre 1 [Kasvayee et al., 2017, 2018; Riebisch et al., 2018a, 2020]. Ainsi la diminution des indicateurs de résistance mécanique, de la ductilité et de la résilience des différentes fontes observables sur la figure 5.10 quand la vitesse de refroidissement moyenne diminue n'est pas à mettre en relation avec les proportions moyennes de constituants. Comme pour la fonte de référence, l'évolution des caractéristiques mécaniques peut toutefois être mise en relation avec la distribution et la taille des constituants ainsi qu'avec les caractéristiques du graphite. Comme le montre la figure 5.7, lorsque la vitesse de refroidissement diminue et le temps de solidification augmente, la densité de nodules et la nodularité diminuent et le pourcentage de graphite chunky augmente.

Les caractéristiques mécaniques ont été mises en regard des caractéristiques du graphite mesurées aux positions identifiées comme équivalentes en termes de microstructure aux éprouvettes de traction pour toutes les fontes étudiées dans les figures 5.27 et 5.28. La figure 5.27 montre l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la densité de nodules pour toutes les fontes étudiées. Il est intéressant de noter que la limite d'élasticité augmente de manière linéaire avec la densité de nodules, donc quand la taille des cellules diminue, quelle que soit le type de fonte que celle-ci contienne ou pas de la perlite et des carbures et/ou du graphite chunky ou pas. L'augmentation de la limite d'élasticité peut être imputable aux nodules, aux joints de grains des cristaux de ferrite mais aussi aux joints de cellules qui jouent le rôle d'obstacles au mouvement des dislocations et qui sont plus nombreux quand la vitesse de refroidissement moyenne augmente. Pour les fontes contenant de la perlite et des carbures, comme déjà indiqué ci-dessus, l'augmentation de la vitesse de refroidissement moyenne entraine une distribution plus homogène de ces constituants résistants mécaniquement qui contribue également à l'augmentation de la limite d'élasticité.

La figure 5.28 montre l'évolution de l'allongement à la rupture pour chacun des types de fontes. Comme pour la limite d'élasticité, une baisse de la densité de nodules, associée à une taille de cellules plus importante, dégrade la ductilité. Cette figure met en évidence une

nouvelle fois la contribution à cette dégradation d'un ajout de silicium et du graphite chunky. La contribution d'un ajout de silicium est surtout révélée pour les densités de nodules élevées obtenues pour des vitesses de refroidissement rapides et des temps de solidification courts. A l'inverse, la contribution du graphite chunky est surtout révélée pour les densités de nodules faibles obtenues pour des vitesses de refroidissement lentes et des temps de solidification longs. Pour les deux fontes SSFDI, la formation d'une proportion significative de graphite chunky (>10%) entraine une chute de ductilité d'environ 5% aux vitesses de refroidissement lentes. Cette chute de ductilité est comparable à celle constatée aux vitesses de refroidissement rapides pour lesquelles ces deux fontes ne contiennent pas de graphite chunky. La probabilité d'observer des micro-retassures aux joints de cellules augmente lorsque la densité de nodules est moins élevée [Borsato et al., 2018]. Ces micro-retassures peuvent engendrer des amorces de rupture et pourraient donc expliquer les baisses d'allongement à la rupture observées lorsque la densité de nodules est plus faible au sein des fontes SSFDI. Parallèlement à la diminution de la densité de nodules, la taille des cellules qui contiennent la ferrite augmente ; ce qui conduit à une distribution hétérogène des carbures et de la perlite qui se forme aux joints de cellules pour les fontes SiMo, SiCr et SiMoCr. Cette hétérogénéité de nature mais aussi de distribution et de taille de ces constituants fragiles entraine une baisse de la ductilité et de résilience quand le nombre de cellules diminue ; soit quand la vitesse de refroidissement diminue et que le temps de solidification augmente. Cette baisse de la ductilité est amplifiée par la formation d'une proportion significative de graphite chunky dont la contribution s'ajoute à celle de la distribution hétérogène de la perlite et/ou des carbures.

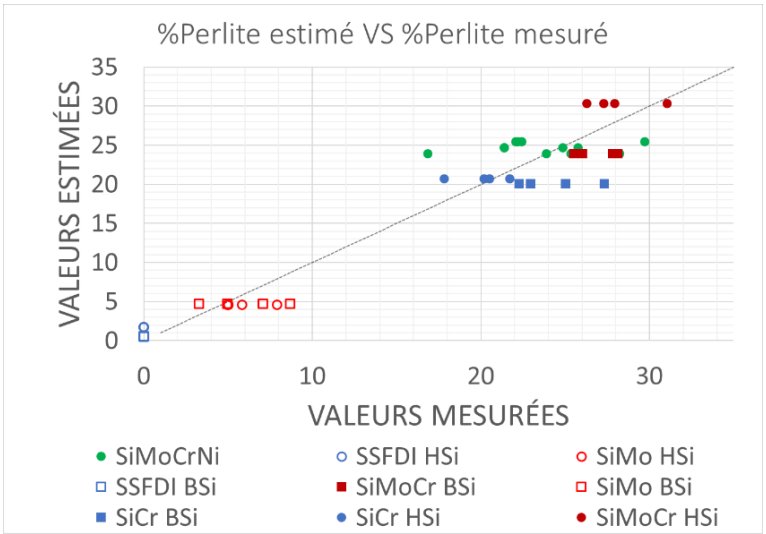


Figure 5.25 – *Valeurs estimées du pourcentage de perlite en fonction des valeurs mesurées des différentes fontes ; la proportion de perlite est exprimée par rapport à la matrice métallique.*

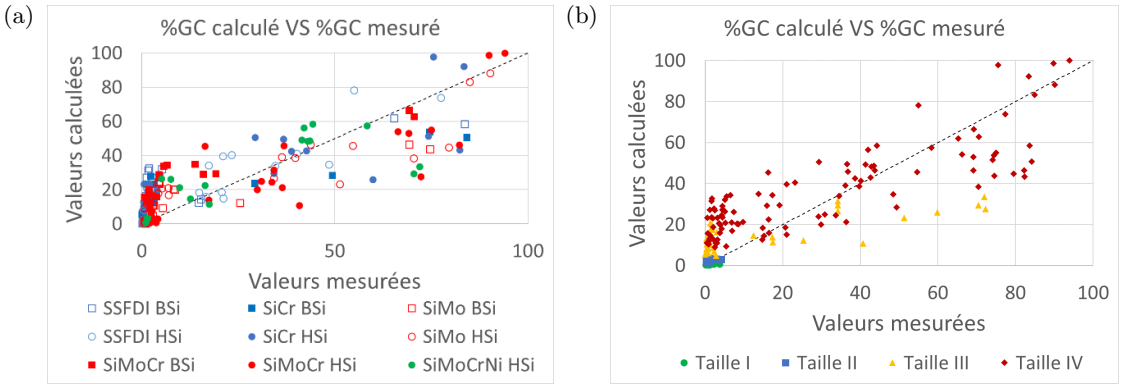


Figure 5.26 – *Valeurs estimées du pourcentage de graphite chunky en fonction des valeurs mesurées des différentes fontes. Les valeurs ont été classées soit (a) selon la composition de la fonte, (b) soit selon la taille de Y-block.*

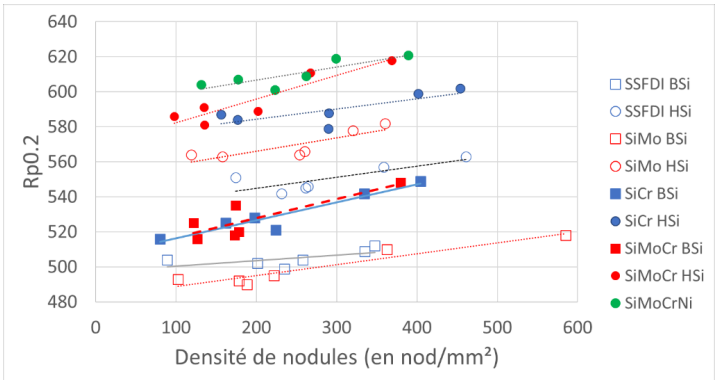


Figure 5.27 – *Évolution de la limite élastique en fonction de la densité de nodules pour les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées.*

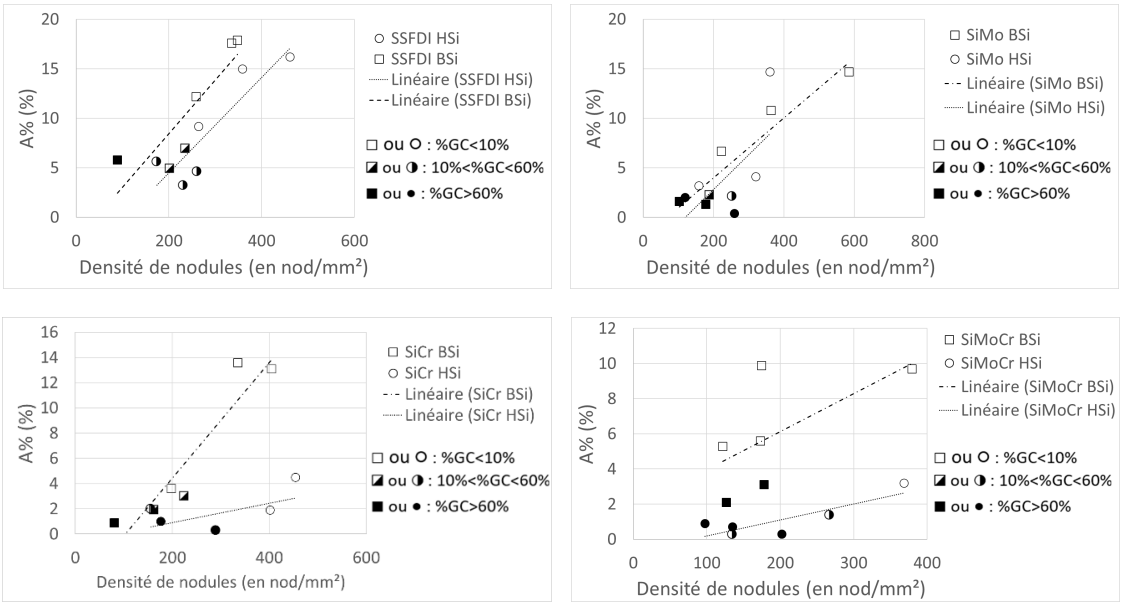


Figure 5.28 – *Évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la densité de nodules pour les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées.*

5.3 Conclusions

Ce chapitre a mis en évidence que l'ajout de chrome et/ou de molybdène entraine la formation de perlite et de carbures. Le chrome est l'élément amenant une proportion significative de perlite tandis que le molybdène apporte une proportion significative de carbures. Pour toutes les fontes GS étudiées, les pourcentages de constituants ne varient pas ou peu en fonction de la vitesse de refroidissement. Toutefois, à mesure qu'augmente le module de refroidissement (c'est à dire que la vitesse de refroidissement moyenne diminue) la taille des cellules augmente et leur nombre diminue avec la densité de nodules et la nodularité. Pour les fontes contenant du chrome et/ou du molybdène, cela entraine la formation d'ilots de perlite où logent des carbures de plus en plus grossiers à mesure qu'augmente le temps de solidification. Par ailleurs, l'ajout de chrome et/ou de molybdène accentue la formation du graphite chunky favorisée en augmentant la teneur en silicium et en diminuant la vitesse de refroidissement moyenne.

Les essais de dilatométrie ont révélé que le silicium augmente les températures de début et fin de transformation eutectoïde au chauffage et au refroidissement. Le chrome influe essentiellement sur les températures expérimentales de début de transformation eutectoïde au chauffage et de fin de transformation eutectoïde au refroidissement en les diminuant. Le molybdène à peu d'effet sur les températures de début et fin de transformation eutectoïde si ce n'est en diminuant légèrement la température de fin de transformation au chauffage. Pour toutes les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées (%Si=4-5%), les températures expérimentales de début de transformation eutectoïde mesurées avec de vitesses lentes au chauffage et au refroidissement sont proches de la température de début de transformation eutectoïde stable $T_\alpha{}^0$ prédite par l'équation de Gerval et Lacaze [2000]. Les écarts les plus importants sont toutefois notés pour les fontes les plus chargées en silicium pour lesquelles cette dernière équation nécessiterait probablement d'être revisitée. C'est également le cas pour les températures de début et de fin de transformation eutectoïde métastable Tp^0 et Tp respectivement. De ce fait, mais aussi de l'existence de phénomènes de micro-ségrégation qui impactent ces deux dernières températures, il est à l'heure actuelle risqué de comparer la température expérimentale de fin de transformation eutectoïde à celles-ci et d'en tirer une interprétation. Pour toutes les fontes étudiées, des phénomènes de gonflements ont été observés qui ont parfois perturbé l'identification des températures expérimentales de transformation eutectoïde. Les différentes causes possibles (décomposition de la perlite avec graphitisation induisant un gonflement des nodules, dissolution des carbures et peut-être décohésion matrice/nodules ainsi que diffusion du carbone disponible en solution solide vers les nodules) mériteraient d'être étudiées plus en détail.

L'analyse des propriétés mécaniques a révélé que l'augmentation des teneurs en silicium et chrome, via la formation de perlite essentiellement et de carbures dans une moindre mesure, s'accompagne d'une augmentation de la limite élastique, de la résistance à la traction et de la dureté couplée à une baisse de la ductilité et de la résilience. Via essentiellement la formation de carbures et de perlite dans une moindre mesure, le molybdène se limite quant à lui à une baisse sensible de l'allongement à rupture et de la résilience, mais ces tendances se sont révélées plus difficiles à mettre en évidence statistiquement à cause de la variabilité autour des valeurs moyennes considérées dans les analyses. Comme pour la fonte de référence SiMoCrNi, l'augmentation du module de refroidissement entraine une baisse significative de l'allongement à la rupture, de la résilience et la résistance à la traction mais aussi une légère diminution de la limite élastique et

peu d'effet sur la dureté pour toutes les fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées.

Grâce à la simulation optimisée mise au point au chapitre 4, il a été possible de prédire les temps de solidification et les vitesses en fin de solidification aux différentes positions des micrographies ainsi que selon l'axe dans la partie utile des éprouvettes de traction prélevées pour tous les Y-blocks de tailles I à IV. Il a ainsi été observé en considérant tous les Y-blocks et toutes les positions que la vitesse de refroidissement instantanée locale en fin de solidification, Vpic, diminue avec le temps de solidification local, Δts. A une exception près, les regroupements de positions proposés dans le chapitre 3 sur la base d'une analyse purement statistique des caractéristiques du graphite pour chaque Y-block des coulées J, K et L de la fonte de référence SiMoCrNi ont éte effectués à l'identique en fonction du couple (Δts, Vpic). Ceci démontre un lien fort entre ce couple de paramètres et les microstructures observées. Fort de ce résultat et des résultats expérimentaux du chapitre 3, il a pu être proposé des modèles pour décrire l'évolution de la densité de nodules, la nodularité et du pourcentage de graphite chunky en fonction du temps de solidification pour la fonte de référence SiMoCrNi. De plus, la simulation a permis d'identifier pour chaque taille de Y-block les positions pour lesquelles les microstructures peuvent être considérées comme représentatives de celles des éprouvettes de traction.

Il a été possible de cette façon de faire le lien entre microstructures et propriétés mécaniques, dans un premier temps, pour la fonte de référence SiMoCrNi puis, dans un second temps, pour le reste des fontes GS à hautes teneurs en silicium étudiées. Il a été mis en évidence un comportement globalement fragile de la fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium et ce même pour les éprouvettes de traction ne comportant pas ou peu de graphite chunky. Les faibles valeurs de ductilité et les valeurs élevées des indicateurs de résistance mécanique sont à mettre à relation avec la restriction de mouvement des dislocations par les atomes de silicium, de chrome et de molybdène en solution solide dans la ferrite, la présence significative de perlite et de carbures mais peut-être également la formation de solutions solides ordonnées B2 et DO3 dans la ferrite pour cette fonte de référence SiMoCrNi dont la teneur en silicium dépasse 4,8%. La distribution plus homogène et la taille plus fine de la perlite et des carbures, conséquence d'un nombre de cellules plus grand corrélé à une densité de nodules plus grande et une nodularité plus élevée, contribue très probablement aux valeurs élevées des indicateurs de résistance mécanique et de ductilité observés pour les éprouvettes de traction présentant les temps de solidification les plus courts et les vitesses de refroidissement les plus élevées (Y-blocks de taille I). A l'inverse, une distribution hétérogène de ces deux constituants, conséquence d'une faible densité de nodules et d'une grande taille de cellules, accompagnée de la formation de graphite chunky pour des vitesses de refroidissement lentes et des temps de solidification longs conduit à une dégradation des propriétés mécaniques.

Les évolutions des caractéristiques mécaniques avec la vitesse de refroidissement des autres fontes GS étudiées à hautes teneurs en silicium (SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr) BSi et HSi suivent les mêmes tendances que celles de la fonte de référence SiMoCrNi. Quelle que soit la fonte, que celle-ci contienne ou non de la perlite et des carbures et/ou du graphite chunky ou non, la limite d'élasticité augmente linéairement avec la densité de nodules. De même, l'allongement à la rupture augmente avec la densité de nodules qui augmente avec la vitesse de refroidissement. L'explication de ces tendances pour les fontes contenant du molybdène et/ou du chrome peut donc se faire à l'identique que pour la fonte de référence SiMoCrNi.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Les résultats expérimentaux de cette thèse ont permis de mettre en évidence la variabilité des propriétés mécaniques et des caractéristiques microstructurales existantes au sein des Y-blocks de tailles I à IV d'une fonte GS de référence SiMoCrNi (%Si=5%). Le traitement statistique de ces résultats par analyse de la variance (ANOVA) montre que les mesures de la proportion de ferrite et de la nodularité sont reproductibles mais que les mesures de proportion de perlite, de densité de nodules et de proportion de graphite chunky sont entachées de bien plus de variabilité. La limite élastique, la résistance à la traction et la dureté de la fonte GS de référence SiMoCrNi diminuent légèrement en augmentant la taille de Y-block. Cette fonte fortement alliée a un comportement globalement fragile. L'analyse de sa microstructure a montré que les proportions moyennes des constituants ne variaient pas ou peu en fonction de la taille et de la position au sein des éprouvettes standardisées contrairement aux caractéristiques du graphite. Ainsi l'augmentation du module de refroidissement s'accompagne d'une baisse de la densité de nodules et de la nodularité couplée à la formation d'une proportion significative de graphite chunky. L'analyse de l'état de l'art a révélé qu'il existe peu d'études prenant en compte la forte variabilité des caractéristiques microstructurales présentes au sein des Y-blocks de différentes tailles ; notamment pour des fontes ferrito-perlitiques sujettes à la formation de graphite chunky.

L'utilisation de moules instrumentés avec des thermocouples a permis de mettre en évidence par analyse thermique comme attendu que : 1) les temps de solidification au sein des Y-blocks de taille I sont bien plus courts qu'au sein des Y-blocks de taille IV, 2) les positions hautes des Y-blocks se solidifient en dernier. Par contre, se produisant à une vitesse de refroidissement d'environ 7°C.min^{-1}, la température de début de transformation eutectoïde mesurée est proche de la température eutectoïde supérieure du diagramme stable Tα^0 et non de la température eutectoïde inférieure du diagramme stable Tα comme le montrent certains travaux de la bibliographie. Il en est de même quand cette température est mesurée pour des vitesses de chauffe et de refroidissement respectivement de 1°C.min^{-1} et 0.5°C.min^{-1} au cours d'essais de dilatométrie ; résultats en accord cette fois-ci avec les mêmes travaux de la bibliographie [Linares et al., 1997; Gerval et Lacaze, 2000; Sertucha et al., 2010; Lacaze et al., 2016; Lacaze, 2017; Lacaze et al., 2018]. L'intégration des résultats d'analyse thermique sur les Y-blocks de taille IV ainsi que les mesures de conductivité thermique et de capacité calorifique de la fonte de référence et du sable de moulage a permis d'optimiser des simulations en améliorant l'adéquation entre résultats expérimentaux et simulés. In fine, il a ainsi été possible de simuler les temps de solidification et les vitesses de refroidissement en tous points des Y-block de tailles I à IV.

Les résultats de cette thèse montrent que le chrome amène une proportion significative de perlite et le molybdène une proportion significative de carbures. Pour toutes les fontes GS

étudiées, les pourcentages de constituants ne varient pas ou peu en fonction de la vitesse de refroidissement. Toutefois, à mesure qu'augmente le module de refroidissement, la taille de cellules augmente et leur nombre diminue. Cela s'accompagne d'une formation de graphite chunky et d'une baisse de la nodularité. Pour les fontes contenant du chrome et/ou du molybdène, cela entraine la formation d'ilots de perlite où logent des carbures de plus en plus grossiers quand la taille des Y-blocks augmente. Les ajouts de chrome et/ou de molybdène accentuent par ailleurs la formation de graphite chunky déjà favorisée par l'augmentation de la teneur en silicium et du module de refroidissement. Les essais de dilatométrie ont de plus révélé que le silicium augmente toutes les températures de transformation eutectoïde au chauffage et au refroidissement. Il a aussi été mis en évidence que le chrome diminue les températures eutectoïdes de début de chauffage et de fin de refroidissement tandis que l'effet du molybdène se limite à diminuer légèrement la température eutectoïde de fin de chauffage. Pour toutes les fontes étudiées, les températures de début de transformation eutectoïde au chauffage et au refroidissement débute aux alentours de la température eutectoïde supérieure du diagramme stable, $T\alpha^0$, prédite par l'équation de Gerval et Lacaze [2000]. L'analyse des propriétés mécaniques a révélé que l'augmentation des teneurs en silicium et chrome s'accompagne d'une augmentation de la limite élastique, de la résistance à la traction et de la dureté couplée à une baisse de l'allongement à la rupture et de la résilience. Pour toutes les fontes GS étudiées, l'augmentation du module de refroidissement entraine une baisse significative de l'allongement à la rupture, de la résilience et de la résistance à la traction et une diminution légère de la limite élastique mais peu d'effet sur la dureté.

Grâce à la simulation optimisée, il a été possible de faire le lien entre paramètres d'élaboration au travers du temps de solidification et de la vitesse de refroidissement, les microstructures et propriétés mécaniques de l'ensemble des fontes GS à haute teneur en silicium étudiées. Quelle que soit la fonte, que celle-ci contienne ou non de la perlite et des carbures et/ou du graphite chunky ou non, la limite d'élasticité augmente linéairement avec la densité de nodules. De même, l'allongement à la rupture augmente avec la densité de nodules. Quand la vitesse de refroidissement augmente et que le temps de solidification diminue, l'augmentation de la densité de nodules s'accompagne d'une diminution de la formation de graphite chunky, d'une diminution de la taille des cellules eutectiques et d'une distribution plus homogène aux joints de la perlite et/ou des carbures quand la fonte GS en contient. Une distribution plus homogène de ces constituants résistants mécaniquement mais fragiles à laquelle peut être combinée une diminution de la proportion de graphite chunky semble donc bénéfique pour l'ensemble des propriétés mécaniques macroscopiques usuelles.

Afin de réduire la variabilité observée lors de l'analyse statistique des proportions de constituants de la microstructure et des caractéristiques du graphite, il conviendrait d'effectuer plus de mesures pour chacune des surfaces d'analyse et d'adapter le nombre de celles-ci à la taille de la surface où sont effectuées les micrographies. De plus, il est apparu qu'une partie des particules de graphite chunky a été classée en tant que nodules, influant ainsi les valeurs de densité de nodules et de diamètre équivalent moyen. Pour affiner l'analyse, il serait possible d'adapter la valeur du diamètre seuil d'analyse en fonction des micrographies analysées ; en augmentant par exemple la valeur de diamètre seuil d'analyse pour les micrographies comportant du graphite chunky.

La détection par analyse thermique du début de la transformation eutectoïde au voisinage

de $T\alpha^0$ et non $T\alpha$ à une vitesse de refroidissement de 7°C.min^{-1} est probablement à mettre en relation avec une utilisation inadaptée des formules de Gerval et Lacaze [2000] à notre fonte de référence SiMoCrNi à haute teneur en silicium (5% massique). Par ailleurs, une meilleure compréhension des transformations de phases se produisant à l'état solide pour les différentes fontes GS pourrait être apportée en étudiant plus en détail les températures de début de transformation et les phénomènes de gonflements observés lors des essais de dilatomètrie.

Pour consolider l'étude de l'effet des éléments d'alliage et des vitesses de refroidissement sur la microstructure des fontes GS étudiées, il serait intéressant de quantifier la proportion et la taille moyenne des carbures pour les fontes SiCr, SiMo, SiMoCr mais aussi de vérifier la présence ou non de phases ordonnées B2 et DO3 via des observations en microscopie électronique par transmission (MET) pour l'ensemble des fontes. Il serait aussi intéressant de quantifier les microporosités par tomographie si possible et les phénomènes de ségrégation des différents éléments chimiques par microsonde de Castaing au sein des différents Y-blocks des fontes SSFDI pour préciser l'origine de la baisse des valeurs d'allongement à la rupture en fonction de la densité de nodules. Des simulations associées permettant d'identifier les conditions de formation des phases ordonnées B2 et DO3, des microporosités et/ou des cellules eutectiques contenant du graphite chunky en fonction des phénomènes de ségrégation seraient certainement précieuses pour prédire finement les microstructures qui conditionnent les propriétés mécaniques.

La simulation proposée avec le logiciel Novaflow&Solid pourrait encore être améliorée. En effet, les courbes simulées ne faisaient ni état de la transformation eutectoïde, ni état de surfusion en fonction des vitesses de refroidissement. Les résultats de simulation présentés ne faisaient pas non plus état des phénomènes de micro- et macro-ségrégations ; ils peuvent influer sur les transformations à l'état liquide et solide et donc sur les courbes de refroidissement. Toutefois les dernières mises à jour du logiciel Novaflow&Solid considèrent les phénomènes de ségrégation en paramétrant les coefficients de diffusion des éléments chimiques dans les différentes phases. De plus, afin d'améliorer la concordance entre résultats expérimentaux et résultats simulés, il serait interessant d'intégrer aux simulations d'autres données expérimentales ou issues d'un logiciel tel que JMATPro comme une courbe de densité ou de fraction liquide en fonction de la température. Les courbes de densité en fonction de la température peuvent être notamment obtenues par analyse thermique avec le dispositif ATAS et être intégrées directement dans le logiciel Novaflow&Solid ; les deux outils étant commercialisés par NOVACAST. L'intégration des phénomènes de micro-ségrégation ou d'autres variables, comme par exemple la tension interfaciale du liquide, permettrait in fine d'identifier les conditions de compétitions entre formation des cellules eutectiques sous forme nodulaire ou sous forme de graphite chunky.

Dans la continuité de ce travail, il conviendrait également d'étudier les moyens d'améliorer la ductilité des fontes considérées à haute teneur en silicium qui sont globalement fragiles. De nombreux travaux proposent de prévenir la formation de graphite chunky, notamment en jouant sur l'inoculation ou en ajoutant de l'antimoine [de la Torre et al., 2016; Mennuni, 2017; González-Martínez et al., 2018a]. On trouve par contre peu de travaux traitant de la prévention de phases ordonnées B2 et DO3 dans la ferrite. Citons toutefois deux études qui traitent de l'effet de traitement thermique et de l'ajout d'hafnium (Hf) sur la suppression de phases B2 dans des aciers dont les teneurs en silicium varient de 4.5% à 6.7% [Yu et al., 2001][Yu et al., 2018].

ANNEXES

Sommaire

A.1 Présentation et comparaison des différentes méthodes de calcul de nodularité . **192**
A.1.1 Présentation des différentes méthodes de calcul de nodularité 192
A.1.2 Comparaison des différentes méthodes de classification des particules de graphite 196
A.2 Fabrication des moules et élaboration de la fonte **201**
A.2.1 Fabrication des moules 201
A.2.2 Élaboration et coulée de la fonte liquide 203
A.2.3 Obtention des teneurs en carbone et silicium grâce à l'analyse thermique 204
A.3 Détails de la méthode ANOVA **206**
A.3.1 Test des hypothèses de normalité des résidus et d'homoscédasticité des données 206
A.3.2 Transformation de Box-Cox [Tinsley et Brown, 2000] 206
A.3.3 Méthode ANOVA classique avec comparaison de Tukey-Kramer 207
A.3.4 ANOVA de WELCH [Shingala et Rajyaguru, 2015] 209
A.4 Caractéristiques microstructurales de la fonte SiMoCrNi : Indicateurs statistiques **211**
A.4.1 Étude de la variabilité des coulées J, K et L pour les Y-blocks de tailles II, III et IV 211
A.4.2 Influence de la vitesse de refroidissement (coulées J, K et L) des Y-blocks de tailles II et III 214
A.5 Choix des valeurs du paramètre M de Savitzky -Golay et analyse thermique des coulées K et M **216**
A.5.1 Choix des valeurs du paramètre M de Savitzky-Golay 216
A.5.2 Analyse thermique des coulées K et M 216
A.6 Caractérisations des fontes du plan d'expériences **224**
A.6.1 Microstructures 224
A.6.2 Proportions des constituants et caractéristiques du graphite 227
A.6.3 Températures eutectoïdes 229
A.6.4 Propriétés mécaniques 230
A.7 Temps de solidification et vitesse de refroidissement des éprouvettes de traction des Y-blocks de tailles I et III **231**

A.1 Présentation et comparaison des différentes méthodes de calcul de nodularité

A.1.1 Présentation des différentes méthodes de calcul de nodularité

Les différentes formes de graphite sont classées selon leur morphologie, soit visuellement à l'aide d'images de référence, soit par analyse d'images. Deux méthodes de classification du graphite ont été standardisées par ISO et ASTM : EN ISO 945-1 [ISO Central Secretary, 2018] et ASTM A247 [ASTM, 2017]. Cependant, les images de références de ces deux méthodes diffèrent par leur nombre, leurs noms et par ce qu'elles représentent. La figure A.1.1 présente les images de référence pour la classification des particules de graphite issues des deux normes. Dans le cas de la norme ISO, les classes vont de l'indice « I » pour le graphite lamellaire à « VI » pour le graphite sphéroïdal alors que dans le cas de la norme ASTM, cela va de l'indice « VII » pour le graphite lamellaire à l'indice « I » pour celui sous forme sphéroïdale. Les normes ISO et ASTM différant l'une de l'autre, les particules de graphite peuvent être considérées ou non comme des nodules selon la norme utilisée. Le choix de la méthode impacte donc les valeurs de nodularité et de densité de nodules obtenues.

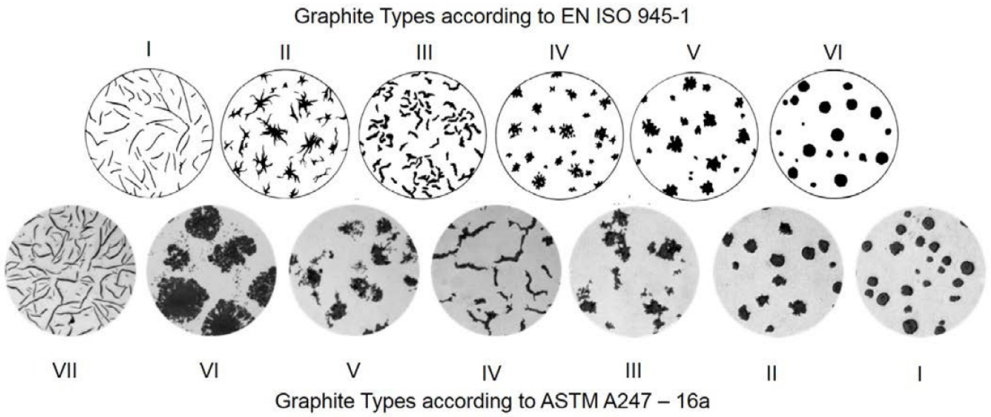


Figure A.1.1 – *Images de référence utilisées dans les normes EN ISO 945-1 et ASTM A247 [ASTM, 2017; ISO Central Secretary, 2018; Friess et al., 2020]*

De la même façon que les normes ISO et ASTM permettant la classification visuelle diffèrent, il en est de même pour celles relatives à la méthode d'analyse d'images. Friess et al. [2020] comparent ainsi plusieurs méthodologies servant à la classification des particules de graphite et au calcul de la nodularité [Friess et al., 2020] : ASTM E2567 [ASTM, 2016], ISO 945-4 [ISO Central Secretary, 2019], ISO 16112, méthode de Velichko [2008] et méthode de Shirani et Härkegård [2011]. Ces méthodes utilisent un ou plusieurs facteurs de forme pour classer les particules de graphite : circularité (« roundness »), compacité (« compactness »), rapport des longueurs de Féret (« Aspect Ratio »). Ces trois facteurs de forme sont calculés à l'aide des formules indiquées à la figure A.1.2.

En fonction des valeurs de ces facteurs de forme, on peut classer les particules de graphite comme étant nodules ou non. De plus, certaines méthodes permettent la classification du graphite

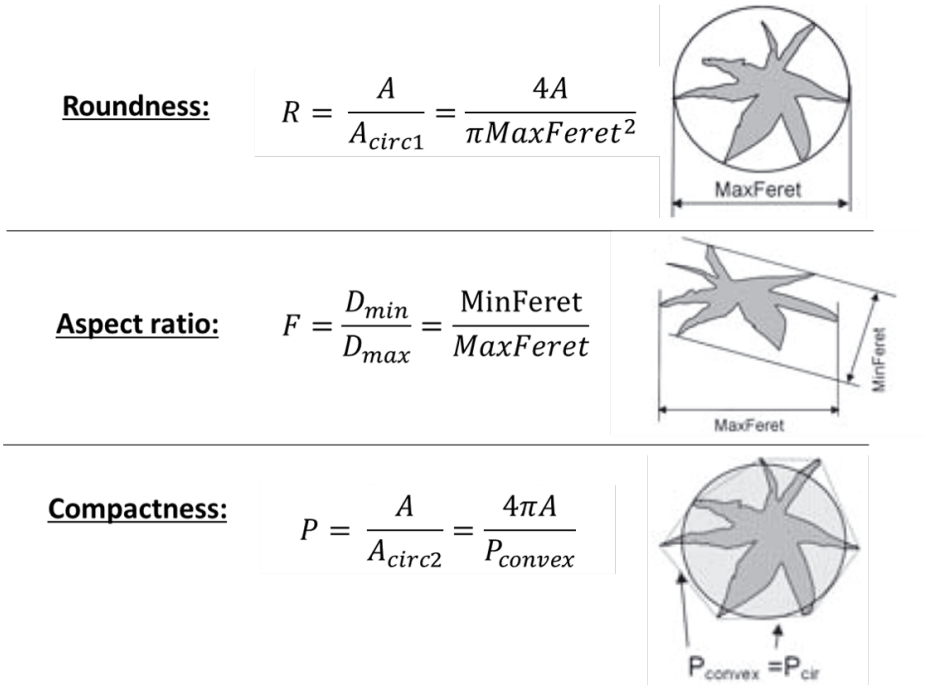


Figure A.1.2 – *Facteurs de forme utilisés pour la caractérisation du graphite [Velichko, 2008] ; A= Aire de la particule, MaxFeret le diamètre de Féret maximum, MinFeret le diamètre minimum de Féret*

en chaque forme existante ; c'est le cas notamment de la méthode développée par Velichko [2008]. Velichko [2008] définit de plus des valeurs limites des facteurs de forme en fonction des valeurs du diamètre de Féret de la particule analysée. On notera qu'il considère le graphite comme étant nodulaire uniquement s'il le classe en forme VI. On pourra également citer la norme française NF A04 197 [AFNOR, 2017] qui permet également la classification des particules en chaque forme de graphite. La norme s'appuie sur le calcul de deux facteurs dont les expressions sont respectivement les équations A.1.1 et A.1.2.

$$\text{Facteur de sphéricité } : F1 = \frac{P^2}{4\pi A} \tag{A.1.1}$$

$$\text{Facteur d'allongement } : F2 = \frac{3\mathrm{F}_{\max}{}^2}{4\pi A} \tag{A.1.2}$$

La formule du facteur de sphéricité donnée par la norme française correspond à l'inverse de la définition de ce facteur généralement trouvé dans la littérature [Velichko, 2008] tandis que le facteur d'allongement est sensiblement égal au facteur de circularité (« roundness »). Dans cette norme, ces deux facteurs sont calculés sur des images de référence issues de la norme ISO 945-2 [ISO Central Secretary, 2011] et points de référence correspondant sont ainsi placés sur un graphique avec les valeurs du facteur F1 en ordonnées et les valeurs du facteur F2 en abscisses. Le graphique est présenté dans la figure A.1.3 et montre les 6 points de référence correspondant aux différentes formes issues de la norme ISO 945-2 représenté à la figure A.1.3.

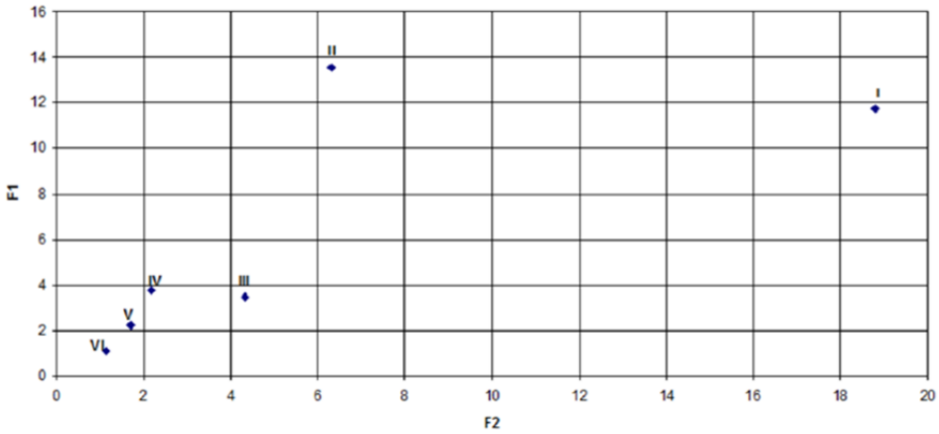


Figure A.1.3 – *Graphique utilisé pour la classification des particules de graphite [AFNOR, 2017]*

Pour chaque particule de graphite indexée i sur une micrographie, les deux facteurs F1 et F2 sont calculés puis le point correspondant de coordonnées ($F2_i$, $F1_i$) est placé sur ce graphique. Pour classer la particule i, il suffit ensuite d'identifier le point de référence le plus proche qui est celui qui minimise la distance calculée à l'aide de l'équation A.1.3

$$d_{\text{I,II,III,IV,V ou VI}} = \sqrt{(F1_{\text{I,II,III,IV,V ou VI}}{}^2) + (F2_{(\text{I,II,III,IV,V ou VI})})^2} \tag{A.1.3}$$

La norme américaine ASTM E 2567A, comme la norme européenne ISO 945-4, propose de ne calculer que la circularité (« roundness ») selon l'équation A.1.4 pour identifier les particules de graphite pouvant être considérées comme des nodules.

$$R = \frac{\text{Aire particule graphite}}{(\pi Fmax^2/4)} \tag{A.1.4}$$

Dans ces 2 normes, si ce facteur est supérieur ou égal à 0,6 alors la particule est considérée comme un nodule de forme sphéroïdale [1]. La formule de nodularité est exprimée telle que l'équation A.1.5.

$$\text{Nodularité}(\%) = \frac{\sum A_{\text{VI(0,6-1,0)}}}{\sum A_{\text{TOTALE}}} \tag{A.1.5}$$

Par ailleurs, ces deux normes préconisent de ne pas prendre en compte les particules dont le diamètre de Féret est inférieur à 10μm. Cela étant, la norme EN ISO 945-2 [ISO Central Secretary, 2011], elle-même citée dans la norme EN ISO 945-4 [ISO Central Secretary, 2019], qui préconise une méthodologie pour l'analyse d'images, conseille quant à elle d'analyser toutes les particules dont le diamètre de Féret est supérieur à 5μm. La norme NF A04 197 proposait également cette valeur limite.

1. Le facteur F2 de la norme française NF A04 197 est à peu près égale à l'inverse du facteur de sphéricité. Cela veut dire que les normes ASTM E2567A et EN ISO 945-4 considèrent comme nodules uniquement les particules dont la valeur de F2 serait inférieure à 1,67. En d'autres mots, ces deux normes ne considéreraient difficilement la forme V / ISO 945-1 comme caractéristique de celle de nodules vu que la valeur F2 de cette morphologie de référence est égale à 1,7 [AFNOR, 2017].

Comme l'avaient souligné Friess et al. [2020], les nombreuses méthodes existantes pour calculer la nodularité font que l'on peut obtenir des résultats très différents d'un auteur à l'autre. Dans leurs travaux sur l'effet du silicium sur la microstructure et les propriétés mécaniques de fontes à haute teneur en silicium, González-Martínez et al. [2018b] utilisent 2 critères pour classer les nodules : la circularité et le ratio des diamètres de Féret min/max. Ils considèrent une particule de graphite comme étant de forme V (/ISO 945-1) quand sa circularité est comprise entre 0,5 et 0,77 et son rapport des diamètres de Féret entre 1 et 1,5 ; de forme VI quand la circularité est comprise entre 0,77 et 1,0 et le rapport des diamètres de Féret entre 1 et 1,5. Ils effectuent dans leur travaux 2 calculs de nodularité : un où sont considérées uniquement les particules de forme VI et un où sont considérées les particules V et VI. Les particules dont la circularité est comprise entre 0 et 0,6 et dont le rapport des diamètres de Féret a une valeur comprise entre 2 et 1000, sont classées en tant que forme III [ISO Central Secretary, 2018], soit du graphite chunky (s'apparentant à du graphite compact)[González-Martínez et al., 2018b]. Ils ont considéré dans leurs études uniquement les particules dont la surface est supérieure à $15\mu m^2$, soit un diamètre mini d'un peu moins de $5\mu m$.

Pedersen et al. [2006], dont l'étude porte sur la microstructure de fontes GS hypereutectiques dans des parois minces, ont utilisé au contraire une méthode se rapprochant des normes ASTM A2547 et EN ISO 945-4. Dans leurs travaux, ils considèrent une particule comme un nodule lorsque sa valeur de sphéricité est supérieure à 0,65 et ils utilisent la même valeur de diamètre minimum de particules analysées que González-Martínez et al. [2018b]. Ils justifient ce choix en indiquant qu'en prenant un diamètre minimum de $5\mu m$, le nombre de nodules augmente à mesure que la largeur de la paroi mince diminue tandis qu'en prenant un diamètre minimum d'analyse de $10\mu m$ la tendance s'inverse ; ce qui parait fort improbable. Pedersen et al. [2006] précisent également que le traitement au magnésium amenait à la formation de particules dont le diamètre est d'environ $1 - 2\mu m$. Il a donc décidé dans son étude de ne considérer uniquement que les particules dont le diamètre est supérieur à $5\mu m$. On peut également citer les auteurs Pan et al. [2010] qui ont également utilisé un diamètre mini de $5\mu m$ mais qui ne précisent pas dans leur étude quels facteurs de forme ils utilisent pour classer les particules de graphite.

Riebisch et al. [2020] et Weiß et al. [2018] se réfèrent à la méthode de Velichko et Mücklich [2006] pour classer les particules et utilise la définition de la nodularité issue de la norme ISO 16112. Dans cette norme, la nodularité est exprimée telle que l'équation A.1.6.

$$\text{Nodularité}(\%) = \frac{\sum A_{\text{VI}} + 1/2 \sum A_{\text{V}}}{\sum A_{\text{TOTALE}}} \tag{A.1.6}$$

Avec cette méthode, les limites des facteurs de forme utilisés, circularité et compacité, dépendent de la taille de la particule analysée. En effet, Velichko et Mücklich [2006] propose différentes limites de classification en fonction des valeurs du diamètre maximum de Féret. Cette méthode permet de connaitre le pourcentage de particules de différentes formes (de I à VI).

A.1.2 Comparaison des différentes méthodes de classification des particules de graphite

Afin de sélectionner une des différentes méthode de classification des particules de graphite présentées dans la partie A.1.1, celle-ci ont été comparées. De plus, trois valeurs de diamètre d'analyse minimum ont été retenues sur la base de ces précédentes études : 2.5μm, 5μm et 10μm. C'est le diamètre de Féret minimal qu'on utilise pour fixer une limite, comme cela est préconisé dans la norme ISO 945-2 [ISO Central Secretary, 2011].

Afin de retenir une méthode et un diamètre seuil d'analyse pour cette thèse, trois actions ont été menées :

(1) Mesure des plus petits nodules visibles et taille des pixels : *permettra de connaitre une valeur minimum limite pour le diamètre des particules analysées*

(2) Comparaison des méthodes et des différents diamètres d'analyse sur une micrographie où il est possible de compter les nodules : *permettra de sélectionner une méthodologie*

(3) Comparaison des méthodes et des valeurs seuil de diamètre d'analyse sur 2 micrographies : une où le refroidissement est rapide et une où le refroidissement est lent : *permettra de connaitre l'erreur liée à la méthodologie sélectionnée et au diamètre d'analyse mini sélectionné*

Mesure des plus petits nodules visibles et taille des pixels

Pour mesurer les tailles de nodules, il a été utilisé un grossissement de x200, soit le double de ce qui est utilisé dans cette thèse pour la caractérisation des micrographies. On peut voir à la figure A.1.4 la mesure des diamètres des plus petits nodules visibles. Comme on peut le voir, aucun nodule de moins de 5μm n'a été détecté.

Il faut aussi ajouter qu'en prenant une micrographie en x100, les images étant en format JPEG, chaque pixel mesure 2,93μm, en prenant un diamètre d'analyse minimum trop proche de cette valeur, on risquerait de mesurer la forme des pixels et non pas celles des particules.

A la vue de ces données, il semble adapté de prendre un diamètre seuil d'analyse de 5μm.

Comparaison des méthodes sur une micrographie dont on connait le nombre de nodules

Afin de simplifier le comptage, nous avons considéré uniquement les nodules dont le diamètre max de Féret était supérieur à 10μm. En comptant les nodules visuellement, on peut en détecter 4 indiqués par une flèche verte sur la figure A.1.5. L'utilisation de la méthodologie issue de ASTM E2567A, de ISO 945-4 et de Velichko et Mücklich [2006] permet de retrouver les 4 mêmes nodules. En comparaison, la norme NF A04197 donne un résultat aberrant de 43 nodules et la méthode de González-Martínez et al. [2018b] donne presque le double du nombre

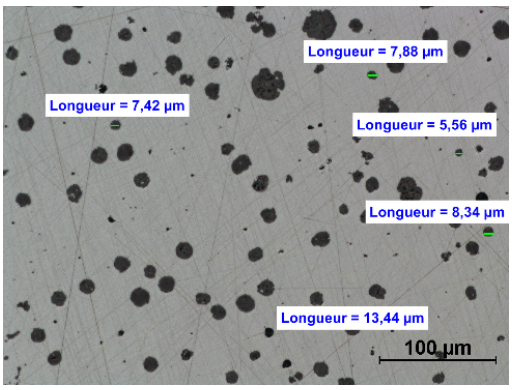


Figure A.1.4 – *Mesure des plus petits nodules visibles en grossissement x200*

de nodules (7 nodules). Le tableau A.1.2 répertorie le nombre de nodules détectés selon chaque méthode.

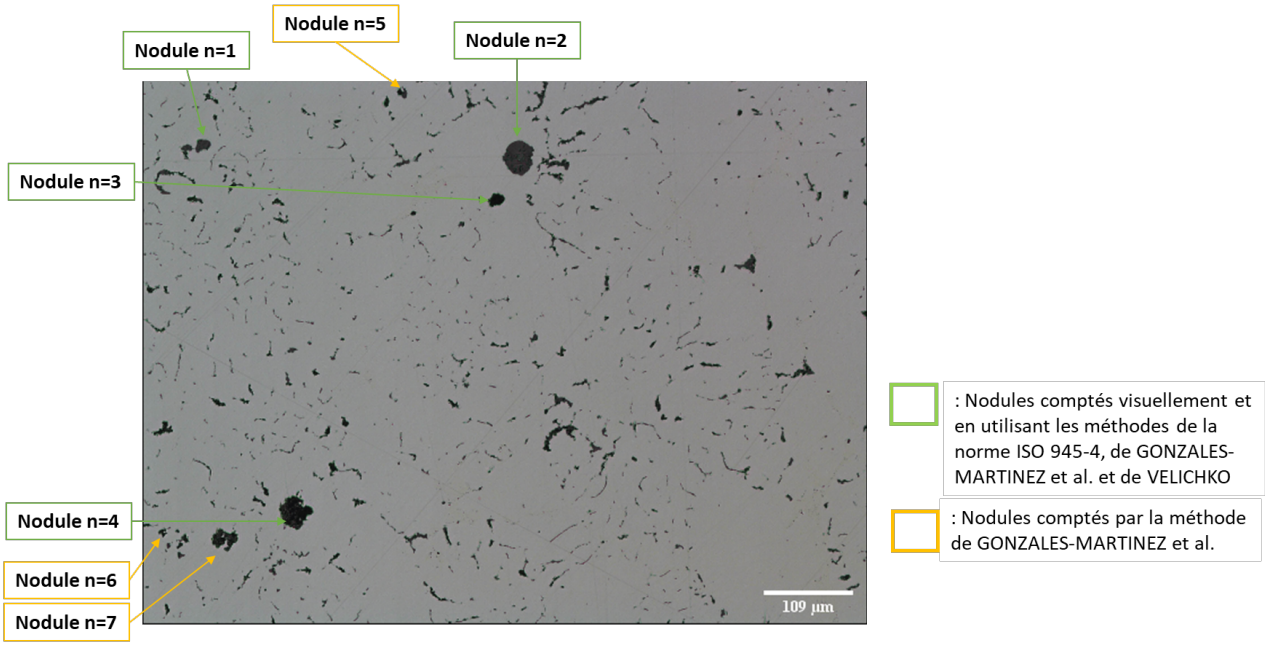


Figure A.1.5 – *Comptage des nodules en utilisant différentes méthodes*

La figure A.1.6 présente les différentes particules qui ont été classées en tant que nodules selon les différentes méthodes (ISO 945-4 et/ou méthode de González-Martínez et al. [2018b] et/ou méthode de Velichko et Mücklich [2006]) ainsi que les valeurs de facteurs de formes associées (R « roundness », F « Aspect ratio », P « compactness »).

On peut voir que certaines particules qui n'ont pas été considérées comme nodules par la norme ISO 945-4 [ISO Central Secretary, 2019], l'ont été selon la méthode de González-Martínez et al. [2018b]. Cela s'explique par le fait que les particules dont la circularité, « roundness », est entre 0,5 et 0,6 sont considérés par González-Martínez et al. [2018b] comme des nodules, contrairement à la norme ISO 945-4.

Méthode utilisée	Nombre de nodules détectée
Visuellement	4
ASTM E2567A / ISO 945-4	4
NF A04 197	43
González-Martínez et al. [2018b]	7
Velichko et Mücklich [2006]	4

Tableau A.1.2 – *Comptage des nodules selon différentes méthodes de classification*

Au contraire, on obtient les mêmes résultats en utilisant la méthode de Velichko et Mücklich [2006]. L'unique différence entre les normes ISO 945-4 et ASTM E2567A [ASTM, 2016] et la méthode de Velichko et Mücklich [2006] est l'utilisation de la compacité, « compactness », pour classer les nodules. Or ce facteur est la plupart du temps supérieur à 0,8, la limite imposée par la méthode Velichko et Mücklich [2006], lorsque la circularité est supérieure à 0,6 ; du moins lorsque le diamètre de Féret est inférieur à 60μm (la valeur du diamètre de Féret max définissant les valeurs limite des facteurs de forme selon la méthode de Velichko et Mücklich [2006]).

A la vue de ces résultats, il semble adapté de mettre en œuvre la méthodologie proposée par les normes ISO 945-4 [ISO Central Secretary, 2019] et ASTM E2567A [ASTM, 2016] ou encore celle de Velichko et Mücklich [2006].

Nodule n°	Images	Aire (µm²)	Diamètre de Féret (µm)	Valeurs des facteurs de forme	Classé en tant que nodules selon*:
1		104 µm²	21 µm	R=0,62 P=0,86 F=0,75	ISO 945-4, ASTM E2567A, GONZALES-MARTINEZ (V), VELICHKO (VI), NF A04 197 (VI)
2		1160 µm²	43 µm	R=0,80 P=0,95 F=0,82	ISO 945-4, ASTM E2567A, GONZALES-MARTINEZ (VI), VELICHKO (VI), NF A04 197 (VI)
3		240 µm²	22 µm	R=0,62 P=0,86 F=0,75	ISO 945-4, ASTM E2567A, GONZALES-MARTINEZ (V), VELICHKO (VI), NF A04 197 (VI)
4		1072 µm²	47 µm	R=0,64 P=0,89 F=0,73	ISO 945-4, ASTM E2567A, GONZALES-MARTINEZ (V), VELICHKO (VI), NF A04 197 (V)
5		105 µm²	15 µm	R=0,59 P=0,79 F=0,77	GONZALES-MARTINEZ (V), NF A04 197 (V)
6		63 µm²	12 µm	R=0,57 P=0,75 F=0,79	GONZALES-MARTINEZ (V), NF A04 197 (V)
7		510 µm²	33 µm	R=0,58 P=0,75 F=0,80	GONZALES-MARTINEZ (V), NF A04 197 (V)

**: Pour les méthodes de GONZALES-MARTINEZ, VELICHKO et de la norme NF A04 197, la forme dans laquelle a été classé la particule a été noté entre parenthèses*

Figure A.1.6 – *Particules considérées comme nodules selon les différentes méthodes de classification avec les valeurs de facteurs de formes associés*

Comparaison des méthodes sur 2 micrographies de la fonte de référence : une où le refroidissement a été rapide et une où il a été lent

Afin de connaitre l'erreur liée à la méthode et au diamètre seuil sélectionnés, il a été comparé les résultats obtenus sur 2 micrographies à la figure A.1.7 : une où le refroidissement est rapide et une où il est lent. Le tableau A.1.3 résume les valeurs de nodularité et de pourcentage de graphite de forme III obtenus en utilisant différentes valeurs de diamètre de Féret seuil et différentes méthodes. Le tableau montre que le choix du diamètre seuil n'a au final que peu d'effet sur la valeur de nodularité contrairement au choix de la méthode. En effet, les valeurs de nodularité obtenues avec la norme NF A04 197 [AFNOR, 2017] sont largement supérieures à celles obtenues avec les autres méthodes.

En rappel, le graphite chunky s'apparente à du graphite forme III [González-Martínez et al., 2018b] et sa proportion augmente pour des refroidissement lents. On note au tableau A.1.3 qu'elle est quasiment la même qu'on utilise la méthode de González-Martínez et al. [2018b] ou de Velichko et Mücklich [2006]. Toutefois les valeurs obtenues semblent sous-estimées avec les deux méthodes et il est approprié de procéder à une seconde classification visuelle des particules qui n'ont été classées ni nodules ni graphite chunky. A noter de plus que l'utilisation de la méthode de González-Martínez et al. [2018b] indique pour la micrographie présentant une dégénérescence du graphite de la figure A.1.7 un nombre plus élevé de nodules que si on utilisait la méthode de la norme ISO 945-4 ou celle de Velichko et Mücklich [2006].

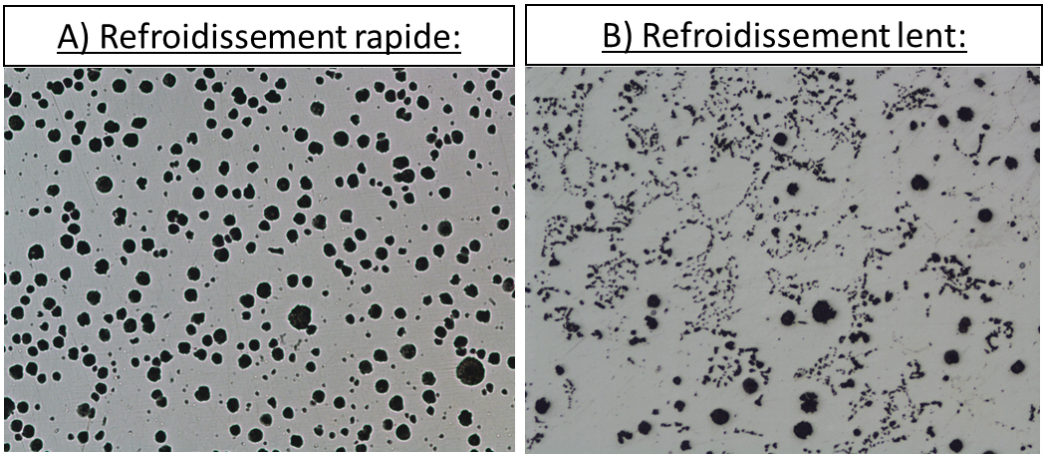


Figure A.1.7 – *Micrographies utilisées pour la comparaison des méthodes de classification du graphite*

Micrographie	Diamètre de Féret seuil	Méthode utilisée	Nombre de nodules	Nodularité	%Forme III
	2,5	ASTM E2567A / ISO 945-4	320	85%	
	5		307	85%	
	10		234	86%	
	2,5		431	100%	0%
K1 LX	5	NF A04 197	389	100%	0%
micro n°2	10		296	100%	0%
(refroidissement	2,5	GONZALES-	340	85%	1%
rapide)	5	MARTINEZ	327	86%	1%
	10	ET AL.	248	85%	1%
	2,5		318	85%	0%
	5	VELICHKO	306	85%	0%
	10		254	86%	0%
	2,5	ASTM E2567A / ISO 945-4	156	30%	
	5		113	30%	
	10		58	30%	
	2,5		734	74%	16%
K4 H MOYEN M	5	NF A04 197	575	73%	17%
micro n°4	10		280	70%	19%
(refroidissement	2,5	GONZALES	286	39%	22%
lent)	5	-MARTINEZ	233	39%	22%
	10	ET AL.	96	38%	24%
	2,5		151	30%	24%
	5	VELICHKO	113	30%	24%
	10		58	30%	27%

Tableau A.1.3 – *Comparaison des méthodes de classification des particules de graphite*

A.2 Procédé de fabrication des moules et d'élaboration de la fonte

A.2.1 Fabrication des moules

Pour des raisons pratiques, notamment pour automatiser le procédé de fabrication, de nombreux moules de fonderie en sable sont constitués en deux parties : un demi-moule supérieur et un demi-moule inférieur. Avant de fabriquer un demi-moule, il est nécessaire de disposer de modèles des pièces à fabriquer et du système d'alimentation. Ces modèles sont fixés sur une plaque appelée plaque modèle que l'on entoure par un cadre en bois ou encore un châssis. Les deux plaques-modèles inférieure et supérieure servant à la fabrication d'un moule forment ensemble un outillage.

Pour fabriquer ces modèles, il faut bien entendu au préalable concevoir les pièces à fabriquer mais aussi un système de remplissage pour acheminer le métal liquide jusqu'aux empreintes laissées dans le sable par les modèles des pièces. Ce système de remplissage comporte une descente de coulée par laquelle le métal est versé dans le moule, le canal d'alimentation servant à acheminer le métal liquide jusqu'aux empreintes et les attaques faisant la jonction entre le canal et les empreintes. Il est calculé de sorte à avoir un remplissage uniforme des différentes empreintes du moule et à avoir un temps de remplissage largement inférieur au temps de solidification pour éviter les reprises de coulée. Le système d'alimentation pour cette thèse a été calculé sur le logiciel ELISA du CTIF.

Quatre types de modèles des Y-blocks ont donc été fabriqués en polystyrène pour chaque taille ; ces modèles sont fixés sur la plaque modèle supérieure. Les modèles des canaux et des attaques ont également été fabriqués en polystyrène pour être fixés sur la plaque modèle supérieure. Les fichiers CAO ayant servi à la fabrication des modèles ont été réalisés sur le logiciel SPACECLAIM. L'outillage ainsi que les moules ont été conçus et fabriqués à PTP INDUSTRY. Après la coulée et le refroidissement, le système d'alimentation et les pièces métalliques forme une grappe.

Deux outillages ont été conçus à PTP INDUSTRY et fabriqués à l'aide de plaques modèles et de cadre en bois :

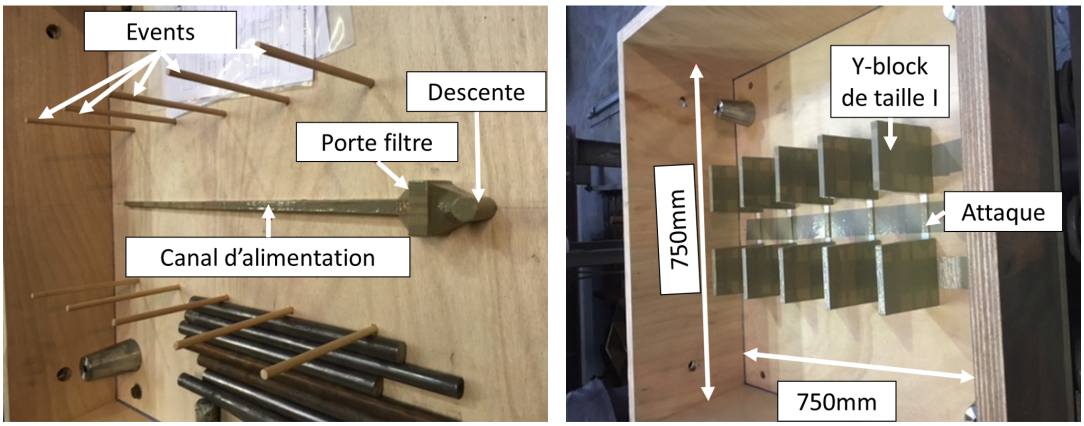
— **Outillage A** permettant la fabrication d'une grappe de 10 Y-blocks de taille I associé à un faible module refroidissement et par conséquent à un temps de solidification court.

— **Outillage B** permettant la fabrication d'une grappe de 4 Y-blocks de tailles I, II, III et IV dont les modules de refroidissement sont croissants

La figure A.2.1 présentent les deux plaques modèles et leurs cadres en bois formant l'outillage A. La figure A.2.1(a) montre la plaque modèle supérieure sur laquelle les modèles constituant le système d'alimentation ont été fixés : canal d'alimentation, porte filtre, descente et évents (permet l'évacuation des gaz). La figure A.2.1(b) montre la plaque modèle inférieure sur laquelle sont montés les 10 modèles des Y-blocks de taille I ainsi que les attaques qui serviront à les alimenter. C'est en serrant du sable à prise chimique autour de ces modèles sur les deux plaques puis en les retirant que l'on obtient un demi-moule supérieur avec les empreintes du

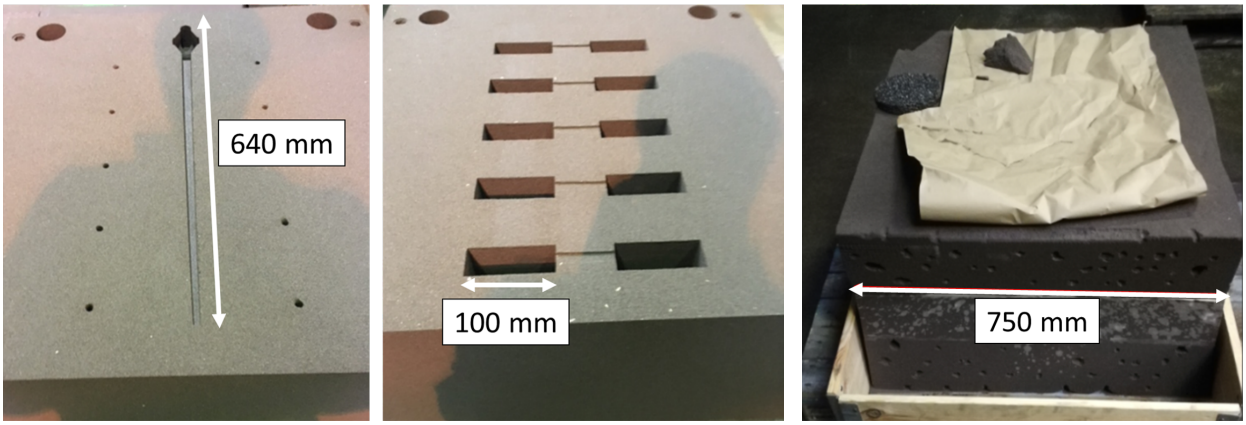
système de remplissage et un demi-moule inférieur présentant les 10 empreintes des 10 Y-blocks à couler.

La figure A.2.2 montre les deux demi-moules obtenus grâce à l'outillage A et le moule résultant de leur assemblage. Chacun des moules pesait environ 400kg. Les moules ont été fabriqués avec du sable à prise chimique utilisant une résine phénolique selon le procédé ALPHASET. Les empreintes dans les moules ont été recouvertes d'une couche réfractaire d'environ 200 μm d'épaisseur de sorte à limiter les réactions entre le moule et le métal liquide pendant la coulée.



(a) (b)

Figure A.2.1 – *Outillage A – Plaques modèles pour fabriquer (a) le demi-moule supérieur et (b) le demi-moule inférieur*



(a) (b)

Figure A.2.2 – *(a) Demi-moules obtenus grâce à l'outillage A et (b) le moule résultant de leur assemblage*

A.2.2 Élaboration et coulée de la fonte liquide

Les fusions et coulées des différentes fontes GS à haute teneur en silicium ont été effectuées avec les moyens d'élaboration par fonderie du LaMcube. Toutefois, pour être au plus proche des conditions de fabrication industrielle de pièces, les matières enfournées constituant le lit de fusion ont été fournies par PTP et le même procédé a été mis en œuvre (Tundish cover : traitement magnésium en poche et inoculation).

Les grandes étapes suivies, illustrées à la figure A.2.3, lors des fusions sont les suivantes :

(1) Après avoir appliqué de la colle de remmoulage sur les deux demi-moules, fermeture du moule résultant.

(2) Positionnement de celui-ci au sol à l'aide d'un palan. Mise en place de l'entonnoir de coulée où on y ajoute un inoculant puis installation des poids sur le moule (pour éviter qu'il ne s'ouvre durant la coulée).

(3) Pesée de la charge à enfourner (fonte hématite, acier), des différents ajouts (FeSi75, graphite, FeMo, FeCr, Ni) et des inoculants/sphéroïdisants (FeSi (SB5), FeSiMg (VL63)).

(4) Chargement du four à induction avec la fonte hématite et l'acier ; démarrage du four.

(5) Une fois le métal fondu, préchauffage de la poche.

(6) Ajout du silicium (FeSi75) et du graphite dans un premier temps, et/ou du chrome (FeCr) et/ou molybdène (FeMo) et/ou nickel pour mise en composition dans un second temps.

(7) Analyse thermique pour contrôle de la teneur en silicium et en carbone.

(8) Mise en température pour le traitement GS (environ 1520°C) du bain métallique en fusion

(9) Contrôle de la température à l'aide d'une canne pyrométrique. Après avoir retiré la poche du bruleur à gaz, ajout du sphéroïdisant et de l'inoculant (SB5) en fond de poche. Déplacement de la poche près du four et mise en place d'un bassin de coulée au-dessus de la poche, puis transfert de la fonte du four à la poche où s'effectue le traitement GS.

(10) Décrassage de la surface du métal en fusion de la poche.

(11) Coulée d'une médaille pour analyse spectrométrique de la composition.

(12) Contrôle de la température à l'aide d'une canne pyrométrique.

(13) Coulée de l'alliage liquide dans le moule

La procédure de fusion durait en moyenne 3h.

Plusieurs contrôles sont donc effectués pendant la fusion :

— Prise de température à la canne pyrométrique tout au long de la fusion pour rester dans un intervalle de température optimal et limiter les pertes au feu [2],

— Analyse thermique pour mesurer des températures de transformation et en déduire la composition en carbone et en silicium en temps réel pendant la fusion.

— Prélèvements de médailles à différentes étapes pour déterminer la composition chimique à l'aide d'un spectromètre d'émission optique, de la marque G.N.R., chez PTP INDUSTRY.

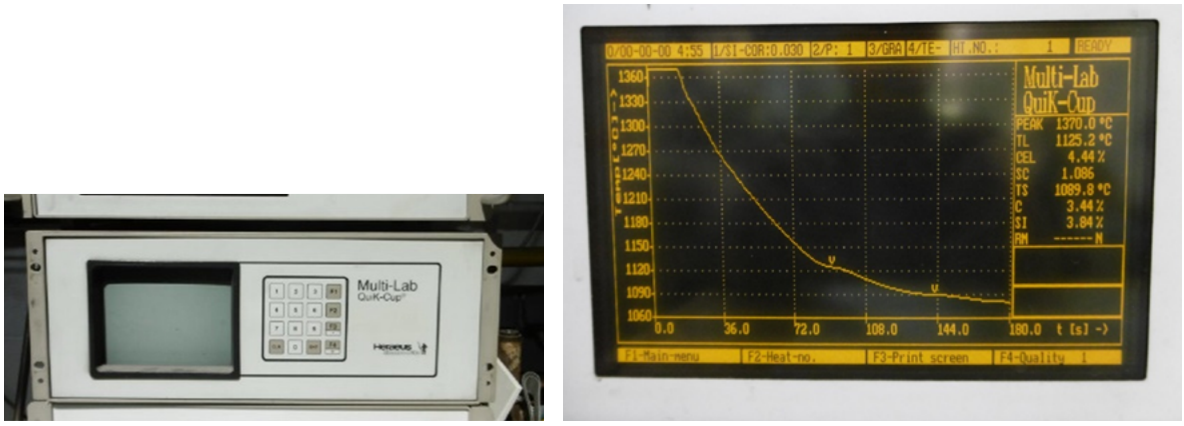
2. Perte au feu : lors d'une fusion, une partie des éléments chimiques introduits dans le four est perdu. Par exemple, lorsqu'on ajoute du graphite au métal en fusion, une partie du carbone présent en son sein va réagir avec l'oxygène pour former du CO_2 et ne sera donc pas assimilée dans la fonte. On définit la perte au feu d'un élément chimique comme étant le pourcentage issu de la différence entre la teneur théorique attendue d'un élément chimique et celle obtenue, divisée par la teneur théorique attendue.

Figure A.2.3 – *Grandes étapes de la procédure appliquée lors des différentes fusions*

A.2.3 Obtention des teneurs en carbone et silicium grâce à l'analyse thermique

L'analyse thermique est une technique utilisée en fonderie pour connaitre entre autres les teneurs en carbone et silicium. Elle se fait moyennant l'utilisation d'un godet au tellure où l'on vient verser du métal liquide prélevé avec une louche au four, ce qui permet une solidification selon le diagramme métastable et donc l'obtention d'une fonte "blanche" (le tellure étant un carburigène et un anti-graphitisant efficace). A noter que si on s'intéresse aux phénomènes de

surfusion, on utilisera alors des godets sans tellure qui permettront une solidification selon le diagramme stable et l'obtention donc d'une fonte dite "grise". Il a été utilisé dans cette thèse un enregistreur ElectroNite Multi-Lab Quick-Cup pour enregistrer et traiter les courbes d'analyse thermique à plusieurs moments des différentes fusions. L'enregistreur utilisé ainsi qu'un exemple de courbe d'analyse thermique obtenue ont été reportés à la figure A.2.4.



(a) **(b)**

Figure A.2.4 – *(a) Enregistreur ElectroNite Multi-Lab Quick-Cup et (b) exemple d'une courbe d'analyse thermique obtenue*

Le carbone équivalent liquide (CEL) est défini à l'équation A.2.1 :

$$\text{CEL} = (C + \frac{Si}{4} + \frac{P}{2}) \tag{A.2.1}$$

Avec CEL le carbone équivalent liquide, C la teneur en carbone, Si la teneur en silicium et P la teneur en phosphore

Il est possible de lier la température du liquidus au CEL à l'aide de l'équation A.2.2 [Van Eeghem et al., 1977] :

$$\text{TL(en }^{\circ}\text{C)} = 1647 - 118.2(C + \frac{Si}{4} + \frac{P}{2}) \tag{A.2.2}$$

Avec TL la température du liquidus

Par ailleurs, la teneur en carbone peut être calculée à l'aide de l'équation A.2.3 :

$$\%C = 5.86 - 0.00819 * TL + 0.017 * TS \tag{A.2.3}$$

Avec TS la température du solidus

Enfin il est possible de connaitre la teneur en silicium à l'aide de l'équation A.2.4 :

$$\text{TS(en }^{\circ}\text{C)} = 1138.2 - 6.4 * (Si + 4P) - 1.65 * (Si + 4P) \tag{A.2.4}$$

A.3 Détails de la méthode ANOVA

A.3.1 Test des hypothèses de normalité des résidus et d'homoscédasticité des données

Les résidus doivent être normalement distribués pour que le jugement par intervalle de confiance soit possible [Mathé, 2016]. Pour vérifier la normalité des résidus, le test de Shapiro-Wilk a été utilisé. Les hypothèses de ce test sont :

— H_0 : Les résidus suivent une loi normale.

— H_1 : Les résidus ne suivent pas une loi normale.

Le test de Shapiro-Wilk est le test le plus fiable appliqué sur de petits échantillons. Il repose sur la statistique présentée à l'équation A.3.1 [Mathé, 2016] [Caumont et Ivanaj, 2017] :

$$W = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} a_i (x_{n-i+1} - x_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \tag{A.3.1}$$

Où n est la taille de l'échantillon, xi représente le ième plus petit nombre dans l'échantillon ; [n/2] est la partie entière de n/2, ai sont des constantes générées à partir de la moyenne et de la matrice de variance-covariance des quantiles d'un échantillon de taille n suivant la loi normale.

Si la probabilité critique, ou p-value, du test est élevée alors on peut conclure que les données testées suivent une loi normale.

Ce test nécessite des calculs un peu compliqués (obligeant en plus à se référer à deux tables de valeurs critiques)que les logiciels de statistique effectuent.

Pour vérifier l'hypothèse d'homoscédasticité, si les résidus suivent une loi normale, on utilise le test de Bartlett ; sinon, on utilise le test de Lévène. Les deux tests présentent les hypothèses suivantes :

— H_0 : Les données ont une variance égale

— H_1 : Les données n'ont pas une variance égale

Le test de Bartlett [Caumont et Ivanaj, 2017] consiste à calculer une statistique qui dépend du nombre d'échantillons k, de la taille de chacun et de l'estimation globale de la variance. La statistique suit une loi de χ^2 à (k-1) degrés de liberté. L'hypothèse nulle est rejetée si la valeur calculée de χ^2 est supérieure à la valeur critique limite supérieure de la loi χ^2.

Le test de Levene [Caumont et Ivanaj, 2017] quant à lui consiste à analyser les écarts absolus des valeurs aux moyennes des échantillons. Il est basé sur l'hypothèse que si les variances des échantillons sont proches, alors les écarts absolus moyens des échantillons ne sont significativement pas différents.

A.3.2 Transformation de Box-Cox [Tinsley et Brown, 2000]

Dans le cas où l'hypothèse de normalité des résidus et/ou l'hypothèse d'homoscédasticité de la réponse Y par rapport aux données X n'est pas vérifiée, il est possible de transformer les

données en élevant Y à une puissance qu'on dénotera λ. La transformée de Box-Cox utilisée par Minitab est définie telle que :

$$Y^{\lambda} = \begin{cases} Y^{\lambda} & \lambda \neq 0 \\ \ln Y & \lambda = 0 \end{cases} \tag{A.3.2}$$

Le logiciel de statistique utilisé permet d'obtenir directement la valeur optimale de λ afin de remédier à la non-normalité des résidus et à l'hétéroscédasticité.

A.3.3 Méthode ANOVA classique avec comparaison de Tukey-Kramer

L'analyse de la variance [Caumont et Ivanaj, 2017; Azaïs et Bardet, 2012; Olofsson et Andersson, 2012] consiste à expliquer une variable quantitative Y (ex : nombre de nodules) en fonction d'une variable qualitative (ex : position dans le Y-block). La variable quantitative contient n données par groupes ; on a en tout p groupes.

L'ANOVA construit le test d'hypothèses suivant :

— $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = ... = \mu_p = \mu$

— $H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq ... \neq \mu_p \neq \mu$

La moyenne de chaque groupe du facteur est exprimée telle que :

$$\bar{x_j} = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} x_{ij} \tag{A.3.3}$$

La moyenne globale (tout facteurs confondus) est :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{p} n_j \times \bar{x_j} \tag{A.3.4}$$

Si on considère un seul facteur (ex : épaisseur Y-block, position, %Si, %Mo, etc.), les écarts à la moyenne peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$(x_{ij} - \bar{x}) = (\bar{x_j} - \bar{x}) + (x_{ij} - \bar{x_j}) \tag{A.3.5}$$

Si l'on passe ces écarts à la moyenne au carré, on obtient alors :

$$\sum_{j=1}^{p} \sum_{i=1}^{nj} (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_{j=1}^{p} (\bar{x_j} - \bar{x})^2 + \sum_{j=1}^{p} \sum_{i=1}^{nj} (x_{ij} - \bar{x_j})^2 \tag{A.3.6}$$

Avec :

— SCT (Somme des carrés totaux) :*

$$\sum_{j=1}^{p} \sum_{i=1}^{nj} (x_{ij} - \bar{x_j})^2 \tag{A.3.7}$$

Elle exprime la variabilité totale des échantillons.

— SCE (Somme des carrés expliqués) :

$$\sum_{j=1}^{p}(\bar{x_j} - \bar{x})^2 \tag{A.3.8}$$

Elle exprime la variabilité expliquée, soit la variation que le facteur explique.

— SCR (Somme des carrés résiduels) :

$$\sum_{j=1}^{p}\sum_{i=1}^{nj}(x_{ij} - \bar{x})^2 \tag{A.3.9}$$

Elle exprime la variabilité résiduelle, soit la variation que le facteur n'arrive pas à expliquer.

On calcul alors les carrés moyens selon les formules suivantes :

$$\text{CMT} = \text{SCT}/(n-1) \tag{A.3.10}$$
$$\text{CME} = \text{SCE}/(p-1) \tag{A.3.11}$$
$$\text{CMR} = \text{SCR}/(n-p) \tag{A.3.12}$$

Ce qui in fine permet de calculer la statistique de test et loi associée (loi de Fischer à p-1 et n-p degrés de liberté) sous l'hypothèse H_0 :

$$F = \frac{\text{CME}}{\text{CMR}} = \frac{\text{SCE}(p-1)}{\text{SCR}(n-p)} \equiv \text{Fischer}(p-1, n-p) \tag{A.3.13}$$

On peut dès lors construire une table ANOVA tel que le tableau A.3.1.

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carrés moyens	F	p-valeur
Expliqués	p-1	SCE	CME	CME/CMR	p-valeur
Résidus	n-p	SCR	CMR		
Total	n-1	SCT			

Tableau A.3.1 – *Table d'ANOVA*

On décidera de l'acceptation ou du rejet de l'hypothèse H_0 en fonction de la valeur de la p-value avec le risque de première espèce qu'on s'est choisi : si la p-value est inférieure au risque α choisi, alors le facteur a bien une influence sur la variable considérée. Même si ce n'est pas une obligation, la valeur du risque choisi est souvent fixée à 5%.

Afin de savoir quel groupe diffère des autres, il est nécessaire d'effectuer une comparaison des moyennes. Pour se faire, on utilise la méthode de TUKEY [Olofsson et Andersson, 2012]. Cette méthode permet de trouver les intervalles de confiance simultanés pour toutes les différences x_i -x_j.

Ces intervalles de confiance sont déterminés à l'aide de la formule suivante [MINITAB, 2020] :

$$\bar{x_i} - \bar{x_j} \pm \frac{Q(1-\alpha; r, n_T - r)}{\sqrt{2}} \times \sqrt{\text{SCE}} \times \sqrt{(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j})} \tag{A.3.14}$$

Avec $\bar{x_i}$ la moyenne d'échantillon pour le ième niveau de facteur, $\bar{x_j}$ la moyenne d'échantillon pour le jème niveau de facteur, n_T le nombre total d'observations, r le nombre de niveau du facteur, ni le nombre d'observation du ième niveau, nj le nombre d'observations du jème niveau, α la probabilité simultanée de faire une erreur de 1ère espèce.

Enfin, pour chaque niveau de facteur, il est possible de calculer l'intervalle de confiance à 95% (pour un risque $\alpha = 5\%$) de la moyenne. La formule utilisée est la suivante :

$$\bar{y_i} \pm \frac{t_{(1-\alpha/2; n_T - r)} * S}{\sqrt{n_i}} \tag{A.3.15}$$

Avec S l'écart type regroupé (calculé en regroupant tous les niveaux de facteurs). A noter que ce sont ces intervalles de confiances individuels qui sont représentés aux différentes figures lors des analyses statistiques des chapitres 3 et 5.

A.3.4 ANOVA de WELCH [Shingala et Rajyaguru, 2015]

Le test de WELCH (1947) est une solution approchée au problème de Behrens-Fisher, à savoir la comparaison de deux moyennes de deux lois normales de variances inégales. L'hypothèse d'utilisation est que les données de chaque groupe suivent une loi normale et que leurs variances sont différentes.

La formule de statistique de test associé à l'ANOVA de Welch est [MINITAB, 2020] :

$$F = \frac{1}{(p-1)} \sum_{j=1}^{p} \frac{w_j(\bar{x_j} - \Delta)^2)}{(1 + \frac{2(p-2)}{p^2-1}} \sum_{j=1}^{p} (\frac{1}{n_j - 1})(1 - \frac{w_j}{w})^2 \tag{A.3.16}$$

Avec :

$$w_j = n_j / \sigma_j^2 \tag{A.3.17}$$

$$w = \sum_{j=1}^{p} w_j \tag{A.3.18}$$

$$\Delta = \sum_{j=1}^{p} \frac{w_j \bar{x_j}}{w} \tag{A.3.19}$$

Où $\bar{x_i}$ la moyenne d'échantillon pour le ième niveau de facteur, $\bar{x_j}$ la moyenne d'échantillon pour le jème niveau de facteur, nT le nombre total d'observations, r le nombre de niveau du facteur, ni le nombre d'observation du ième niveau, nj le nombre d'observations du jème niveau, α la probabilité simultanée de faire une erreur de 1ère espèce.

Elle suit une loi de Fisher de paramètres :

$$(p-1, \frac{p^2-1}{3\sum_{j=1}^{p}(\frac{1}{1/(n_{j-1})})(1-\frac{w_j}{w})^2}) \tag{A.3.20}$$

De la même façon que pour une ANOVA classique, le rejet ou non de l'hypothèse H0 se déduit de la valeur de la p-value.

La comparaison multiple de GAMES-HOWELL (1976) est une extension du test de Tukey-Cramer. Le test de Games Howell présente plusieurs avantages ([Shingala et Rajyaguru, 2015] :

— La méthode est robuste à la non normalité des résidus

— Elle ne nécessite pas l'égalité des variances

Les intervalles de confiances sont déterminés à l'aide de la formule suivante [MINITAB, 2020] :

$$\bar{x_i} - \bar{x_j} \pm \frac{Q(\alpha; p, \widehat{v_{ij}})}{\sqrt{2}} \times \sqrt{\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}} \tag{A.3.21}$$

Avec :

$$\widehat{v_{ij}} \equiv \frac{\frac{s_i^2}{n_i} + (\frac{s_j^2}{n_j})^2}{(\frac{s_i^2}{n_i})^2 \times \frac{1}{n_{i-1}} + (\frac{s_i^2}{n_i})^2 \times \frac{1}{n_i - 1}} \tag{A.3.22}$$

$$s_i^2 = \frac{1}{n_{i-1}} \sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - x_i)^2 \tag{A.3.23}$$

Où $\bar{x_i}$ la moyenne d'échantillon pour le ième niveau de facteur, $\bar{x_j}$ la moyenne d'échantillon pour le jème niveau de facteur, n_T le nombre total d'observations, r le nombre de niveau du facteur, n_i le nombre d'observation du ième niveau, n_j le nombre d'observations du jème niveau, α la probabilité simultanée de faire une erreur de 1ère espèce.

Enfin, comme pour l'ANOVA classique, il est possible de calculer l'intervalle de confiance à 95% (pour un risque $\alpha = 5\%$) de la moyenne pour chaque niveau de facteur. La formule utilisée est la même que celle de l'équation A.3.15 à l'exception prés qu'on n'utilise pas un écart type regroupé mais un écart type individuel pour chaque niveau de facteur.

A.4 Caractéristiques microstructurales de la fonte SiMoCrNi : Indicateurs statistiques

A.4.1 Étude de la variabilité des coulées J, K et L pour les Y-blocks de tailles II, III et IV

Proportions des constituants

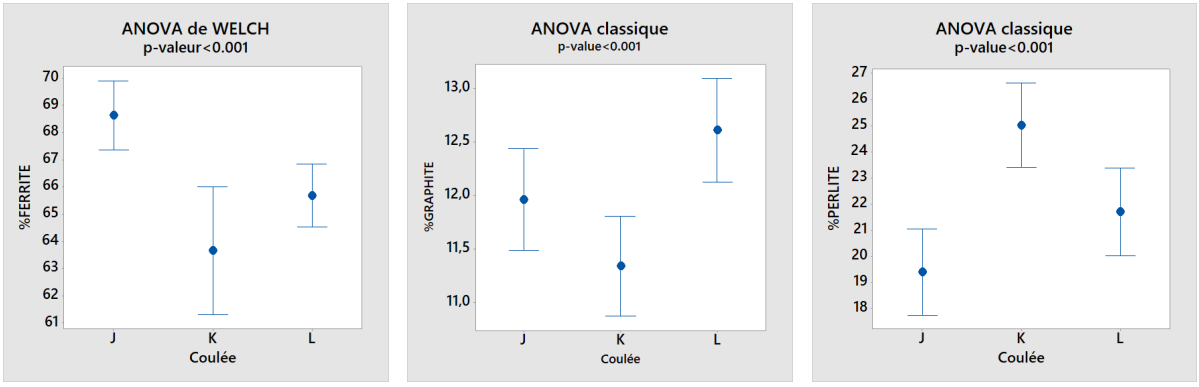


Figure A.4.1 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants des Y-blocks de taille II en fonction de la coulée.*

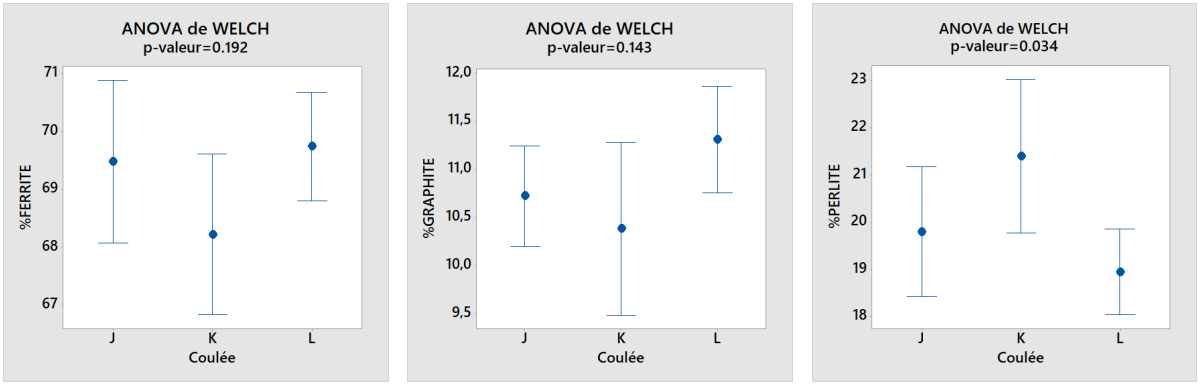


Figure A.4.2 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants des Y-blocks de taille III en fonction de la coulée.*

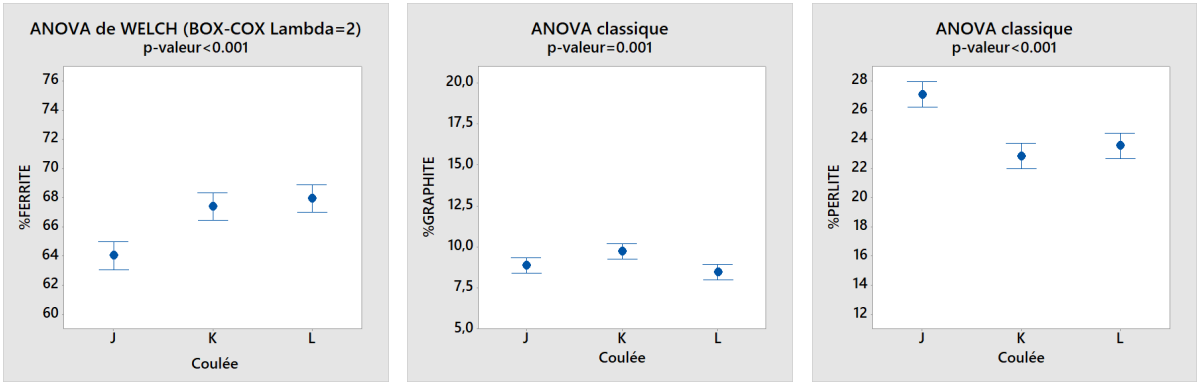


Figure A.4.3 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants des Y-blocks de taille IV en fonction de la coulée.*

Caractéristiques du graphite

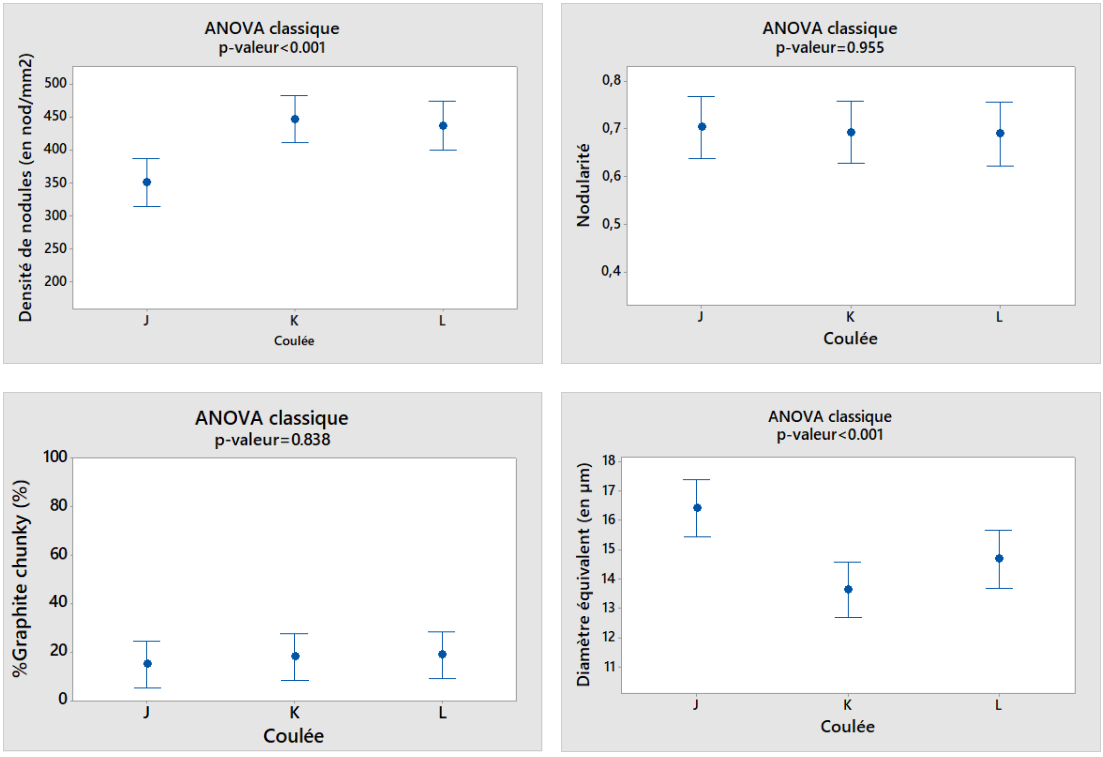


Figure A.4.4 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille II en fonction de la coulée.*

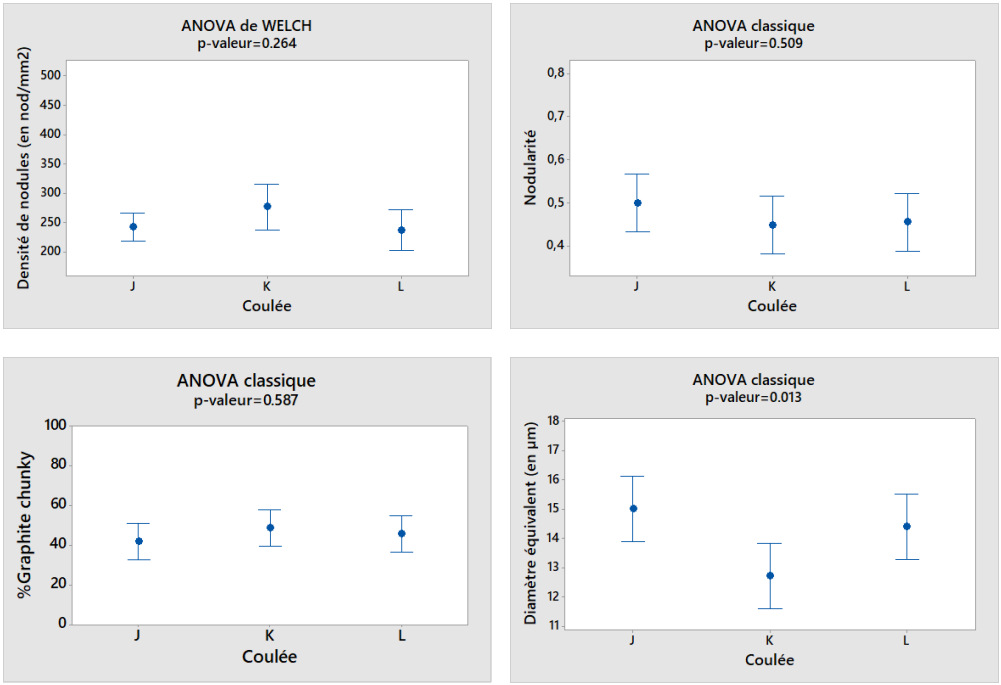


Figure A.4.5 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille III en fonction de la coulée.*

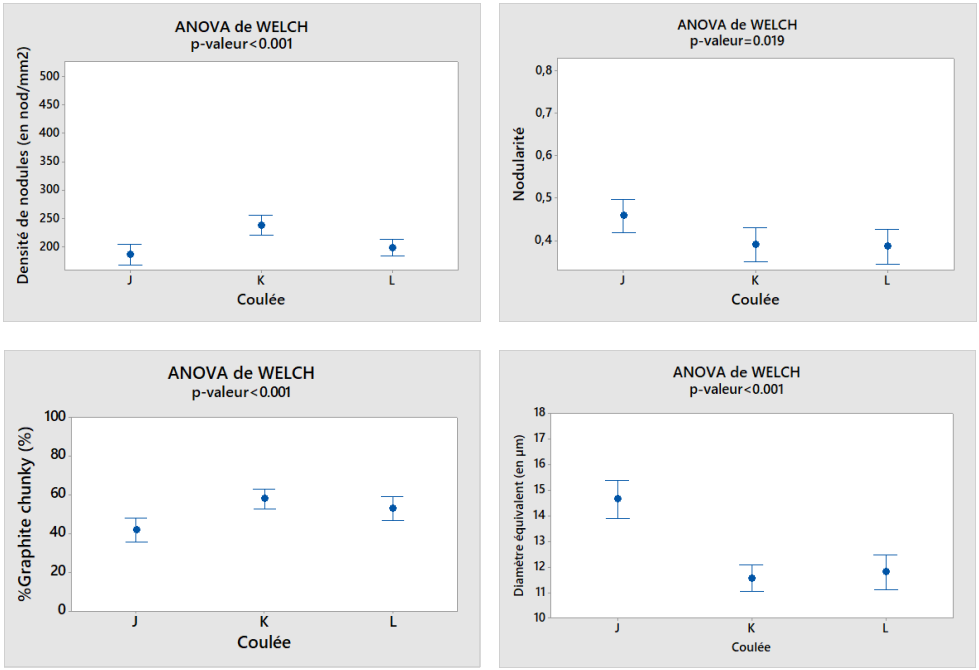


Figure A.4.6 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite des Y-blocks de taille IV en fonction de la coulée.*

A.4.2 Influence de la vitesse de refroidissement (coulées J, K et L) des Y-blocks de tailles II et III

Proportions des constituants

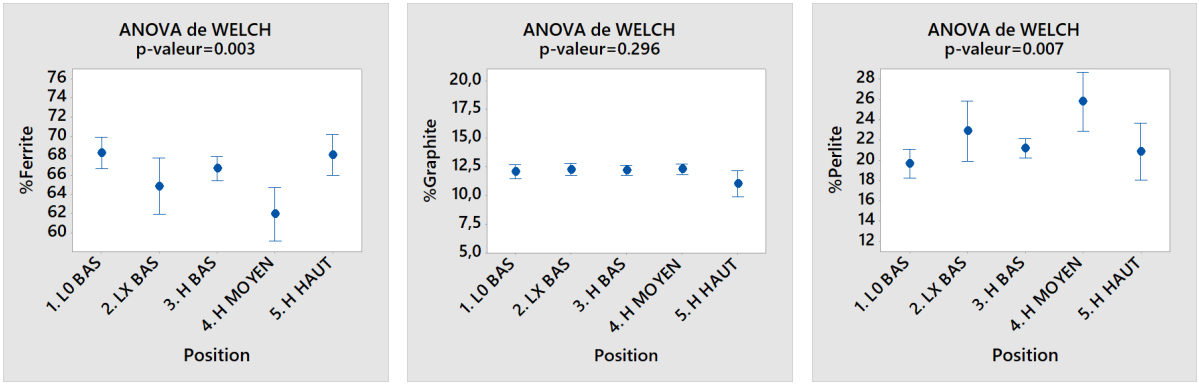


Figure A.4.7 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants aux positions des Y-blocks de taille II.*

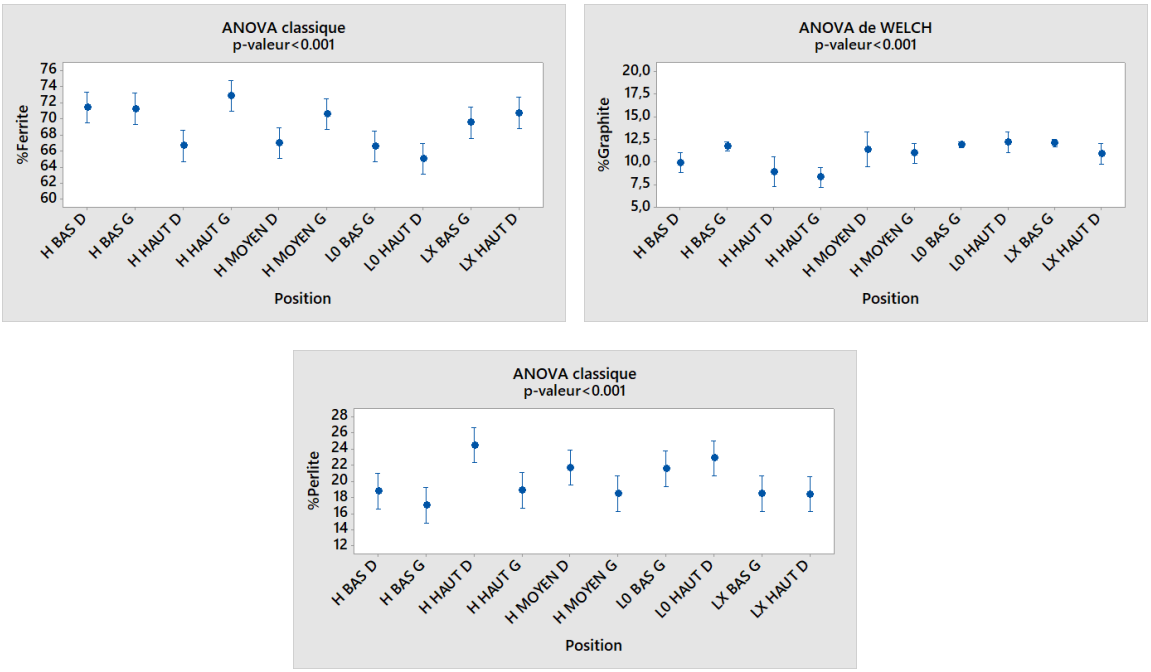


Figure A.4.8 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les proportions des constituants aux positions des Y-blocks de taille III.*

Caractéristiques du graphite

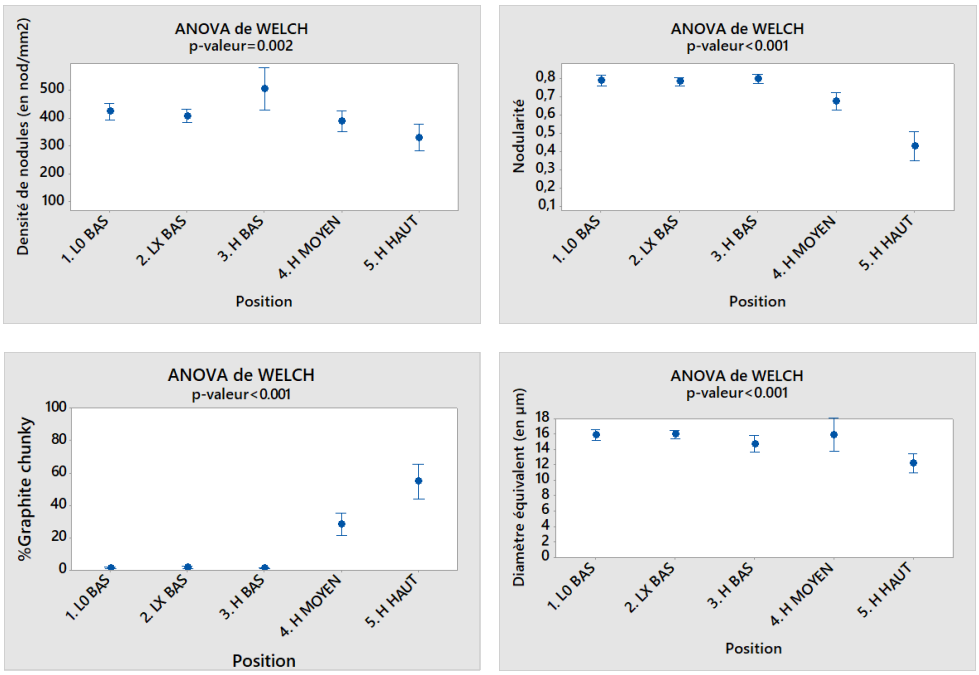


Figure A.4.9 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite aux positions des Y-blocks de taille II.*

Figure A.4.10 – *Moyennes et intervalles de confiance obtenus pour les caractéristiques du graphite aux positions des Y-blocks de taille III.*

A.5 Choix des valeurs du paramètre M de Savitzky -Golay et analyse thermique des coulées K et M

A.5.1 Choix des valeurs du paramètre M de Savitzky-Golay

Le choix du paramètre M est important pour détecter de façon précise les températures caractéristiques de solidification. Dans le cas des Y-blocks de taille I, il est important de détecter le moment où la vitesse de refroidissement s'annule ; pour les Y-blocks de taille IV, il est important de détecter le premier pic de dérivée. Les figures A.5.1 et A.5.2 présentent les courbes de températures et les vitesses de refroidissement associées avec plusieurs valeurs du paramètre de Savitzky-Golay pour les Y-blocks de tailles I et IV.

Dans le cas des Y-block de taille I, la figure A.5.1 montre qu'en prenant une valeur M trop élevée, la température de fin de solidification est plus basse qu'en réalité. En effet, en changeant la valeur M de 13 à 81 pour les Y-blocks de taille I, on obtient une différence de près de 10˚C sur la température de fin de solidification mesurée. Par contre la température de début de solidification et le temps de solidification varient peu ; ils passent respectivement de 1138˚C à 1136˚C et de 96 à 91 secondes en changeant la valeur M de 13 à 81. La figure A.5.2 montre qu'au contraire pour les Y-blocks de taille IV, une valeur M trop élevée mène à une erreur sur la température de début de solidification mais pas sur celle de fin de transformation. L'utilisation d'une valeur M trop élevée peut conduire à un décalage vers la droite des pics de dérivée correspondant aux transformations. On peut voir sur cette figure que pour un Y-block de taille IV, doubler le paramètre M de Savitzky-Golay amène une erreur de 11˚C sur la température de début de solidification. Par contre, la durée de solidification de transformation varie peu, de 10 secondes, et la température de fin de transformation ne change pas.

Pour la détermination des températures eutectoïdes au sein des Y-blocks de taille IV, la figure A.5.3 montre que de prendre une valeur de M élevée (ici 181) n'influe pas sur les valeurs des températures mesurées. A contrario, une valeur trop faible peut rendre difficile la détermination de ces températures à cause des fortes variations observées sur les courbes des dérivées.

A.5.2 Analyse thermique des coulées K et M

Les figures A.5.4 et A.5.5 présentent la détermination des températures caractéristiques de solidification pour les Y-blocks de tailles I et IV de la coulée K. Les figures A.5.6 et A.5.7 présentent celles de la coulée M. Les figures A.5.8 et A.5.9 présentent la détermination des températures caractéristiques de la transformation eutectoïde pour les Y-blocks de taille IV des coulées K et M.

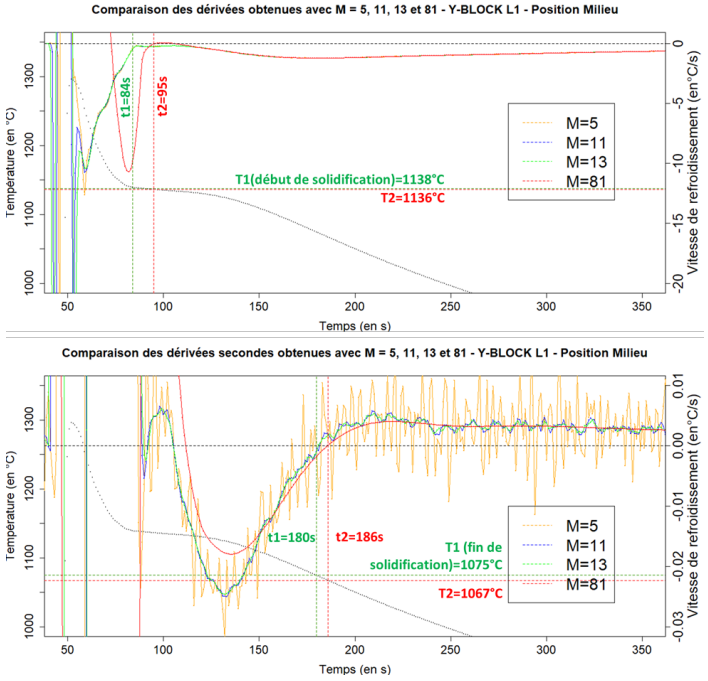


Figure A.5.1 – *Comparaison des dérivées premières (en haut) et secondes (en bas) obtenues en prenant une valeur du paramètre de Savitzky-Golay M de 5, 11, 13 et 81 pour les Y-blocks de taille I*

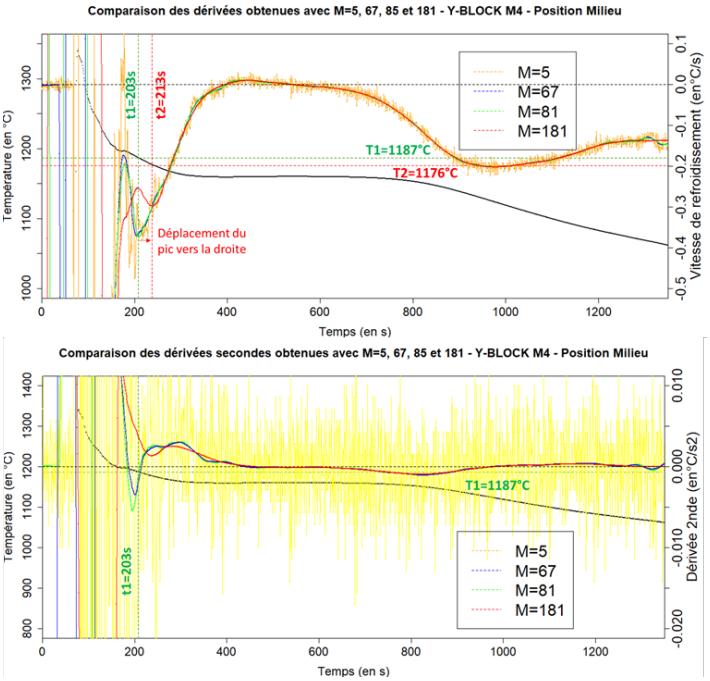


Figure A.5.2 – *Comparaison des dérivées premières (en haut) et secondes (en bas) obtenues en prenant une valeur du paramètre de Savitzky-Golay M de 5, 67, 85 et 181 pour les Y-blocks de taille IV*

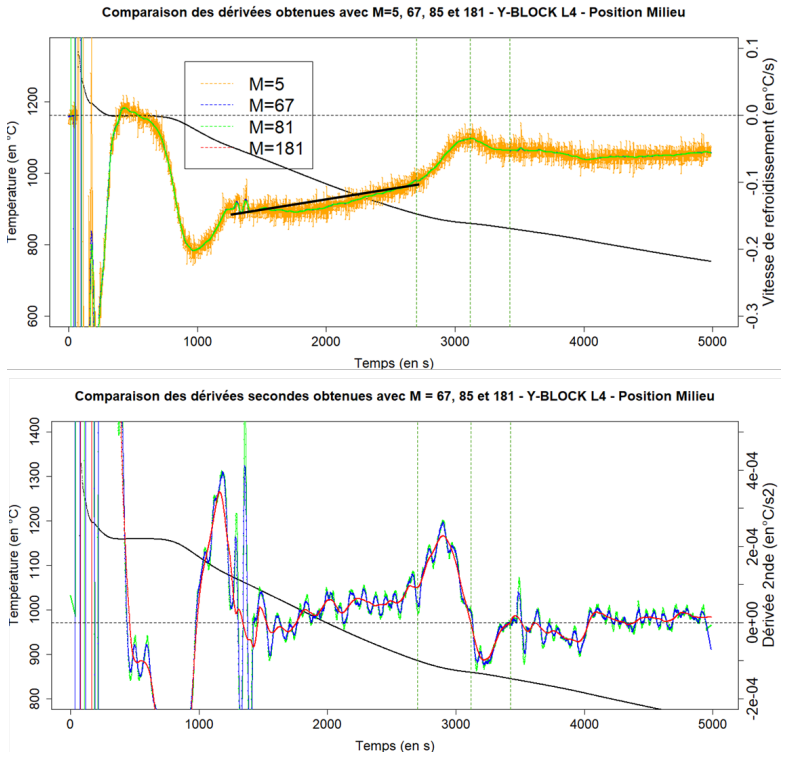


Figure A.5.3 – *Comparaison des dérivées premières (en haut) et secondes (en bas) obtenues en prenant une valeur du paramètre de Savitzky-Golay M de 5, 67, 81 et 181 afin d'obtenir les températures de transformation eutectoïde pour les Y-blocks de taille IV*

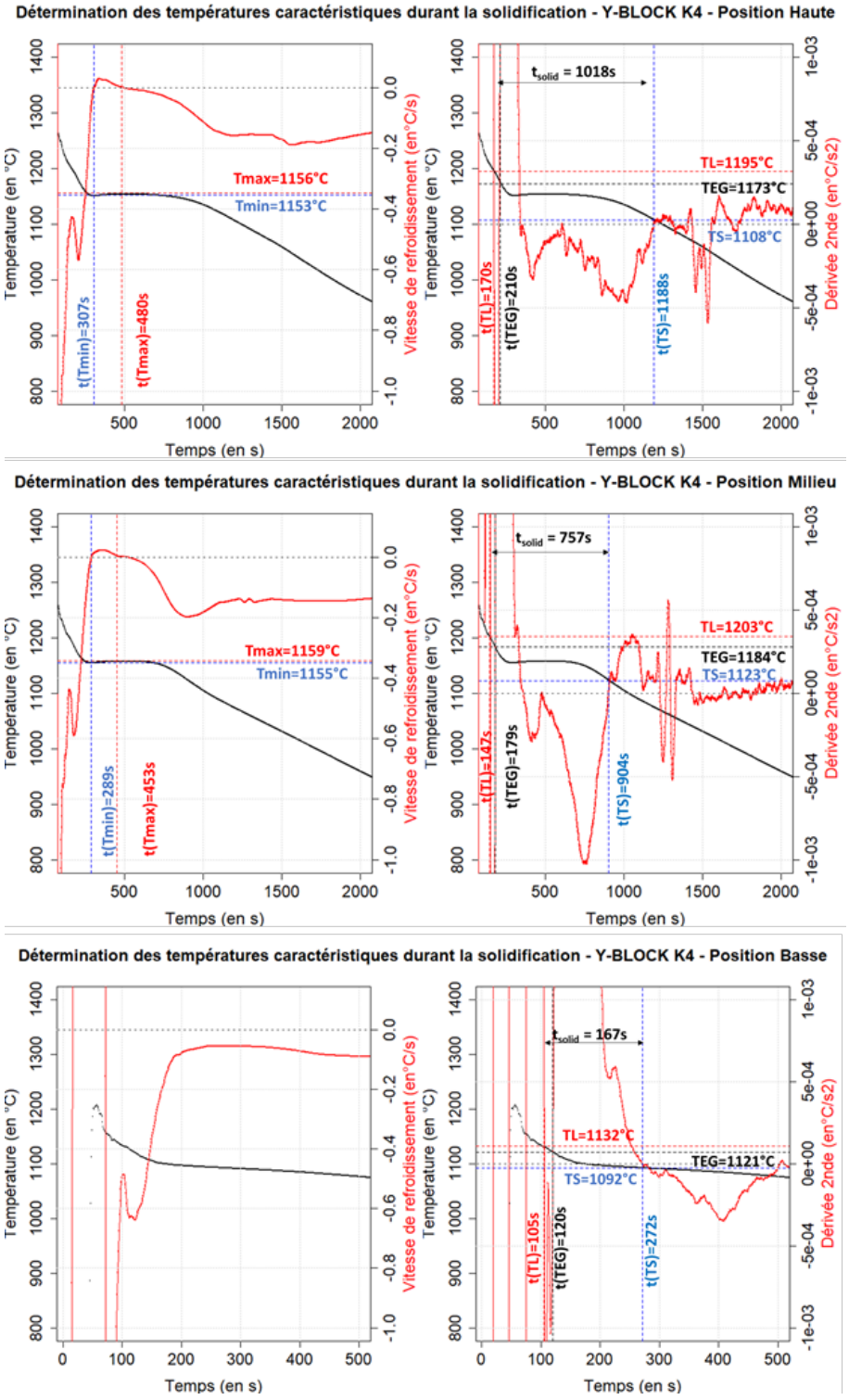


Figure A.5.4 – *Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille IV de la coulée K*

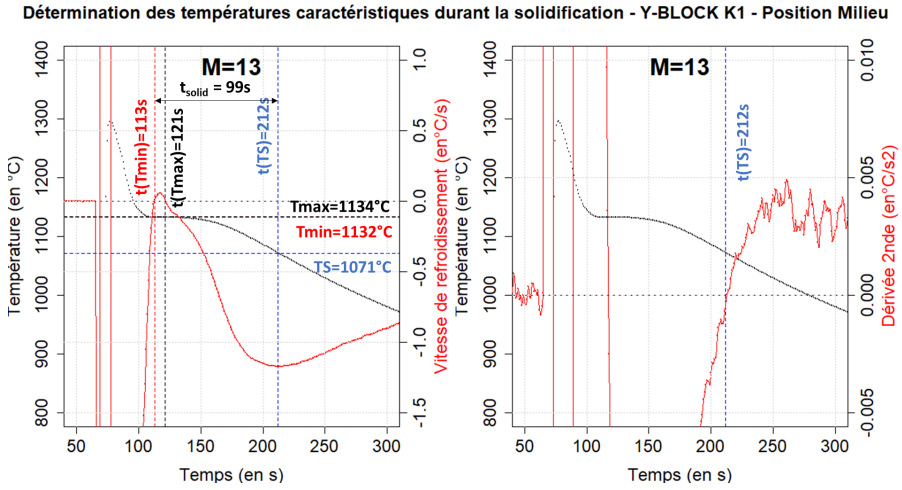


Figure A.5.5 – *Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille I de la coulée K*

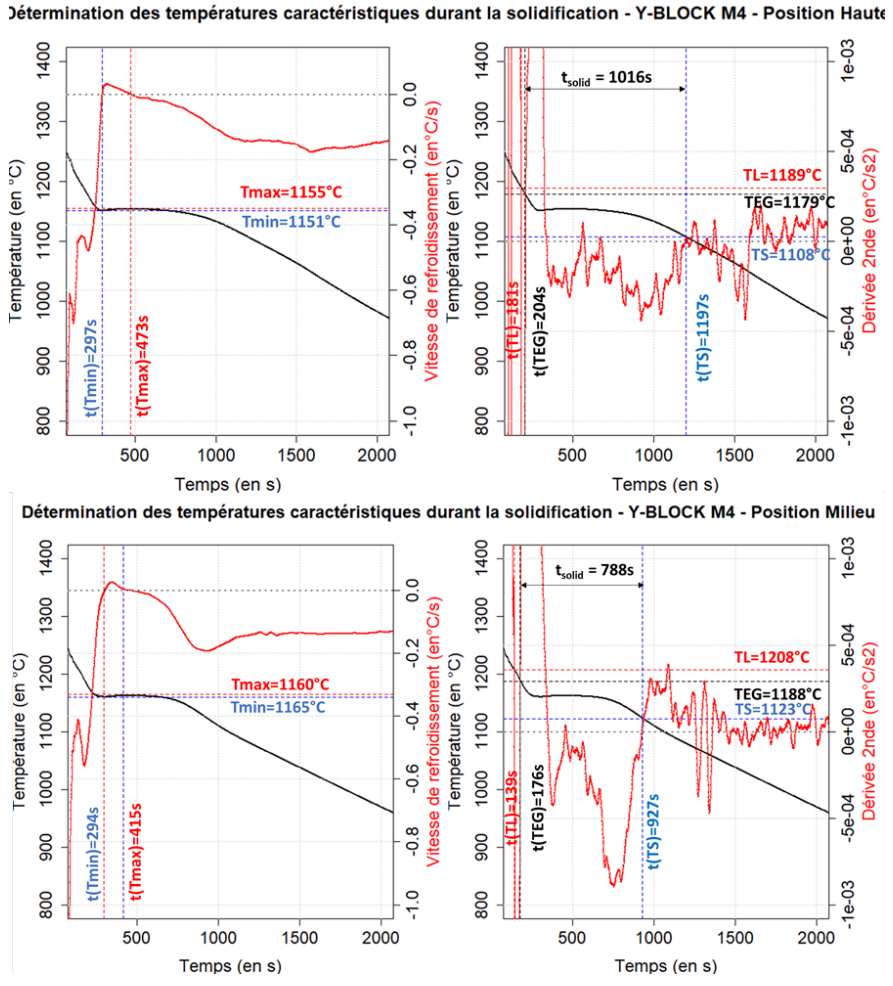


Figure A.5.6 – *Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille IV de la coulée M*

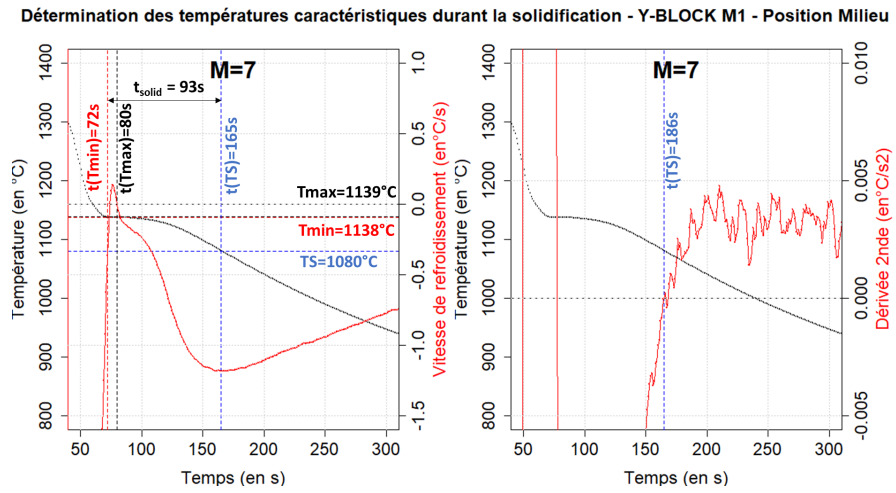


Figure A.5.7 – *Détermination des températures caractéristiques de solidification des Y-blocks de taille I de la coulée M*

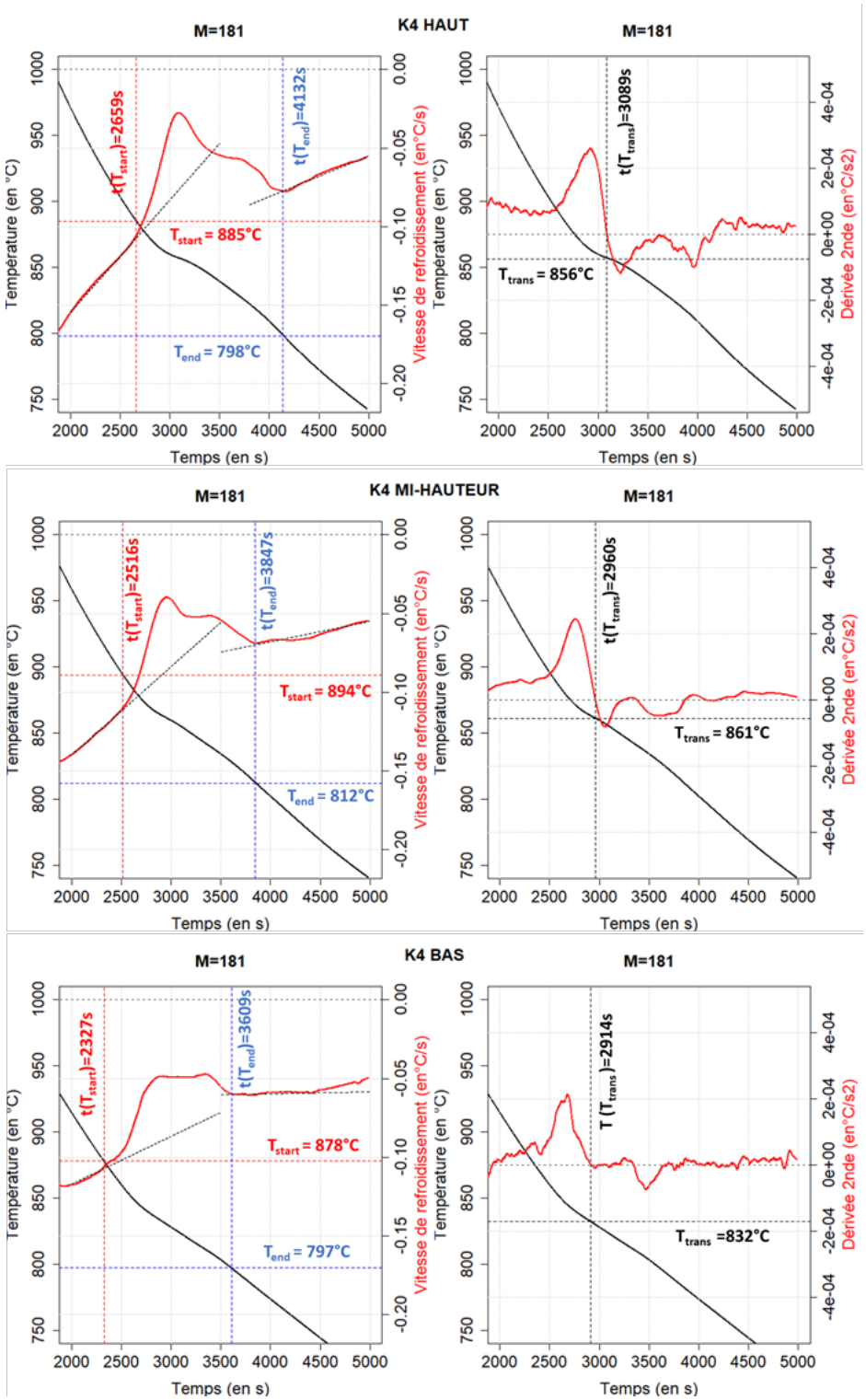


Figure A.5.8 – *Détermination des températures caractéristiques de transformation eutectoïde des Y-blocks de taille IV de la coulée K*

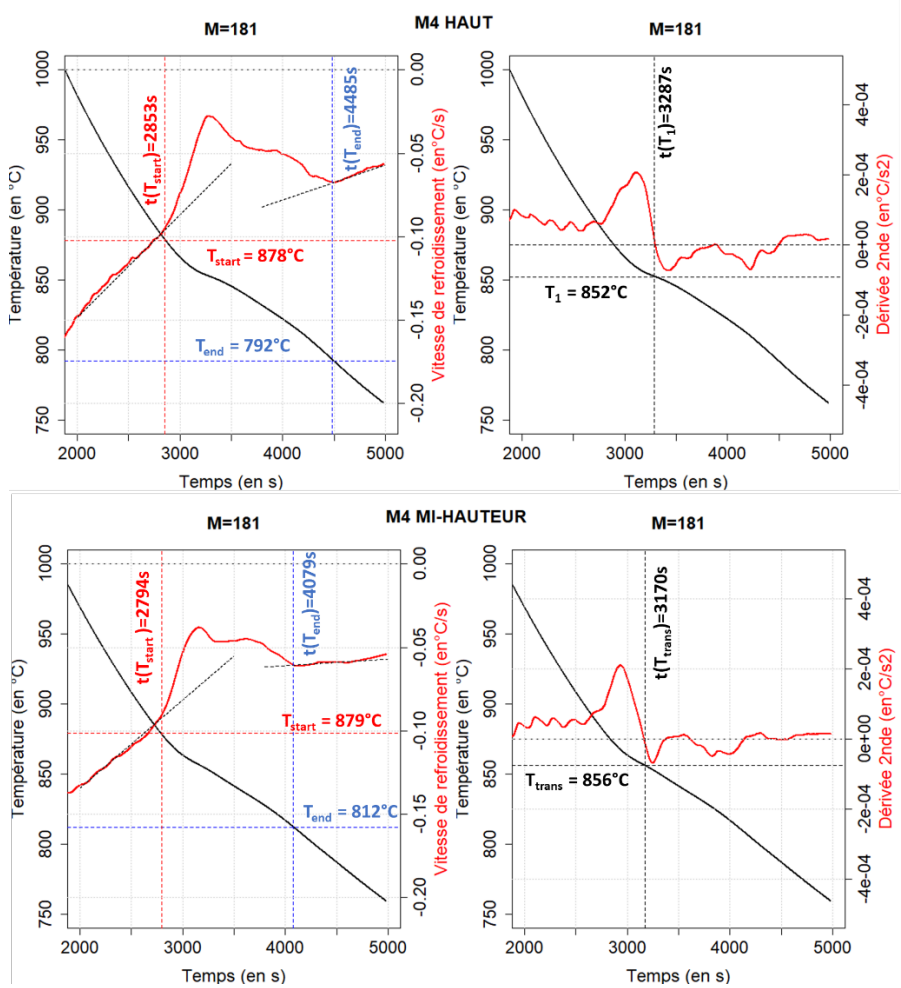


Figure A.5.9 – *Détermination des températures caractéristiques de transformation eutectoïde des Y-blocks de taille IV de la coulée M*

A.6 Caractérisations des fontes du plan d'expériences

A.6.1 Microstructures

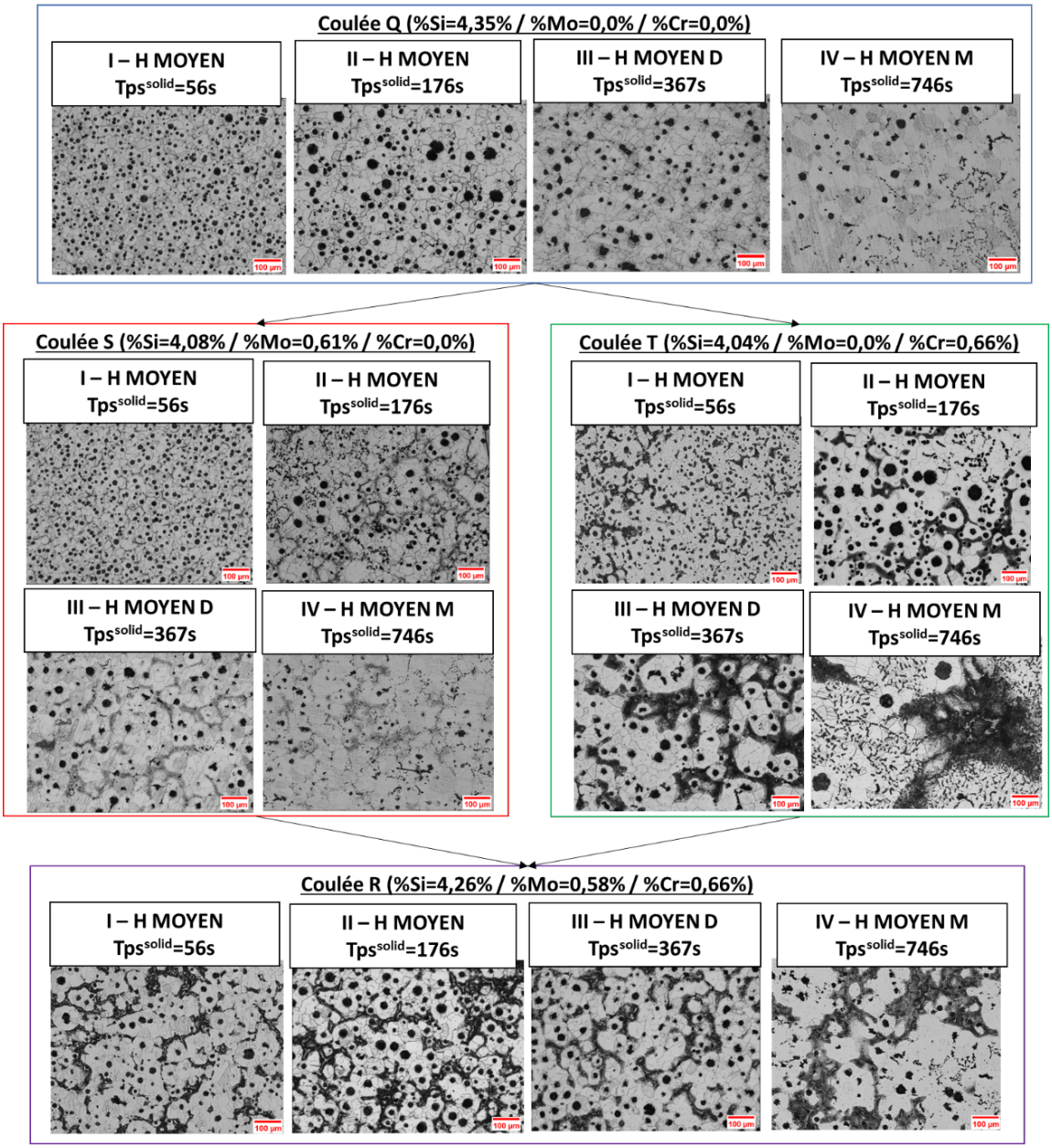


Figure A.6.1 – *Micrographies attaquées au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr BSi pour les différentes tailles de Y-block dans le plan H MOYEN.*

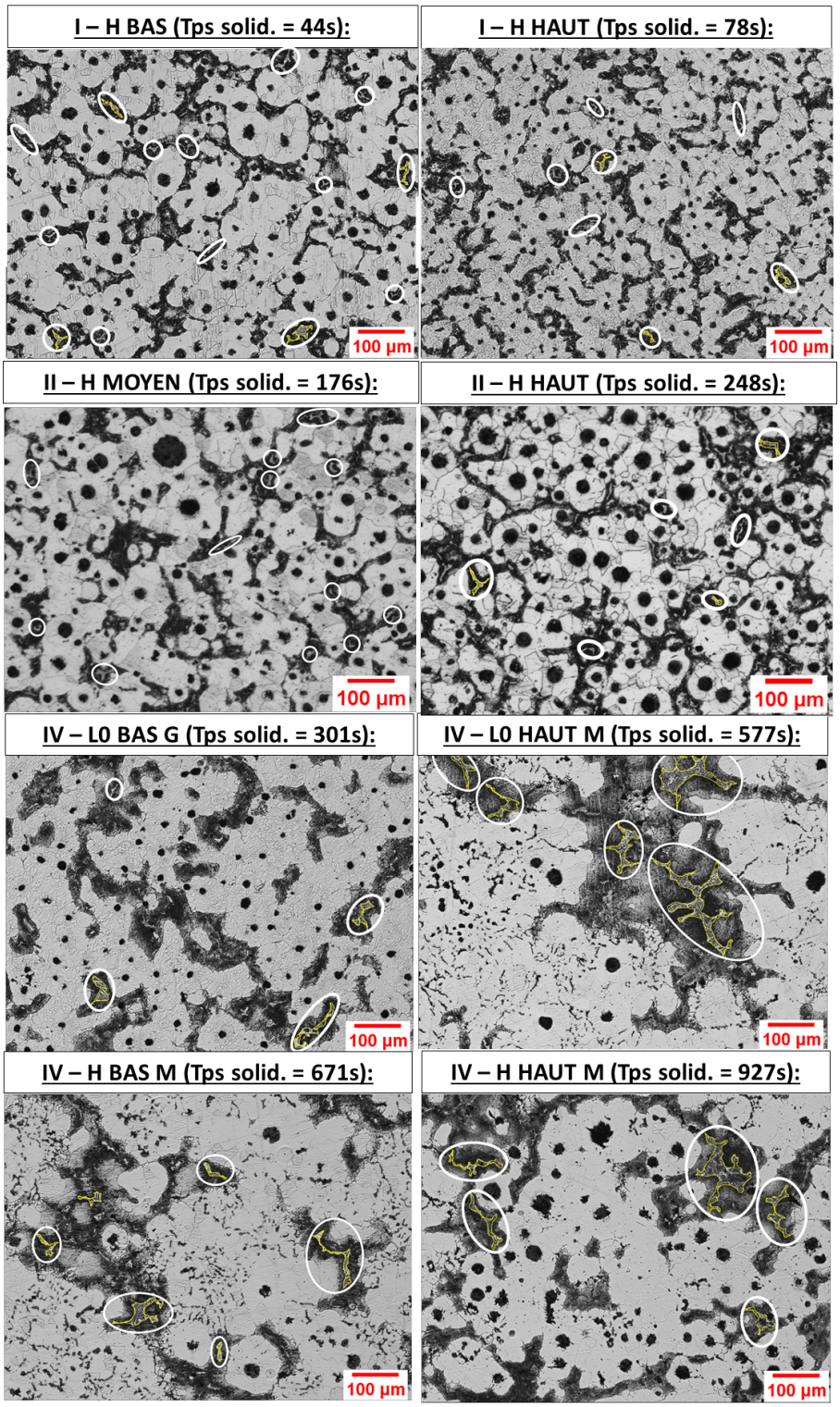


Figure A.6.2 – *Évolution de la taille des cellules et des carbures en fonction de la taille et de la position dans les Y-blocks de tailles I, II et IV de la fonte SiMoCr BSi. Les carbures sont encerclés en blanc sur les micrographies.*

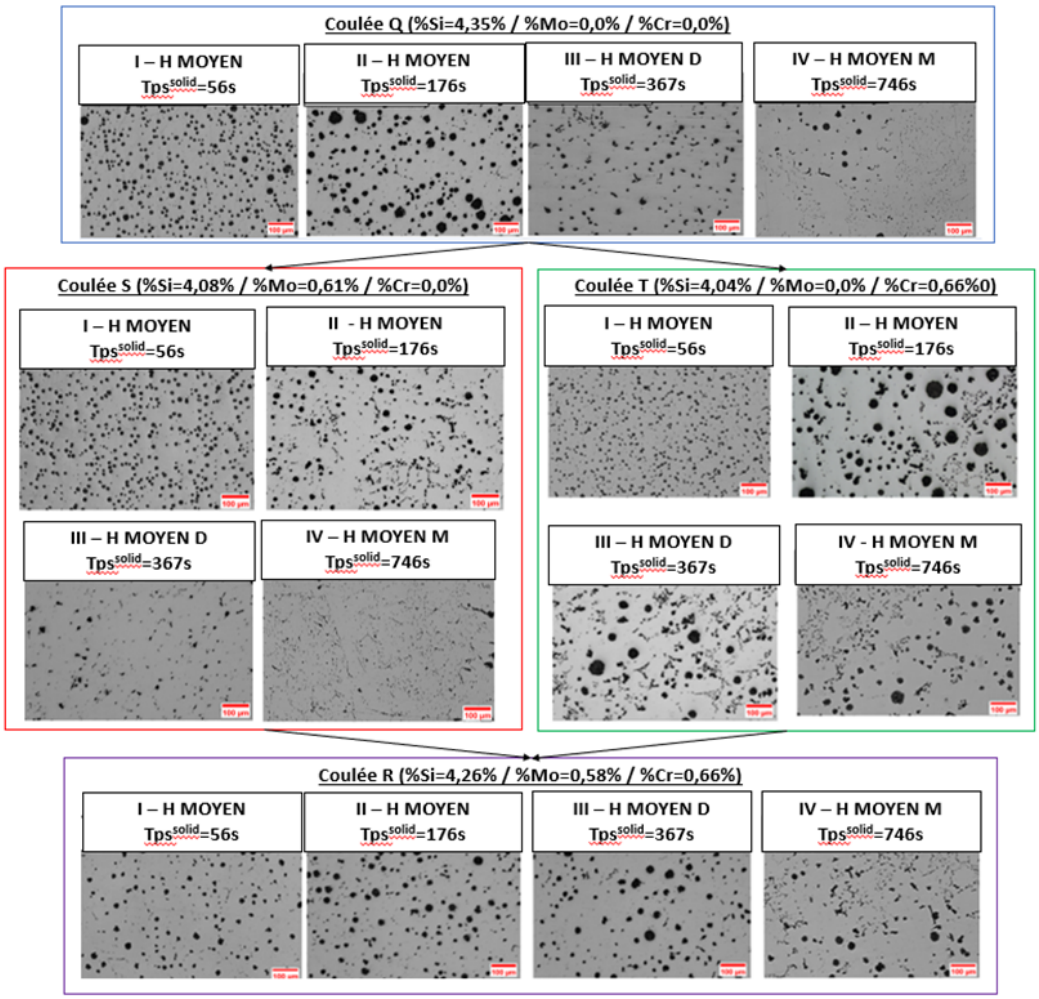


Figure A.6.3 – *Micrographies avant attaque au NITAL des fontes SSFDI, SiMo, SiCr et SiMoCr BSi pour les différentes tailles de Y-block dans le plan H MOYEN.*

A.6.2 Proportions des constituants et caractéristiques du graphite

	FGS (BSi)	%Si	I	II	III	IV	I, II, III, IV
%Ferrite	SSFDI	4,35	89±3	88±2	89±3	93±3	91±3
	SiCr	4,04	70±5	69±3	67±4	66±5	67±5
	SiMo	4,08	83±2	83±3	86±3	90±3	86±4
	SiMoCr	4,26	67±5	65±3	65±4	69±4	68±4
%Graphite	SSFDI	4,35	11±3	12±2	11±3	7±3	9±3
	SiCr	4,04	10±3	11±2	9±2	8±2	10±2
	SiMo	4,08	10±3	11±2	9±2	8±2	9±3
	SiMoCr	4,26	9±1	11±2	11±3	10±2	8±3
%Perlite	SSFDI	4,35	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
	SiCr	4,04	21±4	20±5	22±5	25±6	23±6
	SiMo	4,08	8±3	6±3	4±2	3±2	4±3
	SiMoCr	4,26	23±5	25±3	25±3	24±4	25±4

Tableau A.6.1 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques pour les proportions des constituants des fontes BSi dans les différents Y-blocks.*

	FGS (HSi)	%Si	I	II	III	IV	I, II, III, IV
%Ferrite	SSFDI	4,62	89±2	88±2	89±2	94±2	92±3
	SiCr	4,79	75±5	70±5	70±3	73±5	72±5
	SiMo	4,8	84±3	83±4	86±3	90±3	87±4
	SiMoCr	4,83	65±3	65±3	62±4	69±5	66±5
	SiMoCrNi	5	72±4	66±5	69±4	66±5	68±5
%Graphite	SSFDI	4,62	11±2	11±2	11±2	6±2	8±3
	SiCr	4,79	9±2	12±2	10±2	8±2	9±3
	SiMo	4,8	10±2	10±3	10±3	6±2	8±3
	SiMoCr	4,83	10±1	11±3	10±2	7±2	8±2
	SiMoCrNi	5	10±2	12±1	11±2	9±3	10±3
%Perlite	SSFDI	4,62	0±0	0±0	0±0	0±0	0
	SiCr	4,79	16±5	18±6	19±3	19±5	19±5
	SiMo	4,8	5±2	7±3	4±3	5±2	5±3
	SiMoCr	4,83	25±3	24±4	28±4	24±5	25±5
	SiMoCrNi	5	18±5	22±5	20±5	25±5	22±5

Tableau A.6.2 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques pour les proportions des constituants des fontes HSi dans les différents Y-blocks. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés par comparaison.*

	FGS (BSi)	%Si	I	II	III	IV
Densité (nodules/mm^2)	SSFDI	4,35	658±161	432±140	261±95	164±60
	SiCr	4,04	655±145	403±78	240±85	192±75
	SiMo	4,08	543±200	433±130	223±70	175±86
	SiMoCr	4,26	398±84	305±108	166±46	147±51
Nodularité	SSFDI	4,35	79±16	77±12	68±20	48±22
	SiCr	4,04	74±6	80±7	71±14	60±21
	SiMo	4,08	75±6	74±13	64±19	52±24
	SiMoCr	4,26	78±4	79±9	68±16	53±20
%Graphite chunky	SSFDI	4,35	2±4	1±1	7±21	30±32
	SiCr	4,04	1±1	1±1	3±10	29±29
	SiMo	4,08	1±2	4±10	11±21	33±35
	SiMoCr	4,26	1±1	1±1	3±10	29±29
Diamètre équivalent (μm)	SSFDI	4,35	12±2	15±8	17±3	14±5
	SiCr	4,04	11±1	16±1	19±2	16±4
	SiMo	4,08	13±2	15±2	17±3	15±5
	SiMoCr	4,26	12±3	17±2	20±3	14±5

Tableau A.6.3 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite pour les fontes BSi dans les différents Y-blocks.*

	FGS (HSi)	%Si	I	II	III	IV
Densité (nodules/mm2)	SSFDI	4.62	556±136	434±91	265±65	141±55
	SiCr	4.79	632±185	434±120	269±164	173±78
	SiMo	4.80	566±134	444±201	202±85	138±70
	SiMoCr	4.83	619±155	312±116	175±49	120±57
	SiMoCrNi	5.00	430±115	411±100	253±117	208±89
Nodularité	SSFDI	4.62	78±7	76±9	73±11	31±16
	SiCr	4.79	79±2	68±17	57±23	46±25
	SiMo	4.80	79±6	73±15	60±21	44±20
	SiMoCr	4.83	76±6	63±15	50±17	41±23
	SiMoCrNi	5.00	76±8	69±17	46±24	41±21
%Graphite chunky	SSFDI	4.62	0	1±1	4±12	42±28
	SiCr	4.79	1±1	9±20	35±32	47±32
	SiMo	4.80	1±1	9±19	23±27	44±31
	SiMoCr	4.83	2±1	19±26	41±26	57±27
	SiMoCrNi	5.00	0	19±26	45±33	51±31
Diamètre équivalent (μm)	SSFDI	4.62	13±1	15±1	18±2	11±3
	SiCr	4.79	11±1	15±3	16±3	14±5
	SiMo	4.80	12±2	13±2	17±3	13±5
	SiMoCr	4.83	11±1	15±2	16±3	14±5
	SiMoCrNi	5.00	14±2	15±3	14±4	13±4

Tableau A.6.4 – *Synthèse des résultats des analyses statistiques des caractéristiques du graphite pour les fontes HSi dans les différents Y-blocks. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés par comparaison.*

A.6.3 Températures eutectoïdes

Fonte GS	%Si	Coefficient de dilatation (10-6 °C-1)	TG (°C)	T^c_{start} (°C)	T^c_{end} (°C)	T^r_{start} (°C)	T^r_{end} (°C)
SSFDI BSi – I		——-*					
SSFDI BSi - IV	4.35	15,4±0,7	742±8	886±4	897±0	876±1	836±
SSFDI BSi		15,4±0,7	742±8	886±4	897±0	876±1	836±1
SiCr BSi – I		15,6	725	862	893	——-**	
SiCr BSi - IV	4.04	15,2±0,1	724±6	865±1	891±1	862±6	819±0
SiCr BSi		15,3±0,3	724±4	864±2	891±2	862±6	819±0
SiMo BSi - I		15,7	754	867	895	877	836
SiMo BSi - IV	4.08	14,6±0.4	719±1	873±0	895±2	867±0	829±2
SiMo BSi		15,0±0,7	730±21	871±3	895±2	870±6	831±5
SiMoCr BSi – I		15,7	712	858	885	860	817
SiMoCr BSi - IV	4.26	16,1±0,1	720±1	862±3	887±2	861±8	814±1
SiMoCr BSi		15,9±0,3	717±4	861±3	886±2	861±6	815±2
SSFDI HSi - I		15,3	736	885	911	905	859
SSFDI HSi - IV	4.62	15,3±0.6	746±21	899±1	910±1	897±2	855±1
SSFDI HSi		15,3±0,5	743±16	894±8	910±1	899±5	856±3
SiCr HSi – I		16,4	——***	883	932	906	843
SiCr HSi - IV	4.79	15,5±0,1	719±10	885±1	917±6	899±2	843±0
SiCr HSi		15,7±0,6	719±10	884±2	922±10	901±5	843±0
SiMo HSi - I		16,0	721	897	909	914	863
SiMo HSi - IV	4.80	15,6±0.8	718±1	902±1	909±2	898	858±0
SiMo HSi		15,8±0,6	719±2	900±3	909±2	906±11	860±3
SiMoCr HSi – I		16,0	703	881	910	903	843
SiMoCr HSi - IV	4.83	15,9±0,5	710±3	880±2	907±3	901±8	837±1
SiMoCr HSi		15,9±0,4	708±5	880±2	908±3	901±6	839±4
SiMoCrNi	5.00	14.9± 0.3	716±29	878±3	898±2	885±4	833±3

Tableau A.6.5 – *Coefficient de dilatation et températures caractéristiques TG, T^c_{start}, T^c_{end}, T^r_{end}, T^r_{start} des différentes fontes GS étudiées. (* et ** : mesures de déplacement inexistante, *** : pas de graphitisation observée).*

A.6.4 Propriétés mécaniques

NUANCE	Symbole Fig. 5.10	Y-block	Rp0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A%	K (J)	Dureté (HB)
SSFDI BSi (%Si=4.35%)	□	Q – II	509	635	18	51	227
		Q – IV	500±2	604±7	6±1	16±7	221±9
SiCr BSi (%Si=4.04%)	■	T – II	542	710	14	17	235
		T – IV	518±4	617±12	2±1	8±1	225±3
SiMo BSi (%Si=4.08%)	□	S - II	510	652	11	31	215
		S- IV	491±1	561±8	2±1	2±1	208±3
SiMoCr BSi (%Si=4.26%)	■	R – II	535	699	10	14	236
		R – IV	518±3	579±26	3±1	7±1	226±2
SSFDI HSi (%Si=4.62%)	○	O – II	557	703	15	25	244
		O – IV	543±2	660±11	4±1	10±7	233±5
SiCr HSi (%Si=4.79%)	●	U – II	599	716	2	10	259
		U – IV	583±6	633±43	1±1	4±7	248±1
SiMo HSi (%Si=4.80%)	○	P – II	578	700	4	7	239
		P – IV	565±1	616±35	1±1	5±2	244±2
SiMoCr HSi (%Si=4.86%)	●	V – II	611	708	1	6	261
		V – IV	585±6	596±22	0.5±0.3	4±1	259±2
SiMoCrNi HSi (%Si=5.0±0.1%)	●	Réf-II	621±4	701±9	0.9±0.4	1	266±7
		Réf-IV	604±4 (2RE)	616±17	0.5±0.4	1.8±0.4	262±2

Tableau A.6.6 – *Propriétés mécaniques obtenues pour les tailles II et IV des différentes fontes. Les résultats de la fonte de référence SiMoCrNi ont été ajoutés pour comparaison.*

A.7 Cartographies de temps de solidification et vitesse de refroidissement en fin de solidification simulés dans les plans de coupe contenant les axes des éprouvettes de traction prélevées dans les Y-blocks de tailles I et III

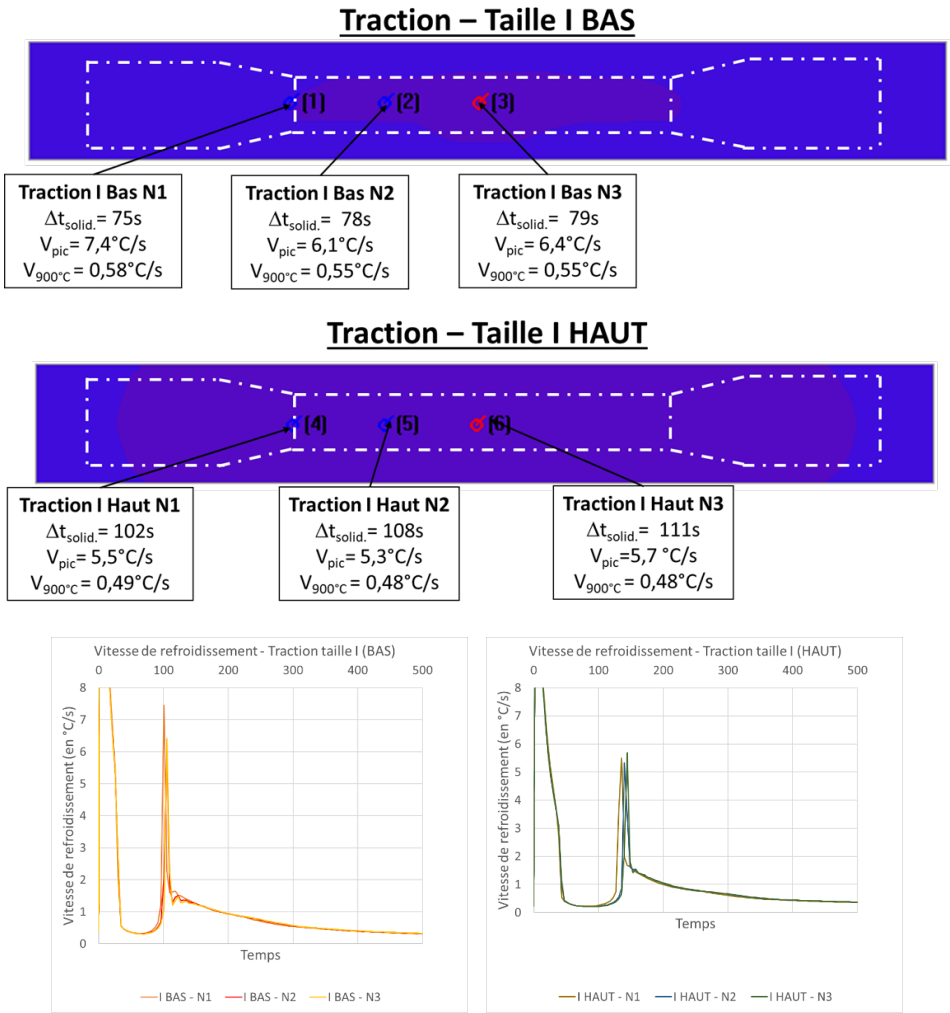


Figure A.7.1 – *Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois points situés N1, N2 et N3 sur l'axe de l'éprouvette de traction prélevée dans le bas des Y-blocks de taille I.*

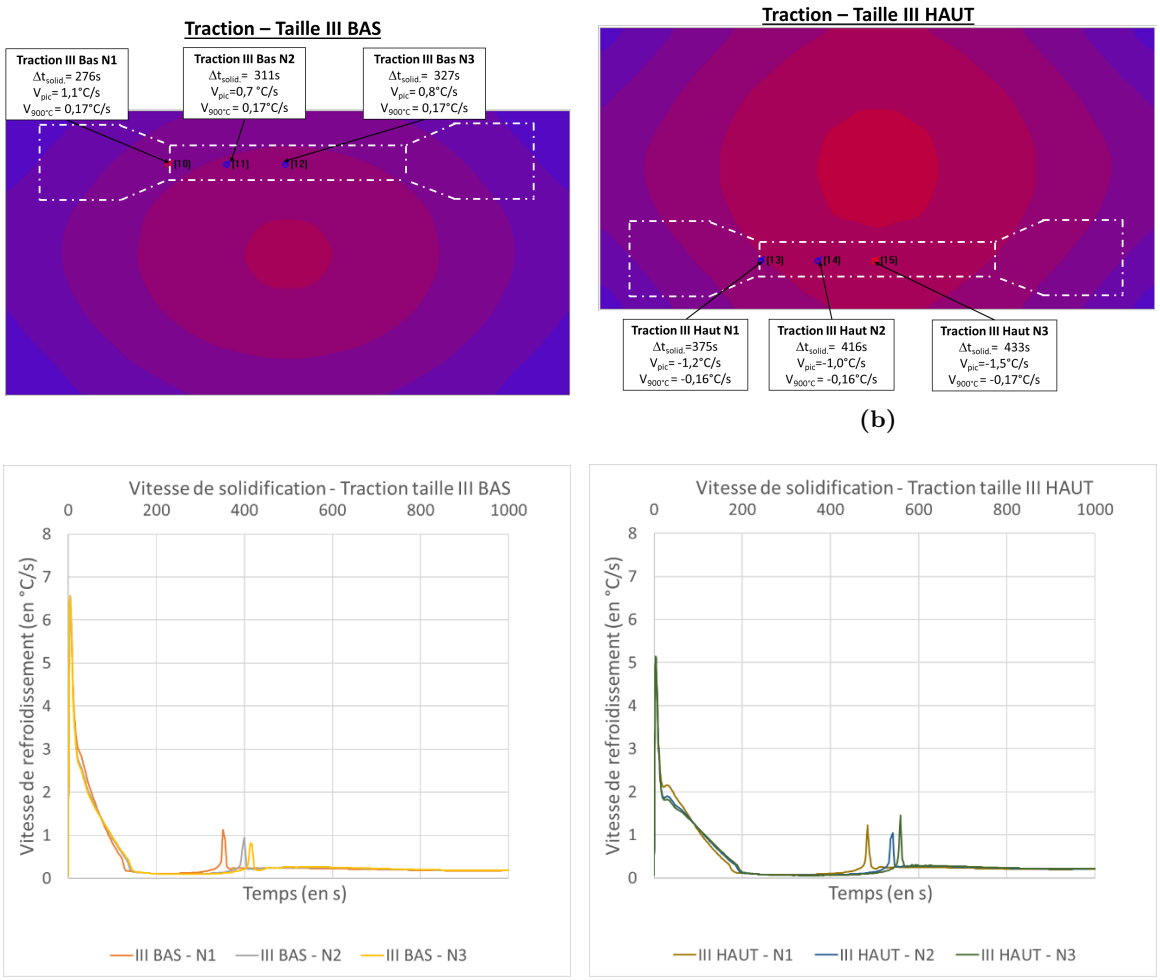


Figure A.7.2 – *Cartographie des temps de solidification simulés et évolution des vitesses de refroidissement instantanées locales simulées pour trois points situés N1, N2 et N3 sur l'axe de l'éprouvette de traction prélevée dans le bas des Y-blocks de taille III.*

RÉFÉRENCES

[AFNOR, 2011] AFNOR. *Fontes Ferritiques à Graphite Sphéroïdal Faiblement Alliées Pour Applications à Haute Température*. Standard NF EN 16124 :2011, Association Française de Normalisation, 2011.

[AFNOR, 2017] AFNOR. *Fontes à graphite sphéroïdal — Caractérisation de la forme du graphite par analyse d'images*. Standard NF A04-197 :2017, Association Française de Normalisation, 2017.

[AFNOR, 2018] AFNOR. *Fonderie — Fontes à Graphite Sphéroïdal*. Standard NF EN 1563 :2018, Association Française de Normalisation, 2018.

[Alagarsamy, 1992] A. Alagarsamy. *Ductile Iron Handbook*. American Foundrymen's Society, 1992, ISBN 978-0-87433-124-0.

[Alhussein et al., 2014] A. Alhussein, M. Risbet, A. Bastien, J. Chobaut, D. Balloy et J. Favergeon. *Influence of Silicon and Addition Elements on the Mechanical Behavior of Ferritic Ductile Cast Iron*. Materials Science and Engineering A, vol. 605, pages 222–228, 2014, ISSN 09215093.

[ASTM, 2016] ASTM. *Standard test method for determining nodularity And nodule count In ductile iron using image analysis*. Standard ASTM E 2567A :2016, American Society for Testing and materials, 2016.

[ASTM, 2017] ASTM. *Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings*. Standard ASTM A247-17 :2017, American Society for Testing and materials, 2017.

[Azaïs et Bardet, 2012] J.-M. Azaïs et J.-M. Bardet. *Le Modèle Linéaire Par l'exemple : Régression, Analyse de La Variance et Plans d'expérience Illustrés Avec R et SAS Ed. 2*. Dunod, 2012, ISBN 978-2-10-058268-6.

[Beauvais, 2011] P. Beauvais. *Les sables à prise chimique. Tome 1*. ETIF, Éd. techniques des industries de la fonderie, 2011, ISBN 978-2-7119-0250-7.

[Björkegren, 1981] L. E. Björkegren. *Föroreningsämnen i Gjutjärn*. Gjuterinytt, , no. 445, 1981.

[Björkegren et al., 1996] L. E. Björkegren, K. Hamberg et B. Johannesson. *Mechanical Properties and Machinability of Si-Solution-Hardened Ferritic Ductile Iron*. AFS Trans, vol. 104, pages 139–145, 1996.

[Black et al., 2002] B. Black, G. Burger, R. Logan, R. Perrin et R. Gundlach. *Microstructure and Dimensional Stability in Si-Mo Ductile Irons for Elevated Temperature Applications*. SAE Technical Paper 2002-01-2115, SAE International, 2002.

[Boeri, 1989] R. E. Boeri. *The solidification of ductile cast iron*. Ph.D. thesis, The University of British Columbia, 1989.

[Borsato et al., 2018] T. Borsato, P. Ferro, F. Berto et C. Carollo. *Effect of Solidification Time on Microstructural, Mechanical and Fatigue Properties of Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron*. Metals, vol. 9, no. 1, page 24, 2018, ISSN 2075-4701.

[Boudot et al., 1997] A. Boudot, V. Gerval, D. Oquab, J. Lacaze et H. Santos. *The Role of Manganese and Copper in the Eutectoid Transformation of Spheroidal Graphite Cast Iron*. Metall and Mat Trans A, vol. 28, no. 10, pages 2015–2025, 1997, ISSN 1073-5623, 1543-1940.

[Buschow, 2001] K. H. J. Buschow. *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. Elsevier, 2001, ISBN 978-0-08-043152-9.

[Castro Roman, 1991] M. d. J. Castro Roman. *Étude expérimentale et modélisation de la solidification des pièces coulées en fonte à graphite sphéroïdal : Influence de La Vitesse de Refroidissement et de l'inoculation*. Ph.D. thesis, Institut National de Polytechnique de Lorraine, 1991.

[Caumont et Ivanaj, 2017] D. Caumont et S. Ivanaj. *Analyse Des Données*. Dunod, 2017, ISBN 978-2-10-075851-7.

[Chavez, 2011] A. D. l. G. Chavez. *Diseño y construcción de un dilatómetro de alta velocidad para el estudio de transformaciones de fase en materiales*. Ph.D. thesis, Universidad autónoma de Nuevo León, 2011.

[Cho et al., 2007] G. S. Cho, K. H. Choe, K. W. Lee et A. Ikenaga. *Effects of Alloying Elements on the Microstructures and Mechanical Properties of Heavy Section Ductile Cast Iron*. J. Mater. Sci. Technol., page 5, 2007.

[de la Torre et al., 2014] U. de la Torre, A. Loizaga, J. Lacaze et J. Sertucha. *As Cast High Silicon Ductile Irons with Optimised Mechanical Properties and Remarkable Fatigue Properties*. Materials Science and Technology, Maney Publishing, vol. 30, no. 12, pages 1425–1431, 2014, ISSN 0267-0836.

[de la Torre et al., 2016] U. de la Torre, J. Lacaze et J. Sertucha. *Chunky Graphite Formation in Ductile Cast Irons : Effect of Silicon, Carbon and Rare Earths*. International Journal of Materials Research, vol. 107, no. 11, pages 1041–1050, 2016, ISSN 1862-5282, 2195-8556.

[Delprete et Sesana, 2014] C. Delprete et R. Sesana. *Experimental Characterization of a Si–Mo–Cr Ductile Cast Iron*. Materials & Design, vol. 57, pages 528–537, 2014, ISSN 02613069.

[Durand-Charre, 2012] M. Durand-Charre. *La microstructure des aciers et des fontes : genèse et interprétation*. EDP Sciences, 2012, ISBN 978-2-7598-0735-2.

[Elliott, 1988] R. Elliott. *Cast Iron Technology*. Butterworths, 1988, ISBN 978-0-408-01512-7.

[Escobar et al., 2014] A. Escobar, D. Celentano, M. Cruchaga, J. Lacaze, B. Schulz, P. Dardati et A. Parada. *Experimental and Numerical Analysis of Effect of Cooling Rate on Thermal–Microstructural Response of Spheroidal Graphite Cast Iron Solidification*. International Journal of Cast Metals Research, vol. 27, no. 3, pages 176–186, 2014, ISSN 1364-0461, 1743-1336.

[Forrest, 1982] R. Forrest. *The progress and industrial acceptance of the covered ladle for ductile iron production.* The British Foundrymen, 1982.

[Forrest et H, 1980] R. Forrest et W. H. *Improved ladle treatment of ductile iron by means of the Tundish cover.* AFS Transactions, vol. 84, 1980.

[Franzen et al., 2020] D. Franzen, P. Weiß, B. Pustal et A. Bührig-Polaczek. *Modification of Silicon Microsegregation in Solid Solution Strengthened Ductile Iron by Alloying with Aluminum.* IGF project 18554 N, FVG research association of the foundry industry, 2020.

[Fras et al., 2005] E. Fras, M. Górny et H. F. López. *Eutectic Transformation in Ductile Cast Iron - Part 1 - Theoretical Background.* Metallurgy and Foundry Engineering, vol. 31, no. 2, 2005.

[Freulon et al., 2016] A. Freulon, P. de Parseval, C. Josse, J. Bourdie et J. Lacaze. *Study of the Eutectoid Transformation in Nodular Cast Irons in Relation to Solidification Microsegregation.* Metall and Mat Trans A, vol. 47, no. 11, pages 5362–5371, 2016, ISSN 1073-5623, 1543-1940.

[Friess et al., 2020] J. Friess, U. Sonntag, I. Steller et A. Bührig-Polaczek. *From Individual Graphite Assignment to an Improved Digital Image Analysis of Ductile Iron.* IGF project 19363 N, FVG research association of the foundry industry, 2020.

[Gagné, 2004] M. Gagné. *The Sorelmetal Book of Ductile Iron.* Rio Tinto Iron & Titanium Inc., 2004.

[Gao et al., 2013] Y. Gao, Z. Lv, S. Sun, M. Qu, Z. Shi, R. Zhang et W. Fu. *First Principles Study on Surface Structure and Stability of Alloyed Cementite Doped with Cr.* Materials Letters, vol. 100, pages 170–172, 2013, ISSN 0167577X.

[Gerval et Lacaze, 2000] V. Gerval et J. Lacaze. *Critical Temperature Range in Spheroidal Graphite Cast Irons.* ISIJ International, vol. 40, no. 4, pages 386–392, 2000, ISSN 0915-1559.

[Gibert et Mainprice, 2009] B. Gibert et D. Mainprice. *Effect of Crystal Preferred Orientations on the Thermal Diffusivity of Quartz Polycrystalline Aggregates at High Temperature.* Tectonophysics, vol. 465, no. 1-4, pages 150–163, 2009, ISSN 00401951.

[Glavas et al., 2016] Z. Glavas, A. Strkalj et A. Stojakovic. *The Properties of Silicon Alloyed Ferritic Ductile Irons.* Metalurgija, vol. 55, pages 293–296, 2016.

[González-Martínez et al., 2018a] R. González-Martínez, U. de la Torre, A. Ebel, J. Lacaze et J. Sertucha. *Effects of High Silicon Contents on Graphite Morphology and Room Temperature Mechanical Properties of As-Cast Ferritic Ductile Cast Irons. Part II – Mechanical Properties.* Materials Science and Engineering A, vol. 712, pages 803–811, 2018a, ISSN 09215093.

[González-Martínez et al., 2018b] R. González-Martínez, U. de la Torre, J. Lacaze et J. Sertucha. *Effects of High Silicon Contents on Graphite Morphology and Room Temperature Mechanical Properties of As-Cast Ferritic Ductile Cast Irons. Part I – Microstructure.* Materials Science and Engineering A, vol. 712, pages 794–802, 2018b, ISSN 09215093.

[Grenier et Labrecque, 2011] S. Grenier et C. Labrecque. *Effects of Various Parameters on the Nodules Distribution in Heavy Section Castings.* Tech. rep., Rio Tinto, 2011.

[Gumienny, 2010] G. Gumienny. *Chromium and Copper Influence on the Nodular Cast Iron with Carbides Microstructure*. Archives of Foundry Engineering, vol. 10, no. 4, page 8, 2010.

[Górny et Tyrała, 2013] M. Górny et E. Tyrała. *Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Thin-Walled Ductile Iron Castings*. J. of Materi Eng and Perform, vol. 22, no. 1, pages 300–305, 2013, ISSN 1059-9495, 1544-1024.

[Hartung, 2017] C. Hartung. *Challenges When Inoculating SSF*. page 6, 2017.

[Hartung et al., 2016] C. Hartung, L. M. Åberg, D. White et J. Lacaze. *Is It All Chunky Graphite That You See or Could It Be Something Else ?* page 2, 2016.

[Hernandez-Avila et al., 2015] J. Hernandez-Avila, E. Salinas-Rodriguez, E. Cerecedo-Saenz, I. Rivera-Landero, E. Cardoso-Legorreta, J. Flores-Badillo et M. I. Reyes-Valderrama. *The effect of molybdenum on the microstructure of nodular iron*. European Scientific Journal, vol. 11, no. 36, 2015, ISSN 1857-7881.

[Hervas, 2013] I. Hervas. *Influence de la température, du trajet de chargement et rôle des interfaces nodules / matrice*. Ph.D. thesis, Université de Caen Basse-Normande, 2013.

[ISO Central Secretary, 2011] ISO Central Secretary. *Microstructure des fontes — Partie 2 : Classification du graphite par analyse d'image*. Standard ISO/TR 945-2 :2011, International Organization for Standardization, 2011.

[ISO Central Secretary, 2017] ISO Central Secretary. *Matériaux métalliques — Essai de flexion par choc sur éprouvette Charpy — Partie 1 : Méthode d'essai*. Standard ISO 148-1 :2017, International Organization for Standardization, 2017.

[ISO Central Secretary, 2018] ISO Central Secretary. *Microstructure des fontes — Partie 1 : Classification du graphite par analyse visuelle*. Standard ISO 945-1 :2018, International Organization for Standardization, 2018.

[ISO Central Secretary, 2019] ISO Central Secretary. *Microstructure des fontes — Partie 4 : Méthode d'essai pour l'évaluation de la nodularité des fontes à graphite sphéroïdal*. Standard ISO 945-4 :2019, International Organization for Standardization, 2019.

[Kasvayee et al., 2017] K. A. Kasvayee, A. E. W. Jarfors, J. Bergström, Tekniska Högskolan et Högskolan i Jönköping. *On the Deformation Behavior and Cracking of Ductile Iron ; Effect of Microstructure*. Ph.D. thesis, Jönköping University, 2017.

[Kasvayee et al., 2018] K. A. Kasvayee, M. Ciavatta, E. Ghassemali, I. L. Svensson et A. E. Jarfors. *Effect of Boron and Cross-Section Thickness on Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Iron*. Materials Science Forum, vol. 925, pages 249–256, 2018, ISSN 1662-9752.

[Kumruoglu et Özer, 2008] L. Kumruoglu et A. Özer. *Investigation of Critical Liquid Fraction Factor in Nodular Iron Castings by Computer Simulation*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 197, no. 1-3, pages 182–188, 2008, ISSN 09240136.

[Labrecque et Gagné, 1998] C. Labrecque et M. Gagné. *Review Ductile Iron : Fifty Years of Continuous Development*. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 37, no. 5, pages 343–378, 1998, ISSN 0008-4433.

[Lacaze, 1996] J. Lacaze. *Formation des structures dans les fontesferrito-perlitiques à graphite sphéroïdal :approches expérimentales, modélisationet simulations numériques*. Rev. Met. Paris, vol. 93, no. 5, pages 641–656, 1996, ISSN 0035-1563, 1156-3141.

[Lacaze, 2017] J. Lacaze. *Discussion on "Stable Eutectoid Transformation in Nodular Cast Iron : Modeling and Validation"**. Metall and Mat Trans A, vol. 48, no. 10, pages 5146–5148, 2017, ISSN 1073-5623, 1543-1940.

[Lacaze et Sertucha, 2016] J. Lacaze et J. Sertucha. *Effect of Cu, Mn and Sn on Pearlite Growth Kinetics in as-Cast Ductile Irons*. International Journal of Cast Metals Research, vol. 29, no. 1-2, pages 74–78, 2016, ISSN 1364-0461, 1743-1336.

[Lacaze et al., 2012] J. Lacaze, P. Larrañaga, I. Asenjo, R. Suárez et J. Sertucha. *Influence of 1 Wt-% Addition of Ni on Structural and Mechanical Properties of Ferritic Ductile Irons*. Materials Science and Technology, vol. 28, no. 5, pages 603–608, 2012, ISSN 0267-0836, 1743-2847.

[Lacaze et al., 2016] J. Lacaze, J. Sertucha et L. M. Åberg. *Microstructure of As-Cast Ferritic-Pearlitic Nodular Cast Irons*. ISIJ International, vol. 56, no. 9, pages 1606–1615, 2016, ISSN 0915-1559, 1347-5460.

[Lacaze et al., 2018] J. Lacaze, Y. Thébault, A. Freulon et W. L. Guesser. *Effect of Cooling Rate on the Eutectoid Transformation in Compacted Graphite Cast Iron*. MSF, vol. 925, pages 12–19, 2018, ISSN 1662-9752.

[Lacaze et al., 2020] J. Lacaze, J. Sertucha et M. J. Castro-Román. *From Atom Scale to Casting : A Contemporary Monograph on Cast Irons Microstructure*. 2020.

[Lerner, 2002] Y. Lerner. *Magnesium Treatment in Ductile Iron Production*. Foundry management and technology, pages 24–31, 2002.

[Lesoult et al., 1997] G. Lesoult, M. Castro et J. Lacaze. *Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons : I. Physical Modelling*. Acta mater., vol. 46, no. 3, pages 983–995, 1997.

[Linares et al., 1997] E. Linares, V. Gerval et J. Lacaze. *On the Characteristic Temperatures of the Eutectoid Reaction in Cast Irons*. Scripta Materialia, vol. 38, no. 2, pages 279–285, 1997, ISSN 13596462.

[Lévêque et Murry, 2015] R. Lévêque et G. Murry. *Aide-Mémoire Métallurgie : Métaux et Alliages, Comportements Mécaniques, Traitements Thermiques Ed. 3*. Dunod, 2015, ISBN 978-2-10-070663-1.

[Magnusson Åberg et al., 2015] L. Magnusson Åberg, J. Lacaze et C. Hartung. *10 Th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron*,

[Mathé, 2016] A. Mathé. *L'essentiel Des Statistiques Inférentielles Ed. 1*. Gualino, 2016, ISBN 978-2-297-06548-1.

[Matsushita et al., 2015] T. Matsushita, E. Ghassemali, A. Saro, L. Elmquist et A. Jarfors. *On Thermal Expansion and Density of CGI and SGI Cast Irons*. Metals, vol. 5, no. 2, pages 1000–1019, 2015, ISSN 2075-4701.

[Mennuni, 2017] X. Mennuni. *Graphite Chunky : quelques clefs et solutions*. page 4, 2017.

[Mihalic Pokopec et al., 2018] I. Mihalic Pokopec, P. Mrvar et B. Bauer. *Influence of Chunky Graphite on Latent Heat*. Mater. Technol., vol. 52, no. 1, pages 59–65, 2018, ISSN 15802949, 15803414.

[MINITAB, 2020] MINITAB. *Méthodes et formules pour les comparaisons multiples dans la fonction ANOVA à un facteur contrôlé*. 2020.

[Nakayama et al., 2016] H. Nakayama, B.-R. Zhao, N. Furusato et S. Yamada. *Influence of Amount of Chunky Graphite on the Mechanical Properties of Spheroidal Graphite Cast Iron*. page 2, 2016.

[Nili-Ahmadabadi et Mosallaiee-Pour, 2004] M. Nili-Ahmadabadi et M. Mosallaiee-Pour. *Homogenization of Ductile Iron Using Partial Melting Aided by Modeling*. Materials Science and Engineering A, vol. 373, no. 1-2, pages 309–314, 2004, ISSN 09215093.

[Nilsson et al., 2006] K.-F. Nilsson, D. Blagoeva et P. Moretto. *An Experimental and Numerical Analysis to Correlate Variation in Ductility to Defects and Microstructure in Ductile Cast Iron Components*. Engineering Fracture Mechanics, vol. 73, no. 9, pages 1133–1157, 2006, ISSN 00137944.

[NOVACAST®, 2020] NOVACAST®. *NOVA Flow & Solid, User Manual-Tutorial*. 2020.

[Ohnuma et al., 2012] I. Ohnuma, S. Abe, S. Shimenouchi, T. Omori, R. Kainuma et K. Ishida. *Experimental and Thermodynamic Studies of the Fe–Si Binary System*. ISIJ Int., vol. 52, no. 4, pages 540–548, 2012, ISSN 0915-1559, 1347-5460.

[Olofsson et Andersson, 2012] P. Olofsson et M. Andersson. *Probability, Statistics, and Stochastic Processes Ed. 2*. John Wiley & Sons, 2012, ISBN 978-0-470-88974-9.

[Ouyang et al., 2019] G. Ouyang, X. Chen, Y. Liang, C. Macziewski et J. Cui. *Review of Fe-6.5 Wt%Si High Silicon Steel—A Promising Soft Magnetic Material for Sub-kHz Application*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 481, pages 234–250, 2019, ISSN 03048853.

[Owhadi et al., 1997] A. Owhadi, J. Hedjazi, P. Davami, M. Fazli et J. M. Shabestari. *Microsegregation of Manganese and Silicon in High Manganese Ductile Iron*. Materials Science and Technology, vol. 13, no. 10, pages 813–817, 1997, ISSN 0267-0836.

[Pan et al., 2010] E. N. Pan, C. C. Fan et H. Y. Chang. *High Temperature Thermal Fatigue Property of Thin-Section Ductile Cast Iron*. AFS Transaction, pages 265–270, 2010.

[Parent-Simonin et Margerie, 2001] S. Parent-Simonin et J.-C. Margerie. *Traitements thermiques des fontes*. Techniques de l'Ingénieur, 2001.

[Partanen, 2016] O. Partanen. *Optimization of Solid Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron Production by Thermal Analysis and Solidification Simulation*. Master's thesis, Tampere University of Technology, 2016.

[Pedersen et al., 2006] K. M. Pedersen, J. H. Hattel et N. Tiedje. *Numerical Modelling of Thin-Walled Hypereutectic Ductile Cast Iron Parts*. Acta Materialia, vol. 54, no. 19, pages 5103–5114, 2006, ISSN 13596454.

[Przeliorz et Piątkowski, 2011] R. Przeliorz et J. Piątkowski. *Investigation of Phase Transformations in Ductile Cast Iron of Differential Scanning Calorimetry*. IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng., vol. 22, page 012,019, 2011, ISSN 1757-899X.

[Quintero, 1983] O. H. Quintero. *Determinación del Rango Crítico de Temperaturas en Fundiciones Comerciales Mediante Dílatometría"*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. 3, 1983.

[Rehder, 1965] J. Rehder. *AFS Trans. 73 (473-487)*. 1965.

[Riebisch et al., 2018a] M. Riebisch, B. Pustal et A. Bührig-Polaczek. *Accumulative Impact of Alloying Elements on the Microstructure of Solid Solution Strengthened Ductile Iron*. IGF project 18555 N, AIF Association for foundry technology, 2018a.

[Riebisch et al., 2018b] M. Riebisch, B. Pustal et A. Bührig-Polaczek. *Influence of Carbide Promoting Elements on the Microstructure of High Silicon Ductile Iron*. IGF project 18555 N, FVG Research association of the foundry industry, 2018b.

[Riebisch et al., 2020] M. Riebisch, B. Pustal et A. Bührig-Polaczek. *Influence of Carbide-Promoting Elements on the Microstructure of High-Silicon Ductile Iron*. Inter Metalcast, vol. 14, pages 1152–1161, 2020, ISSN 1939-5981, 2163-3193.

[Rinnan et al., 2009] Rinnan, F. van den Berg et S. B. Engelsen. *Review of the Most Common Pre-Processing Techniques for near-Infrared Spectra*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 28, no. 10, pages 1201–1222, 2009, ISSN 01659936.

[Roedter et Gagné, 2003] H. Roedter et M. Gagné. *Ductile Iron for Heavy Section Wind Mill Castings : A European Experience*. In *Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron*, 2003.

[Rutan, 1989] S. C. Rutan. *Fast On-Line Digital Filtering*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 6, no. 3, pages 191–201, 1989, ISSN 01697439.

[Salazar F. et al., 1999] R. Salazar F., M. Herrera-Trejo, M. Castro, J. Méndez N., J. Torres T. et M. Méndez N. *Effect of Nodule Count and Cooling Rate on As-Cast Matrix of a Cu-Mo Spheroidal Graphite*. Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 8, no. 3, pages 325–329, 1999, ISSN 00000000, 10599495.

[Schissler et al., 1993] J.-M. Schissler, F. Gross et J.-P. Chobaut. *Etude Du Phénomène de Gonflement Des Fontes G.S. Ferritiques Par Cycles Thermiques de Type $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$*. Hommes et fonderie, pages 33–42, 1993.

[Sertucha et al., 2010] J. Sertucha, P. Larrañaga, J. Lacaze et M. Insausti. *Experimental investigation on the effect of copper upon eutectoid transformation of as cast and austenitized spheroidal graphite cast iron*. International Journal of Metalcasting, 2010.

[Shingala et Rajyaguru, 2015] M. C. Shingala et D. A. Rajyaguru. *Comparison of Post Hoc Tests for Unequal Variance*. International Journal of New Technologies in Science and Engineering, vol. 2, no. 5, 2015, ISSN 2349-0780.

[Shirani et Härkegård, 2011] M. Shirani et G. Härkegård. *Large Scale Axial Fatigue Testing of Ductile Cast Iron for Heavy Section Wind Turbine Components*. Engineering Failure Analysis, vol. 6, no. 18, pages 1496–1510, 2011, ISSN 1350-6307.

[Stan et al., 2018a] S. Stan, M. Chisamera, I. Riposan, E. Stefan, L. Neacsu, A. M. Cojocaru et I. Stan. *Integrated System of Thermal/Dimensional Analysis for Quality Control of Gray and Ductile Iron Castings Solidification*. Inter Metalcast, vol. 13, no. 3, pages 653–665, 2018a, ISSN 1939-5981, 2163-3193.

[Stan et al., 2018b] S. Stan, I. Riposan, M. Chisamera et M. Barstow. *Solidification Pattern of Silicon Alloyed Ductile Cast Irons*. In *AFS Proceedings of the 122nd Metalcasting Congress*, 2018b.

[Stefanescu et al., 2016] D. M. Stefanescu, R. Huff, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente et R. Suarez. *On the Crystallization of Compacted and Chunky Graphite from Liquid Multicomponent Iron-Carbon-Silicon-Based Melts*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 47, no. 8, pages 4012–4023, 2016, ISSN 1073-5623, 1543-1940.

[Stets et al., 2014] W. Stets, H. Löblich, G. Gassner et P. Schumacher. *Solution Strengthened Ferritic Ductile Cast Iron Properties, Production and Application*. Inter Metalcast, vol. 8, no. 2, pages 35–40, 2014, ISSN 2163-3193.

[Tadesse et Fredriksson, 2018] A. Tadesse et H. Fredriksson. *On the Solidification and Structure Formation during Casting of Large Inserts in Ferritic Nodular Cast Iron*. Metall and Materi Trans B, vol. 49, no. 3, pages 1223–1235, 2018, ISSN 1543-1916.

[Thielemann, 1970] T. Thielemann. *Giessereitechnik*. No. 16, 1970.

[Tinsley et Brown, 2000] H. Tinsley et S. Brown. *Handbook of Applied Multivariate Statistics and Mathematical Modeling*. Elsevier Science, 2000, ISBN 978-0-12-691360-6.

[Totten et al., 2003] G. E. Totten, L. Xie et K. Funatani. *Handbook of Mechanical Alloy Design*. CRC Press, 2003, ISBN 978-0-203-91330-7.

[Van Eeghem et al., 1977] J. Van Eeghem, G. Devos, J. Plessers et O. Curé. *L'application de l'analyse thermique en fonderie de fonte. Progrès et développements récents.* Hommes et Fonderie, , no. Mars, 1977.

[Velichko, 2008] A. Velichko. *Quantitative 3D Characterization of Graphite Morphologies in Cast Iron using FIB Microstructure Tomography*. Ph.D. thesis, Universität des Saarlandes, 2008.

[Velichko et Mücklich, 2006] A. Velichko et F. Mücklich. *Bildanalytische Formanalyse Und Klassifizierung Der Irregulären Graphitmorphologie in Gusseisen*. Prakt. Metallogr., vol. 43, no. 4, pages 192–207, 2006, ISSN 0032-678X, 2195-8599.

[Wade et Ueda, 1980] N. Wade et Y. Ueda. *Continuous Heating Transformation of Spheroidal Graphite Cast Iron*. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, vol. 20, no. 12, pages 857–861, 1980.

[Wang et Li, 2020] G.-h. Wang et Y.-x. Li. *Thermal Conductivity of Cast Iron -A Review*. China Foundry, vol. 17, no. 2, pages 85–95, 2020, ISSN 1672-6421, 2365-9459.

[Wang, 2018] S. Wang. *Formation des microstructures dans la fonte à graphite spheroïdal aux premiers instants de la solidification*. Ph.D. thesis, Université de Lorraine, 2018.

[Weiß et al., 2018] P. Weiß, A. Tekavčič et A. Bührig-Polaczek. *Mechanistic Approach to New Design Concepts for High Silicon Ductile Iron*. Materials Science and Engineering A, vol. 713, pages 67–74, 2018, ISSN 09215093.

[Wittig et Frommeyer, 2008] J. Wittig et G. Frommeyer. *Deformation and Fracture Behavior of Rapidly Solidified and Annealed Iron-Silicon Alloys*. Metall and Mat Trans A, vol. 39, no. 2, pages 252–265, 2008, ISSN 1073-5623, 1543-1940.

[Youssef et al., 2018] M. Youssef, A. Nofal et A. Hussein. *Influence of Cooling Rate on Nature and Morphology of Intercellular Precipitates in Si-Mo Ductile Irons*. MSF, vol. 925, pages 231–238, 2018, ISSN 1662-9752.

[Yu et al., 2018] H. Yu, K. Ming, H. Wu, Y. Yu et X. Bi. *Ordering Suppression and Excellent Ductility in Soft-Magnetic Fe-6.5 Wt%Si Sheet by Hf Addition*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 766, pages 186–193, 2018, ISSN 09258388.

[Yu et al., 2001] J. Yu, J.-S. Shin, J. Bae, Z. Lee, T. Lee, H. Lee et E. Lavernia. *The Effect of Heat Treatments and Si Contents on B2 Ordering Reaction in High-Silicon Steels*. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, vol. 307, pages 29–34, 2001.

[Zeytin et al., 2009] H. K. Zeytin, C. Kubilay, H. Aydin, A. A. Ebrinc et B. Aydemir. *Effect of Microstructure on Exhaust Manifold Cracks Produced From SiMo Ductile Iron*. Journal of Iron and Steel Research, International, vol. 16, no. 3, pages 32–36, 2009, ISSN 1006706X.

[Zheng et al., 2010] H. Zheng, Y. Sun, N. Zhang et X. Tian. *An Evaluation Model for the Nodule Count of Graphite Particles in Ductile Iron Castings*. ISIJ Int., vol. 50, no. 12, pages 1981–1984, 2010, ISSN 0915-1559, 1347-5460.

Étude de l'influence des éléments d'addition Si, Mo, Cr et des vitesses de refroidissement sur les microstructures et les propriétés mécaniques de fontes GS à haute teneur en silicium

Les fontes GS étudiées dans cette thèse sont des fontes à matrice ferritique renforcée SSFDI, SiMo, SiCr, SiMoCr et SiMoCrNi. Ces fontes spéciales sont caractérisées par une haute teneur en silicium (%Si>4wt%) et des caractéristiques mécaniques améliorées en comparaison avec les fontes GS analogues à plus basse teneur en silicium. L'influence des éléments d'addition silicium, molybdène et chrome et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques (traction, résilience et dureté) de ces fontes GS spéciales à haute teneur en silicium ont ainsi été évaluées. L'ajout de chrome et/ou de molybdène dans la fonte GS entraine la formation de perlite et de carbures diminuant le pourcentage de matrice ferritique ; la perlite se formant autour des carbures qui précipitent aux joints de cellules. Le chrome est l'élément chimique qui produit l'effet le plus significatif sur la formation de perlite et le molybdène celui qui produit l'effet le plus significatif sur la formation de carbures. Les analyses statistiques des résultats expérimentaux montrent que pour toutes ces fontes GS à haute teneur en silicium : 1) les proportions moyennes des constituants principaux (ferrite, perlite et graphite) évoluent avec la composition chimique mais peu avec la vitesse de refroidissement contrairement aux dimensions des cellules et aux caractéristiques du graphite, 2) quand la vitesse de refroidissement diminue et le temps de solidification augmente, la taille des cellules eutectiques et le pourcentage de graphite chunky augmentent, la densité de nodules et la nodularité diminuent, 3) quand la taille des cellules augmente, la perlite et les carbures sont distribués de manière fortement hétérogène, 4) le pourcentage de graphite chunky se forme pour des vitesses de refroidissement d'autant plus grandes et des temps de solidification d'autant plus courts que la teneur en silicium de la fonte est élevée, 5) toutes les propriétés mécaniques se dégradent quand la vitesse de refroidissement diminue. L'augmentation des teneurs en silicium et chrome s'accompagne d'une augmentation des indicateurs de résistance mécanique couplée également à une baisse de la ductilité et de la résilience. L'augmentation de la teneur en molybdène n'induit qu'une baisse sensible de l'allongement à rupture et de la résilience même si ces tendances sont plus difficiles à mettre en évidence statistiquement. Des simulations optimisées en intégrant des mesures expérimentales ont permis de faire le lien entre les paramètres d'élaboration que sont la vitesse de refroidissement et le temps de solidification, la microstructure et les propriétés mécaniques. Que la fonte contienne ou non de la perlite et des carbures et/ou du graphite chunky ou non, la limite d'élasticité augmente linéairement avec la densité de nodules. De même, l'allongement à la rupture augmente avec la densité de nodules qui augmente avec la vitesse de refroidissement.

Mots-clefs : Fontes GS, éléments d'alliage, vitesse de refroidissement, microstructure, propriétés mécaniques, simulation

Study of the influence of Si, Mo, Cr additive elements and cooling rates on the microstructures and mechanical properties of high silicon content GS cast iron.

The SG cast irons studied in this thesis are SSFDI, SiMo, SiCr, SiMoCr and SiMoCrNi reinforced ferritic matrix irons. These special cast irons are characterised by a high silicon content (%Si>4wt%) and improved mechanical properties compared to similar SG cast irons with lower silicon content. The influence of silicon, molybdenum and chromium additions and the cooling rate on the microstructure and mechanical properties (tensile strength, impact strength and hardness) of these special high silicon SG cast irons were evaluated. The addition of chromium and/or molybdenum to the SG cast iron results in the formation of pearlite and carbides, reducing the percentage of ferritic matrix ; the pearlite forms around the carbides which precipitate at the cell joints. Chromium has the most significant effect on pearlite formation and molybdenum has the most significant effect on carbide formation. Statistical analyses of the experimental results show that for all these high silicon content SG cast irons : 1) the average proportions of the main constituents (ferrite, pearlite and graphite) evolve with the chemical composition but little with the cooling rate unlike the cell sizes and the graphite characteristics, 2) when the cooling rate decreases and the solidification time increases, the eutectic cell size and the percentage of chunky graphite increase, the nodule density and the nodularity decrease, 3) as the cell size increases, pearlite and carbides are distributed in a highly heterogeneous manner, 4) the higher the silicon content of the cast iron, the higher the percentage of chunky graphite is formed at higher cooling rates and shorter solidification times, 5) all mechanical properties degrade as the cooling rate decreases. The increase in silicon and chromium content is accompanied by an increase in mechanical strength indicators, coupled with a decrease in ductility and impact strength. The increase in molybdenum content only leads to a significant decrease in elongation at break and impact strength, although these trends are more difficult to demonstrate statistically. Optimised simulations incorporating experimental measurements have made it possible to establish the link between the processing parameters of cooling rate and solidification time, microstructure and mechanical properties. Whether the cast iron contains pearlite and carbides and/or chunky graphite or not, the yield strength increases linearly with the nodule density. Similarly, the elongation at break increases with the nodule density, which increases with the cooling rate.

Key-words : Ductile cast iron, alloying elements, cooling rate, microstructure, mechanical properties, simulation