



HAL
open science

L'analyse thermique des fontes au silicium éclairée par le diagramme de phases Fe-C-Si - Applications et limites de l'analyse thermique

Olivier Dezellus, Jacques Lacaze

► To cite this version:

Olivier Dezellus, Jacques Lacaze. L'analyse thermique des fontes au silicium éclairée par le diagramme de phases Fe-C-Si - Applications et limites de l'analyse thermique: Applications et limites de l'analyse thermique. La revue Forge et Fonderie, 2023. hal-04101243

HAL Id: hal-04101243

<https://hal.science/hal-04101243>

Submitted on 19 May 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.



Olivier DEZELLUS
LMI-UMR CNRS 5615
Université Claude
Bernard Lyon



Jacques LACAZE
CIRIMAT - Université
de Toulouse

L'analyse thermique des fontes au silicium éclairée par le diagramme de phases Fe-C-Si.

Partie 2 - Applications et limites de l'analyse thermique

Introduction

L'analyse thermique est devenue un outil courant dans les fonderies où il est destiné au contrôle de la préparation du métal liquide avant la coulée en moules. Cet article en deux parties veut démontrer que la confrontation de résultats d'analyse thermique avec le diagramme de phases d'équilibre du système permet de mieux apprécier les possibilités et limites de la technique quand appliquée aux fontes au silicium.

Dans la première partie (publiée dans le numéro 32 de la revue Forge et Fonderie de Décembre 2022), la solidification des fontes a été présentée en relation avec le diagramme de phases. Une description détaillée et quantitative des diagrammes de phases stable et métastable a été proposée en annexe de cette première partie.

Dans cette seconde partie, l'emploi industriel de l'analyse thermique pour le contrôle de la mise à composition des fontes est tout d'abord présenté, avec notamment la notion de carbone équivalent et le recours au diagramme de phases métastable pour l'évaluation du silicium. Pour comprendre les limites et les difficultés de l'interprétation d'une courbe d'analyse thermique, on s'intéressera ensuite au mécanisme détaillé de la solidification en intégrant les surfusions de germination et de croissance des différentes microstructures. On verra en particulier que l'analyse des courbes de refroidissement des alliages quasi-eutectiques (hypo- ou hyper-eutectiques) peut être une tâche difficile et des idées récentes qui font l'objet de travaux en cours seront présentées.

I. L'analyse thermique appliquée au contrôle de la composition

1.1 Nomenclature

L'analyse des courbes de refroidissement, ou analyse thermique (AT), est d'abord basée sur l'évaluation de quelques températures caractéristiques. Malheureusement, non seulement le nom donné à ces températures, mais aussi la manière de les estimer, varient considérablement dans la littérature avec l'utilisation des dérivées temporelles première et seconde, voire supérieures. Il est donc important de détailler la procédure utilisée lors de la communication de résultats d'analyse thermique. La Fig. 1 illustre le cas d'un alliage hypoeutectique qui commence à se solidifier avec apparition d'austénite à une température dénommée T_{LA} (ou T_{AL}). Dans la plupart des cas, il n'y a pas de recalescence et l'arrêt se traduit sur la courbe dT/dt par un maximum local qui est utilisé pour estimer T_{LA} (flèche noire descendante).

Cependant, la température réelle de début de formation de l'austénite correspond au moment où le signal thermique commence à s'écarter de la courbe de refroidissement du liquide, pour une température supérieure à celle du maximum local sur la courbe dérivée. De plus, ce maximum de dT/dt n'apparaît pas toujours et peut être remplacé par un faible changement de pente dont le début peut se situer quelque part dans la zone grisée sur la figure. Ces deux considérations conduisent finalement à une sous estimation de la T_{LA} d'une valeur maximale de 5°C environ.

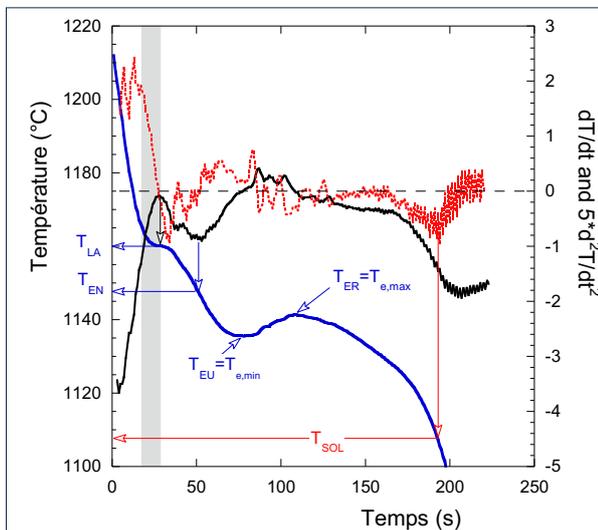


Figure 1. Exemple d'une courbe de refroidissement $T(t)$ avec la définition des températures caractéristiques. Les dérivées temporelles première (courbe noire) et seconde (courbe rouge) ont également été tracées après lissage avec une moyenne mobile de 5 points pour dT/dt et 10 points pour d^2T/dt^2 .

Entre le liquidus et le plateau eutectique, la courbe de refroidissement présente nécessairement un changement de courbure correspondant à un minimum sur la courbe dT/dt (voir la flèche bleue descendante). La température correspondante est parfois rapportée comme la température d'initiation de l'eutectique, T_{EN} , ce qui signifie que la croissance des entités eutectiques est supposée commencer même si elles ne sont pas assez nombreuses (ou si le sous-refroidissement n'est pas assez élevé) pour que la réaction eutectique en masse se produise et que le plateau associé apparaisse.

Cette définition de T_{EN} conduit à une ambiguïté si l'alliage est légèrement hypereutectique. La courbe de refroidissement présentera la même forme et l'arrêt noté T_{LA} sur la figure correspond à la formation d'austénite alors que du graphite est supposé avoir commencé à précipiter. Cet arrêt devrait donc être nommé T_{EN} d'après le paragraphe précédent puisque associé à l'eutectique. Des résultats récents suggèrent de ne pas le faire, c'est-à-dire de garder la désignation T_{LA} pour un arrêt tel que celui visible à la Fig. 1 même si l'alliage est hypereutectique [1]. En fait, ce choix permet aussi de distinguer les cas où deux arrêts successifs et similaires sont enregistrés comme illustré à la Fig. 2-a. Alors que le premier arrêt doit correspondre à la formation d'austénite, et donc être noté $T_{LA'}$, le second arrêt est considéré comme lié au début d'une réaction eutectique et pourrait être noté T_{EN} . Cet arrêt intermédiaire s'est produit parce qu'un nombre insuffisant d'entités eutectiques se développaient à cette température T_{EN} et un refroidissement supplémentaire s'est avéré nécessaire avant que le plateau eutectique n'apparaisse.

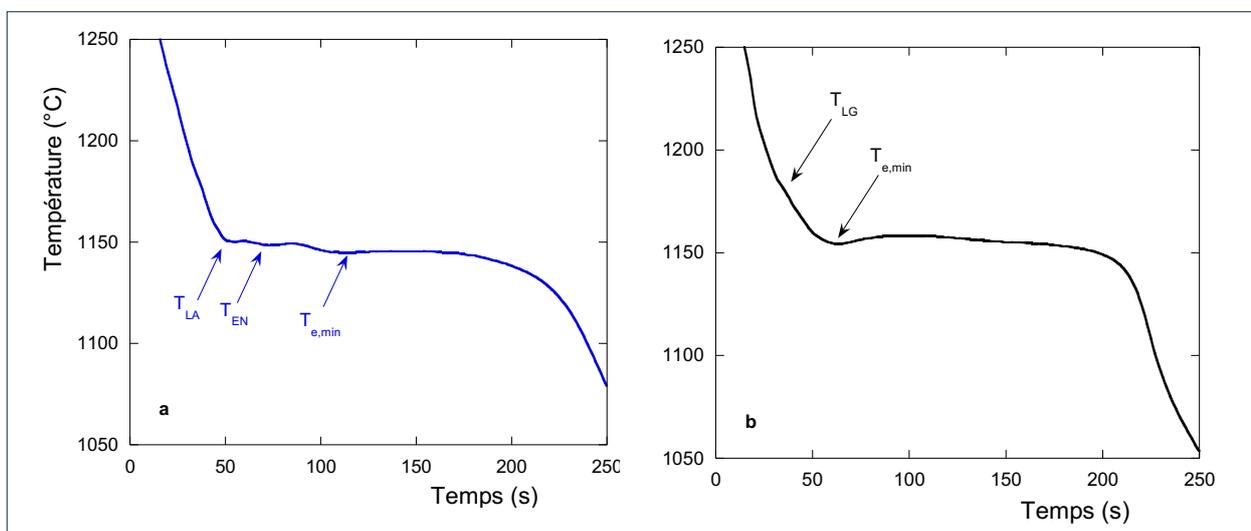


Figure 2. Exemple d'un enregistrement d'AT montrant deux arrêts pré-eutectiques similaires (a) et un changement de pente associé à la précipitation de graphite (b) [2].

Dans la plupart des cas, le plateau eutectique est simplement caractérisé en lisant directement sur les courbes la température minimale avant recalescence, $T_{e,min}$ (ou T_{EU}), et la température maximale après recalescence, $T_{e,max}$ (ou T_{ER}). Dans le cas où il n'y a pas de recalescence, ces deux températures se confondent en une seule température caractéristique à évaluer au maximum de la courbe dT/dt . Enfin, la température de fin de solidification, T_{SOL} , est estimée comme correspondant au minimum de la courbe dT/dt ou mieux de la dérivée seconde d^2T/dt^2 , voir la flèche rouge descendante sur la Fig. 1.

Dans les alliages fortement hypereutectiques, un arrêt correspondant à la précipitation du graphite et dénommé T_{LG} est parfois observé, qui apparaît comme un changement de pente ou parfois comme un court arrêt avec recalescence. Un exemple avec changement de pente est présenté à la Fig. 2-b.

1.2 Détermination de CEL (Carbone Equivalent Liquidus)

L'une des utilisations importantes de l'AT est l'évaluation du carbone équivalent du liquidus de l'austénite, noté CEL. Dans la première partie de l'article, il a été montré que la relation entre la température du liquidus de l'austénite et le CEL peut être écrite sous la forme suivante pour des teneurs en silicium inférieures à 3% en poids (cf Annexe de la partie 1 pour les calculs détaillés) :

$$T_L^Y = 1576,3 - 97,3 \cdot CEL \quad (1)$$

dans laquelle le CEL est donné par :

$$CEL = w_C + 0,236 \cdot w_{Si} \quad (2)$$

où w_i est la teneur en pourcent en poids de l'élément i .

Ainsi, pour une production qui assure une teneur en silicium quasi constante dans la fonte, l'évaluation du CEL par le T_{LA} est un moyen de contrôler la teneur en carbone, c'est-à-dire la position de l'alliage par rapport à la composition eutectique. La prise en compte d'autres éléments d'alliage, dont le phosphore qui est important pour les fontes lamellaires, est décrite dans l'annexe de la partie 1. Il y est aussi démontré que le CEL se distingue du carbone équivalent eutectique, CE, et la relation suivante s'applique en se limitant aux alliages ternaires Fe-C-Si :

$$CEL = CE - 0,044 \cdot w_{Si} \quad (3)$$

On a vu précédemment que l'arrêt associé à la formation de l'austénite n'est pas un simple changement de pente sur la courbe de refroidissement et que sa valeur peut être sous-estimée. Pour avoir une meilleure idée de la capacité de

l'AT pour l'estimation du CEL, il est donc intéressant d'examiner des séries de valeurs T_{LA} en fonction de la teneur en carbone, à silicium constant. Il existe quelques séries de ce type dans la littérature, dont les valeurs de Moore [3] pour deux niveaux de silicium, 1 et 3 % en poids. Ces résultats sont représentés sur la figure 3 en ne sélectionnant de ce travail que les données relatives à des alliages dont la teneur en phosphore est égale ou inférieure à 0,02 % en poids.

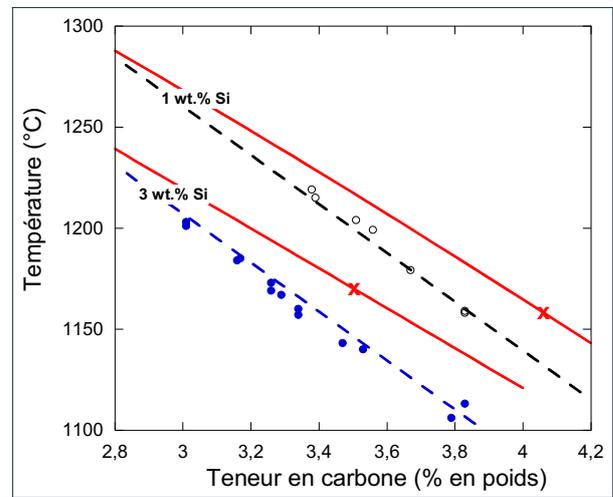


Figure 3. Valeurs de T_{LA} de Moore [3] pour des alliages avec 1 et 3 % en poids de Si, $P \leq 0,02$ % en poids. Les lignes pleines représentent le liquidus calculé de l'austénite à l'équilibre [4] et les croix montrent la localisation du point eutectique stable pour chaque teneur en silicium. Les lignes en traits courts sont les lignes de meilleur ajustement estimées par Moore, Eq. (5).

Dans la figure, les résultats sont comparés au liquidus de l'austénite selon le diagramme d'équilibre de phases calculé avec la banque thermodynamique TCFE-8 [4]. On voit que les valeurs expérimentales du liquidus de l'austénite sont significativement plus basses que les valeurs d'équilibre. Cependant, les résultats montrent une évolution raisonnablement linéaire avec la teneur en carbone ce qui suggère qu'ils pourraient être décrits en utilisant une relation que l'on écrit :

$$T_{LA} = T_{LA}^0 + m_C^{y,exp} \cdot w_C + m_{Si}^{y,exp} \cdot w_{Si} \\ = T_{LA}^0 + m_C^{y,exp} \cdot \left(w_C + \frac{m_{Si}^{y,exp}}{m_C^{y,exp}} \cdot w_{Si} \right) \quad (4)$$

dans laquelle T_{LA}^0 est une constante, et $m_C^{y,exp}$ et $m_{Si}^{y,exp}$ sont les pentes expérimentales de T_{LA} relatives au carbone et au silicium, respectivement. Le terme entre parenthèses est le CEL expérimental (CEL_{exp}). Moore a évalué ces paramètres pour obtenir le meilleur ajustement et écrit :

$$T_{LA} = 1650 - 121 \cdot (w_C + 0,22 \cdot w_{Si}) \quad (5)$$

La relation (5) est représentée par les lignes en traits courts de la figure 3. Plusieurs expressions similaires de T_{LA} ont été proposées dans la littérature sur la base de séries d'enregistrements d'AT pour différents teneurs en carbone et en silicium (jusqu'à 3 % en poids). La plupart d'entre elles montrent une dépendance de la composition exprimée par $CEL_{exp} = (w_c + 0,25.w_{Si})$. Le coefficient placé devant la fraction massique en Si diffère légèrement de la valeur théorique obtenue à partir du diagramme de phases (0,236 – cf equation (2) et Annexe partie 1). Comme prévisible et déjà souligné par Heine [5], il peut être vérifié que toutes les courbes expérimentales se situent en dessous du liquidus d'équilibre de l'austénite, ce qui signifie que l'austénite apparaît et/ou se développe avec une certaine surfusion. Par ailleurs, Heine [5] a analysé les différences entre expressions de T_{LA} comme étant liées au traitement de la fonte, à savoir un effet de la teneur en oxygène de la fonte et de la surchauffe. Cette analyse a été acceptée par d'autres auteurs, comme Stefanescu [6], et montre qu'une fonte désoxydée conduit à une valeur de T_{LA} supérieure à celle d'une fonte de base, tandis qu'une fonte qui a été surchauffée avant d'être coulée présente une valeur de T_{LA} inférieure. Stefanescu [6] suggère que l'augmentation du T_{LA} avec la diminution de la teneur en oxygène est associée à une diminution de l'activité du carbone, ce qui équivaut à une diminution de la teneur en carbone de la fonte et donc effectivement une augmentation de la température de liquidus de l'austénite. De même, il a été proposé que l'effet de la surchauffe soit de diminuer le potentiel de germination de l'austénite, ce qui a des conséquences loin d'être anodines ainsi que discuté ci-dessous.

En effet, il a été noté précédemment que l'arrêt T_{LA} associé à la formation de l'austénite ne présente généralement pas de recalescence. La proposition ci-dessus concernant l'effet de la surchauffe implique donc que le traitement de la fonte affecte la germination de l'austénite à la surface du creuset d'AT. De plus, une part de la dispersion des valeurs de T_{LA} pourrait provenir du fait que le sous-refroidissement de l'austénite dépend du creuset utilisé car une vitesse de refroidissement accrue conduit à un sous-refroidissement accru [7]. En d'autres termes, une compréhension complète de l'arrêt T_{LA} nécessiterait

une approche qui tienne compte de la germination de l'austénite sur les parois du creuset et de sa croissance depuis la surface jusqu'à la jonction du thermocouple au centre du creuset où l'accident thermique est enregistré. Il semble qu'une telle approche n'ait pas encore été réalisée, mais nous verrons plus loin les conséquences importantes sur la lecture des enregistrements d'AT que permet la prise en compte de la surfusion de croissance de l'austénite.

En pratique, on peut espérer que les conditions de germination et de croissance de l'austénite soient suffisamment reproductibles au sein d'une fonderie utilisant toujours la même procédure pour la préparation de la fonte et l'analyse thermique. Ainsi, chaque fonderie pourrait faire des essais spécifiques afin de déterminer les constantes à insérer dans l'équation (4) et ainsi calibrer sa procédure de détermination du CEL_{exp} par AT.

1.3 Eutectique métastable et teneur en silicium

Le principe de base de l'utilisation de l'AT pour évaluer les teneurs en carbone et en silicium des fontes remontent aux années 1960 et a été présenté dans les travaux de Moore [3] et Heine [8]. La possibilité réelle de le faire est illustrée par la figure 4-a qui représente la section isoplèthe Fe-C à 2,0 % en poids de Si du diagramme de phases Fe-C-Si. Cette figure montre les eutectiques stable et métastable à l'intersection du liquidus de l'austénite avec, respectivement, le liquidus du graphite et celui de la cémentite (Fe_3C). En utilisant 0,005-0,01 % en poids de Bi [8] ou à peu près la même quantité de Te, la croissance du graphite est fortement limitée, ce qui supprime la solidification eutectique dans le système stable au profit du système métastable.

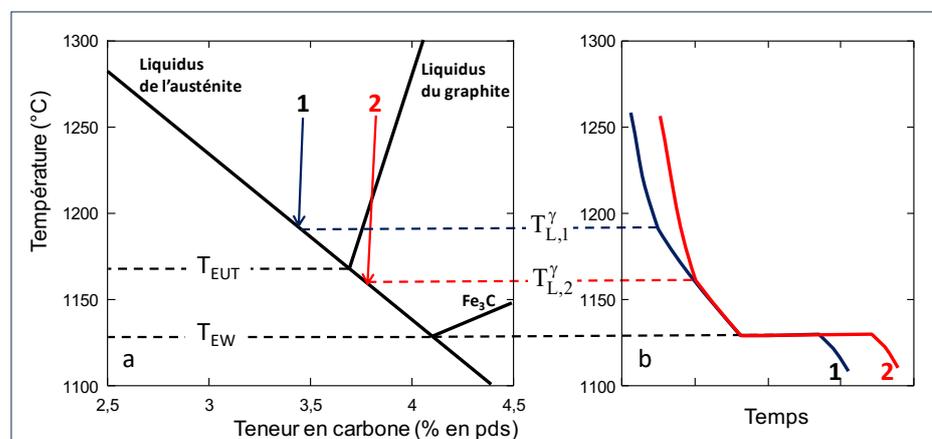


Figure 4. (a) section isoplèthe Fe-C à 2 % en poids de Si du diagramme de phases Fe-C-Si montrant à la fois l'eutectique stable à T_{EUT} et l'eutectique métastable à T_{EW} . (b) Enregistrements thermiques correspondant à la solidification «à l'équilibre» des alliages repérés #1 et #2 dans (a).

Dans ce système métastable, la solidification « à l'équilibre » se déroule en deux étapes : i) précipitation de l'austénite primaire à partir des températures indiquées comme $T_{L,1}^Y$ et $T_{L,2}^Y$ pour les alliages #1 et #2, respectivement ; ii) achèvement de la solidification avec la réaction eutectique austénite-cémentite à la même température T_{EW} pour les deux alliages. Les enregistrements d'AT « d'équilibre » correspondants sont schématisés à la Fig. 4-b où le début de la précipitation de l'austénite est marqué par un changement de pente tandis que l'eutectique métastable correspond au plateau à T_{EW} .

Dans le système ternaire Fe-C-Si, les réactions eutectiques stable et métastable sont monovariantes. On peut donc établir une relation entre la température de l'eutectique et la teneur en silicium, telle que l'équation (4) de la partie 1 pour le système stable, même si sa linéarité peut n'être valable que pour des teneurs limitées en silicium. Il en est de même pour le système métastable ainsi que décrit en annexe de la partie 1. Par ailleurs, la croissance de l'eutectique métastable se fait, comme pour tout eutectique, avec une certaine surfusion estimée à 7-8°C pour les mesures faites par AT. On notera T_{EW}^{cup} la température de l'eutectique métastable mesurée par AT et pour laquelle Heine [5] a proposé l'expression suivante (°C) :

$$T_{EW}^{cup} = 1140,8 - 12,6 \cdot w_{Si} \quad (6)$$

Dans cette équation, la valeur de 1140,8°C correspond à l'eutectique binaire et est donc inférieure de 7,2°C à la valeur admise de 1148°C [9]. Par ailleurs, cette expression a été établie pour des teneurs en silicium au maximum de 3% en poids. Au-delà, des résultats récents montrent une inflexion notable de la température eutectique, et un eutectique invariant à trois phases apparaît à 4,5% en poids de silicium [10]. Pour les teneurs inférieures à 4,5% Si, il est proposé l'expression suivante dans l'annexe de la partie 1 :

$$T_{EW}^{cup} = 1139,6 - 7,16 \cdot w_{Si} - 1,94 \cdot w_{Si}^2 \quad (7)$$

Ayant évalué la température T_{EW}^{cup} pour une fonte donnée, la teneur en silicium peut être obtenue à partir de l'une des équations (6) ou (7) :

$$w_{Si} = \frac{1140,8 - T_{EW}^{cup}}{12,6} \quad \text{pour } w_{Si} < 3 \text{ wt.}\% \quad (6')$$

$$w_{Si} = 0,718 \cdot \sqrt{1146,21 - T_{EW}^{cup}} - 1,845 \quad \text{pour } w_{Si} < 4,5 \text{ wt.}\% \quad (7')$$

Tout comme pour l'estimation de T_{LA} , le choix de la méthode pour estimer la température caractéristique de l'eutectique métastable n'est pas toujours clairement décrit dans la littérature. Il est souvent admis que le plateau ne présente pas de recalescence et est parfaitement plat. Cependant, toutes les courbes que nous avons pu analyser qui présentent un plateau permettent de mettre en évidence un minimum et un maximum. Pour des raisons exposées par ailleurs [10], nous conseillons d'employer la température minimum, $T_{e,min}$, et de considérer que la recalescence doit être inférieure à 5°C pour que l'enregistrement soit valable. De plus, nombre d'enregistrements destinés à étudier la solidification dans le système métastable présentent un arrêt thermique à température décroissante et non pas un plateau, et il est conseillé de les exclure si la pente est importante. Enfin, avec les vitesses de refroidissement courantes en AT, il semble impossible d'assurer une solidification métastable des fontes eutectiques et hypereutectiques à plus de 3,8% en poids de silicium, même en utilisant des creusets au tellure [11].

Par ailleurs, l'équation (6') permet de prévoir une incertitude de $\pm 0,2\%$ Si pour une variabilité de seulement $\pm 2^\circ\text{C}$ de $T_{e,min}$. En d'autres termes, l'évaluation de la teneur en silicium par AT n'est satisfaisante que dans des conditions bien spéciales. Il semble donc vain de vouloir estimer la teneur en carbone en insérant la teneur estimée en silicium dans l'équation du CEL (équation 2).

2. Solidification « réelle » : les limites de l'analyse thermique

Si, comme on vient de le voir, les événements thermiques enregistrés lors d'une AT sont en lien avec le franchissement des lignes d'équilibre du diagramme de phases, d'autres aspects doivent être invoqués pour en produire une bonne interprétation. Il est tout d'abord nécessaire de prendre en considération le champ de température dans le creuset car la mesure de température est locale et fixe tandis que la solidification se produit sur une ligne de front qui se déplace au sein du creuset. Ensuite, si la thermodynamique de l'équilibre est indispensable, elle n'est pas suffisante pour comprendre la solidification et la cinétique doit être prise en compte au travers des surfusions associées à la germination et/ou à la croissance des phases solides.

2.1 Champ de température dans un creuset d'AT

Mampaey a réalisé des expériences de trempe à différents moments de la solidification de cylindres de 38 mm de diamètre, en étudiant des fontes à graphite lamellaire (LGI) et sphéroïdal (SGI) [12] puis à graphite compact (CGI) [13]. La Fig. 5-a illustre trois étapes successives de la solidification d'une LGI avec une coupe métallographique du cylindre sur laquelle le liquide trempé apparaît blanc. On peut voir qu'au fur et à mesure que le temps avance, une coque solide se développe depuis la surface extérieure, puis devient entièrement solide et s'épaissit vers le centre du cylindre. La micrographie de la Fig. 5-b montre cette coque solide à un temps de solidification intermédiaire, avec le liquide trempé sur le côté droit de l'image. La fraction solide au centre de la pièce est de 20-40% lorsque la coque devient entièrement solide en surface, la quantité exacte dépendant de la valeur de CE de l'alliage coulé.

Mampaey a rapporté que la zone pâteuse reste étendue pendant un temps beaucoup plus long dans le cas des SGI, ce qui signifie que la solidification complète de l'enveloppe extérieure se produit lorsque la fraction solide au centre a déjà atteint 50-80%, selon le CE et le niveau d'inoculation. Enfin, les CGI se comportent comme les SGI au début de la solidification du cylindre, et développent une zone pâteuse étendue, mais suivent l'évolution des LGI pendant la deuxième partie de leur solidification.

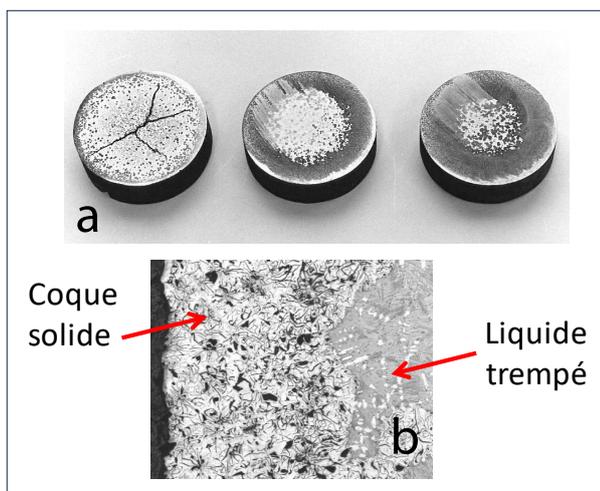


Figure 5. (a) Coupe métallographique d'un cylindre de 38 mm de diamètre trempé à différents moments pendant la solidification d'une LGI. (b) Micrographie de la coque externe entièrement solidifiée (avec l'aimable autorisation de F. Mampaey).

Il est clair qu'une différence de température doit exister entre la surface et le centre d'une pièce moulée. Quelques travaux ont tenté de tenir compte du champ thermique dans le cadre du développement de l'analyse thermique dite de Fourier applicable à une géométrie cylindrique simple [14, 15]. Cette analyse a été complétée par l'enregistrement de la température à deux endroits du cylindre, au centre et plus près de la surface, dont un exemple est reproduit en figure 6 [15]. Dans les deux études, les températures calculées en ces deux localisations diffèrent de 10°C à 20°C durant le refroidissement du liquide alors qu'expérimentalement des différences de température n'apparaissent que pendant la solidification. Il est tout aussi remarquable que les températures caractéristiques expérimentales, T_{LA} et $T_{e,min}$, soient très proches dans les deux localisations. Il y a donc homogénéisation thermique très rapide du liquide après la coulée, probablement du fait de mouvements convectifs, ce qui suggère que l'approche décrite par l'équation (5) de la partie 1 doit être satisfaisante. Cependant, la température à la surface est beaucoup plus faible et un gradient thermique s'établit entre le front de solidification et la surface qui permet l'évacuation de la chaleur latente de solidification.

Dans l'étude de Fras et coll. [14], la formation de l'austénite apparaît comme un simple changement de pente que les auteurs ont pu reproduire en utilisant un modèle de croissance de dendrites tenant compte de la germination et de la surfusion de croissance. Par contraste, la différence de forme des deux arrêts associés à l'austénite primaire en Fig. 6 est frappante, avec principalement un simple changement de pente à l'emplacement TL alors qu'un pseudo-plateau est apparu à l'emplacement TC. Dans une étude ultérieure, Dioszegi et Svensson [16] ont constaté que l'arrêt à TC présente parfois une faible recalescence qui pourrait indiquer que de nouveaux grains d'austénite ont germé dans le liquide au centre des cylindres, mais cela n'a jamais été le cas à l'emplacement TL. La ligne pointillée horizontale de la figure 6 montre le liquidus de l'austénite calculé à 1188,9°C en utilisant les données du tableau A.1 en annexe de la partie 1 pour la composition indiquée par les auteurs (3,45 C, 2,02 Si, 0,68 Mn, 0,114 Cr, 0,259 Cu, % en poids). Cela met en évidence le sous-refroidissement significatif de l'austénite dans les emplacements TL et TC. Ce sous-refroidissement est compris comme une surfusion de croissance des dendrites d'austénite au front de solidification qui est décrite ci-dessous.

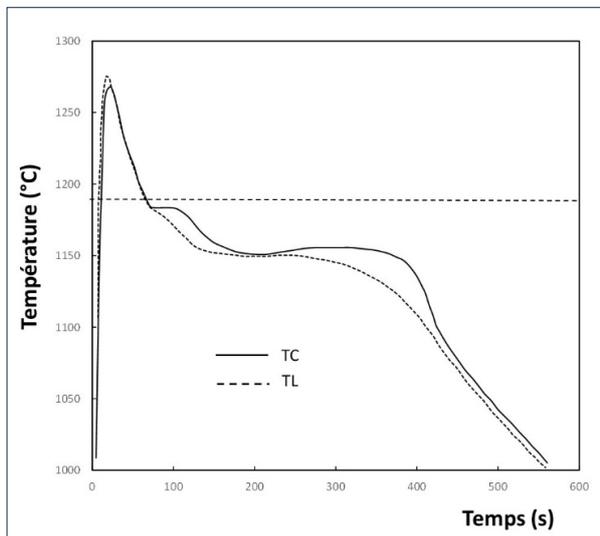


Figure 6. Comparaison des courbes de refroidissement enregistrées au centre (TC) et à mi-rayon (TL) d'un cylindre de 50 mm de diamètre coulé en sable (adapté de [15]).

2.2 Surfusions de croissance de l'austénite

Que l'austénite se développe sous forme de réseau dendritique à partir de la paroi du creuset d'AT ou par germination répétée de nouveaux grains dans le liquide, sa croissance est dictée par le mouvement du front de solidification vers l'intérieur du creuset. Les enregistrements d'AT tels que ceux des figures 1 et 2 montrent que le front de solidification de l'austénite atteint le centre du creuset où se trouve le thermocouple de mesure environ 50 secondes après coulée, ce qui correspond à une vitesse de croissance moyenne de 350 $\mu\text{m/s}$ pour un creuset classiquement utilisé en AT (cf. Fig. 3 de la partie 1). Pendant la croissance de l'austénite, il y a une redistribution des solutés entre l'austénite et le liquide, en particulier autour de la pointe des dendrites. Dans la direction de croissance des pointes de dendrites, cette redistribution crée un gradient de solutés qui augmente avec la vitesse de croissance car elle est contrôlée par la diffusion dans le liquide autour des pointes (W. Kurz décrivait cela comme une vague devant l'étrave d'un bateau). Ce changement de la composition du liquide aux extrémités des dendrites correspond à une surfusion de croissance, c'est-à-dire une différence de température entre le liquidus austénitique nominal de l'alliage et la température de croissance réelle des dendrites d'austénite, $T_L^\gamma - T_{LA}$ qui est associée à l'enrichissement en carbone du liquide autour de la pointe des dendrites si la ségrégation des autres éléments tel le silicium peut être considérée comme négligeable.

La description quantitative de cette surfusion a déjà été faite pour des alliages Fe-C-Si [17] et est ici illustrée dans le cas d'alliages Fe-C-Si avec 2,26 % en poids de Si et 2,7 à 3,7 % en poids de C correspondants aux travaux de Alagarsamy et coll. [18]. La figure 7-a montre le résultat de ces calculs sous forme de la surfusion des pointes en fonction de la vitesse de croissance (vitesse des isothermes). La ligne discontinue verticale indique la vitesse moyenne de déplacement des isothermes estimée ci-dessus et l'on voit ainsi que la surfusion prédite est de l'ordre de 10°C. De plus, ce sous-refroidissement est d'autant plus élevé que la teneur en carbone est élevée, bien que l'effet de 1% en poids de carbone ne soit que d'environ 2°C à 350 $\mu\text{m/s}$.

Ces prédictions sont comparées dans la Fig. 7-b aux mesures de T_{LA} par AT de Alagarsamy et coll. [18] qui avaient utilisé des creusets avec et sans tellure. Aucune différenciation pour représenter ces résultats n'a été faite selon le creuset employé car aucun effet du tellure sur T_{LA} n'a été observé par les auteurs. La ligne en pointillés représente le meilleur ajustement linéaire de ces résultats tandis que la ligne en tirets passe par les deux points (cercles vides) donnés par les calculs de la figure 7-a. On note un bon accord entre cette prédiction et les résultats expérimentaux sauf pour l'alliage quasi-eutectique à 3.7 % en poids de carbone qui présente un sous-refroidissement significativement plus élevé qu'attendu.

Constatant que la teneur en Si de 2,26 % en poids de la série d'alliages étudiés par Alagarsamy et coll. la situe entre les deux séries étudiées par Moore, une comparaison des figures 3 et 7-b s'impose. En prenant comme référence le liquidus calculé avec TCFE-8 pour chaque série, on voit que les résultats de Moore donnent un sous-refroidissement de l'austénite bien plus élevé qu'en Fig. 7. Il n'a pas été possible de déterminer si cela est dû à une différence de taille des creusets d'AT employés pour ces deux études ou à la façon dont le T_{LA} a été évalué. Cependant, il est très intéressant de noter que les résultats de la Fig. 3 montrent exactement les mêmes tendances que ceux de la Fig. 7-b, à savoir : 1) la surfusion de l'austénite augmente avec la teneur en carbone pour les alliages hypoeutectiques ; 2) la surfusion pour les alliages quasi eutectiques et hypereutectiques est significativement plus importante que la valeur associée à la croissance dendritique.

De fait, les résultats des Fig. 3 et 7-b montrent que la température associée au T_{LA} pour les alliages quasi-eutectiques, légèrement hypo-eutectiques ou hyper-eutectiques, est inférieure à la température eutectique d'équilibre du

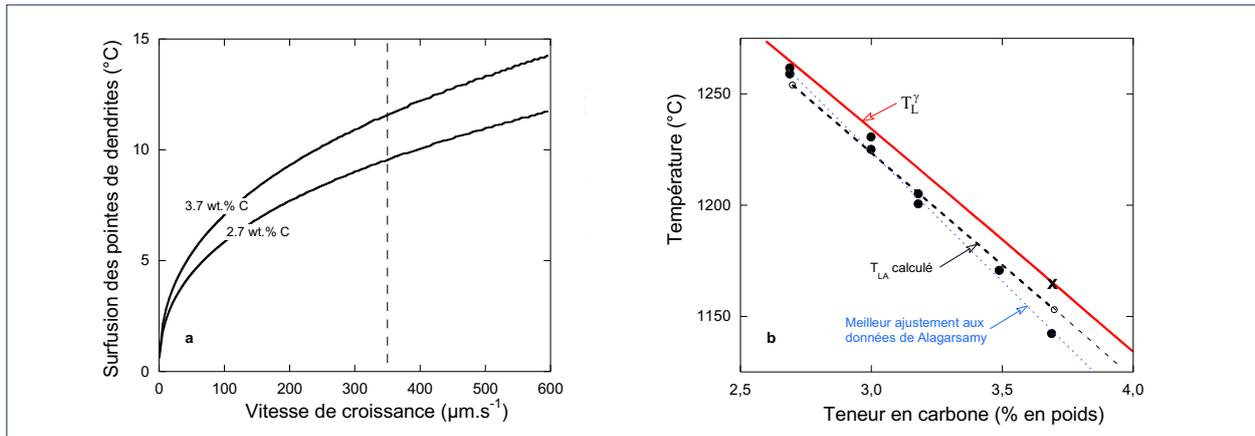


Figure 7. (a) Surfusions calculées des pointes de dendrites d'austénite pour des alliages Fe-C avec 2,7 et 3,7 % en poids de carbone. (b) Valeurs de T_{LA} d'Alagarsamy et coll. [18] pour des alliages contenant 2,26 % en poids de Si et 0,7 % en poids de Mn, avec une teneur en carbone comprise entre 2,7 et 3,7 % en poids. La ligne pleine montre le liquidus calculé avec TCFE-8 et la croix localise l'eutectique stable. La ligne en tirets relie les valeurs de T_{LA} calculées en considérant la surfusion des pointes de dendrites d'austénite pour 2,7 et 3,7 % en poids de carbone, et la ligne en pointillés est le meilleur ajustement linéaire des données expérimentales.

système stable. Alors que cela paraît normal pour les alliages hyper-eutectiques pour lesquels la difficile germination du graphite conduit à la formation de l'austénite sur son liquidus métastable (voir la figure 6 de la partie 1), cela résulte de la surfusion de croissance de l'austénite pour les alliages hypo-eutectiques. Ceci est schématisé sur la section isoplèthe Fe-C de la Fig. 8 où le cercle vide représente la teneur nominale en carbone d'un alliage légèrement hypo-eutectique. La flèche le long du liquidus de l'austénite illustre le déplacement de la teneur en carbone à la pointe des dendrites lors de leur croissance de la paroi vers le thermocouple au centre du creuset. Cette accumulation de carbone déplace la composition du liquide au-delà de la valeur de l'eutectique. La flèche horizontale pointe vers la température T_{LA} correspondante qui est donc inférieure à la température eutectique stable, T_{EUT} .

La figure 8 suggère ainsi que les valeurs de T_{LA} inférieures à T_{EUT} pourraient être associées à la croissance de l'eutectique stable et non pas seulement à celle de l'austénite. De fait, lors d'expériences avec des alliages quasi-eutectiques ou hypereutectiques non inoculés, il est fréquent d'observer une coque grise (d'eutectique graphitique) sur la partie externe des échantillons d'AT avec une structure blanche ou truitée au centre. Alagarsamy et coll. [18] ont ainsi rapporté que leur échantillon à 3,7 % en poids de carbone avait une large coque grise malgré le fait qu'il avait été coulé dans un creuset contenant du tellure. Ceci suggère que le front de solidification lors de la formation de cette coque était constitué d'un réseau de dendrites d'austénite et d'eutectique austénite/graphite progressant ensemble de la surface vers le centre du creuset. Comme la température

du liquide dans le creuset est rapidement homogénéisée (voir la figure 6), l'arrêt thermique T_{LA} enregistré au centre du creuset est à la même température ou à une température inférieure à celle du front de solidification de la coque.

Pendant la croissance de la coque, les pointes de dendrite peuvent avoir été légèrement en avance sur le front eutectique graphitique si leur température de pointe était légèrement plus élevée que celle de l'eutectique, mais elles peuvent tout aussi bien avoir été à la même température selon les conditions de croissance de l'eutectique graphitique. La zone grisée de la figure 8 montre la plage possible de la température de croissance de celui-ci. Si la température de croissance réelle de l'eutectique stable se situe dans la partie basse de cette zone, les dendrites d'austénite peuvent croître légèrement en avant et un arrêt T_{LA} peut être enregistré. Au contraire, si la température de croissance de l'eutectique est dans la partie supérieure de la zone grisée, les dendrites d'austénite seront englouties par le front eutectique ; dans ce second cas, c'est un arrêt eutectique qui sera détecté. Si le nombre d'entités eutectiques au niveau du front de solidification est faible, cet arrêt sera assimilé à un arrêt de type T_{LA} et un refroidissement supplémentaire pourra faire passer la fonte en dessous de la température eutectique métastable comme dans le cas des expériences d'Alagarsamy et coll. Au contraire, si la germination des entités eutectiques graphitiques est prolifique, l'enregistrement d'AT présentera un plateau eutectique sans arrêt primaire. La description ci-dessus explique ainsi pourquoi l'arrêt T_{LA} disparaît parfois dans les alliages quasi-eutectiques (hypo- ou hyper-eutectiques), comme l'ont souligné il y a longtemps Chaudhari et coll. [7, 19].

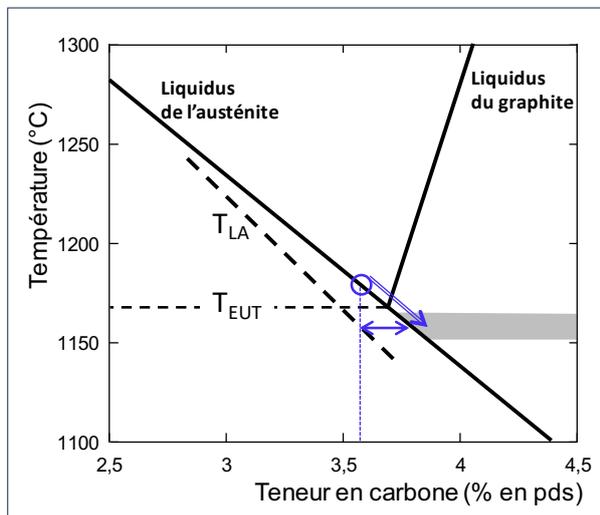


Figure 8. Coupe isoplèthe Fe-C à 2 % en poids de Si montrant le déplacement de la teneur en carbone dans le liquide aux extrémités des pointes de dendrites d'austénite (flèche double) et sa relation avec le sous-refroidissement de l'austénite (flèche horizontale). La teneur nominale en carbone de l'alliage considéré est représentée par le cercle vide et la zone grisée montre le domaine de températures possibles de croissance eutectique.

La figure 8 illustre une autre conséquence pratique du sous-refroidissement de l'austénite en considérant à nouveau l'alliage légèrement hypo-eutectique représenté par le disque vide. Dans le cas où l'alliage est convenablement inoculé, il n'y aura pas d'arrêt T_{LA} mais seulement un plateau eutectique enregistré par AT et l'alliage sera considéré comme eutectique. Le schéma de la Fig. 8 montre que cela conduit à une composition eutectique apparente inférieure à la composition eutectique stable réelle. En d'autres termes, il y a un déplacement de la composition eutectique apparente vers une teneur en carbone plus faible, ce qui pourrait expliquer pourquoi l'équivalent carbone de l'eutectique, CE, est le plus souvent fixé à 4,26 % en poids alors que la valeur évaluée du diagramme de phases est de 4,34 % en poids [9].

2.3 Surfusion de croissance du graphite

La figure 2-b illustre le fait qu'un arrêt thermique peut parfois être enregistré dans des alliages fortement hyper-eutectiques à des températures supérieures à celle de l'eutectique. Cet arrêt est alors associé à la formation de précipités de graphite primaire. Une analyse des données de la littérature a montré que cet arrêt est situé à un sous-refroidissement significatif par rapport au liquidus du graphite [20]. De plus, il a été observé que le sous-refroidissement est plus élevé pour les SGI que pour les LGI, démontrant ainsi que l'arrêt dépend également de la cinétique de croissance du graphite et que le traitement de sphéroïdisation

la ralentit significativement. Ces résultats sont illustrés à la Fig. 9-a où LG signifie graphite lamellaire et SG graphite sphéroïdal, la double flèche montrant comment est définie la surfusion de croissance du graphite. Notez que l'axe horizontal utilise la composition exprimée en CE au lieu de la teneur en carbone.

On a alors observé que tous les alliages ayant une teneur en carbone suffisamment élevée présentent la même température pour l'arrêt lié à la formation d'austénite [20]. Dans la Fig. 9-b, ces alliages sont les alliages fortement hyper-eutectiques à droite de la zone grisée, c'est-à-dire avec une teneur nominale en carbone supérieure à $w_{c,1}$. Cette observation implique que ces alliages fortement hyper-eutectiques présentent tous le même chemin de solidification lors de la précipitation primaire du graphite. Ce chemin est représenté par la flèche de la Fig. 9-b qui est parallèle aux lignes pointillées de la Fig. 9-a. Ce chemin de solidification est situé à un sous-refroidissement très élevé par rapport au liquidus du graphite, soit environ 60°C pour le LG et 110°C pour le SG. Il est tout à fait normal que le sous-refroidissement de croissance pour une phase facettée comme le graphite soit beaucoup plus élevé que pour l'austénite non facettée dans des conditions de refroidissement similaires. Pour autant, la similitude du chemin de solidification pendant la précipitation du graphite pour des alliages avec différentes teneurs en carbone paraissait a priori étonnante. Pour la croissance sphéroïdale, ces résultats ont pu être décrits à l'aide d'un modèle de croissance des sphéroïdes par germination 2D et croissance latérale récemment développé [21] alors que l'équivalent reste à faire pour le graphite lamellaire.

La conséquence de cette analyse est que la précipitation primaire du graphite ne peut pas être observée dans les alliages légèrement hyper-eutectiques car le sous-refroidissement par rapport au liquidus du graphite est trop faible. Pour ces alliages, l'austénite peut apparaître d'abord avec un arrêt T_{LA} pendant le refroidissement, conduisant alors à l'enrichissement en carbone du liquide restant jusqu'à ce que sa teneur soit suffisamment élevée pour permettre la croissance du graphite. Une fois que le graphite est apparu, la réaction eutectique peut avoir lieu. Comme nous l'avons vu dans la section précédente pour les alliages hypoeutectiques, il peut arriver que les dendrites d'austénite soient englouties dans le front eutectique de sorte que le premier arrêt corresponde à la croissance eutectique. Ainsi, un arrêt T_{LA} peut être observé ou non pour un alliage légèrement hypereutectique en accord avec les observations de Chaudhari et coll. et d'autres [19].

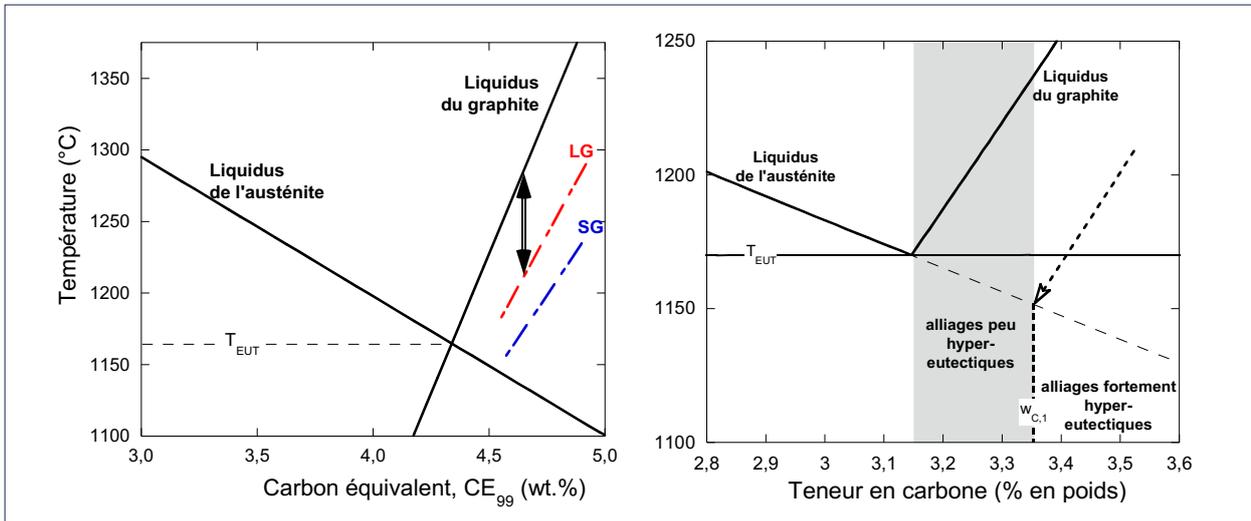


Figure 9. (a) Coupe isoplèthe Fe-CE avec les lignes en tirets représentant le lieu de l'arrêt thermique du graphite primaire pour LGI et SGI [20] ; (b) Coupe isoplèthe Fe-C montrant le chemin de solidification pour la précipitation primaire du graphite dans les fontes fortement hypereutectiques.

Conclusion

Nous avons montré dans cette seconde partie que l'interprétation d'une analyse thermique doit être réalisée avec précaution. Pour les fontes hypoeutectiques, les conditions de germination et de croissance de l'austénite peuvent conduire à des écarts entre installations en raison, par exemple, de la surchauffe ou des conditions de préparation du liquide qui diffèrent d'une fonderie à l'autre.

Assurer des conditions de production stables et reproductibles est donc indispensable à une bonne interprétation des courbes d'AT et chaque fonderie pourrait faire des essais spécifiques afin de calibrer sa procédure de détermination du carbone équivalent liquidus par AT en personnalisant les coefficients de l'équation (4).

En ce qui concerne les fontes quasi-eutectiques, qu'elles soient légèrement hypo- ou hypereutectiques, l'analyse des courbes AT est plus délicate. Si la surfusion nécessaire à la germination de l'austénite est faible, ce n'est pas le cas pour le graphite dont la germination requiert des écarts à l'équilibre importants. Par ailleurs, les méca-

nismes de croissance des dendrites d'austénite primaire, du graphite, mais aussi des cellules eutectiques, sont associés à des valeurs de surfusions différentes. Autour de l'eutectique, ces différentes surfusions mettent en concurrence les trois microstructures et d'apparentes inversions par rapport au diagramme de phases d'équilibre sont possibles. En conséquence, l'interprétation des AT peut se révéler difficile et une analyse fine de la microstructure complémentaire à l'AT est alors fortement recommandée.

La figure 10 résume les apports possibles de l'AT en fonderie. Selon la composition initiale de la fonte, le logigramme présente les événements thermiques qui peuvent être détectés ainsi que des recommandations pour leur lecture. Les variables de composition qui peuvent être déduites des événements thermiques sont indiquées en rouge. La figure insiste également sur les cas problématiques. A noter qu'il s'agit de coulées en creuset vide, le cas de creusets au tellure (employés pour les fontes eutectiques et légèrement hypereutectiques) peut être rapporté à celui des fontes hypo-eutectiques achevant leur solidification dans le système métastable.

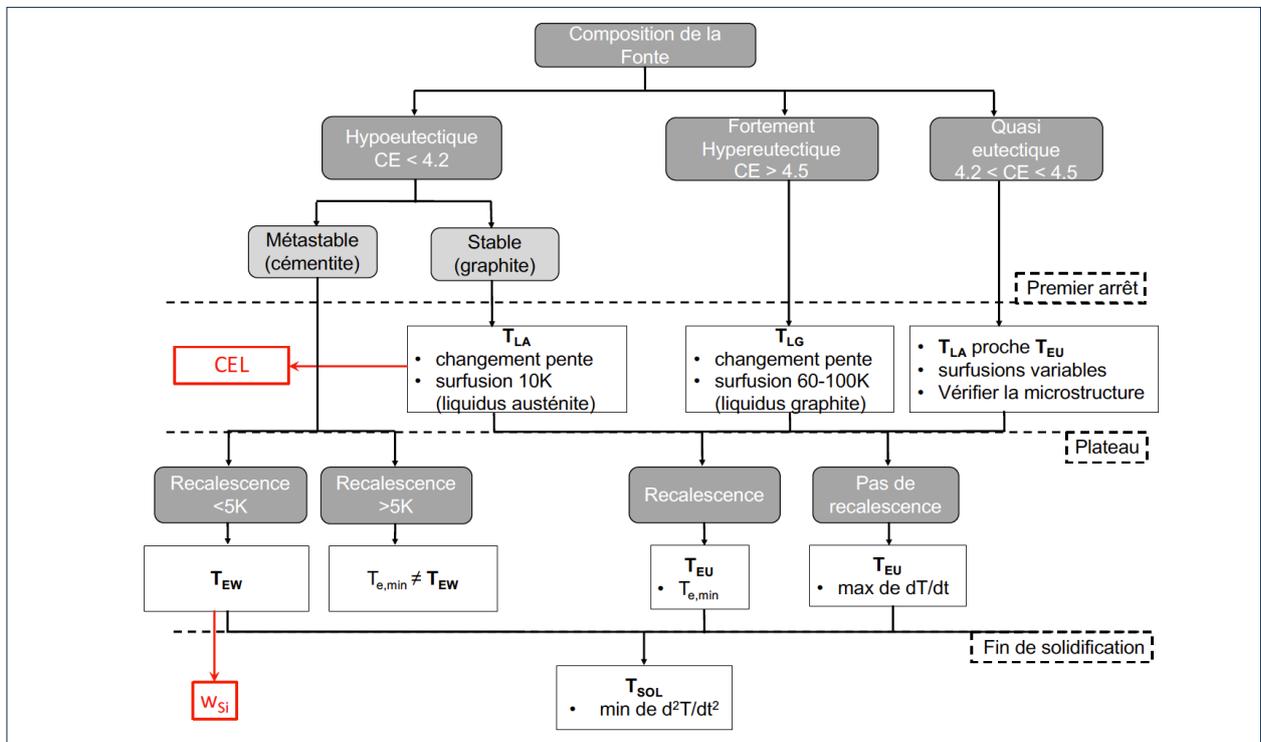


Figure 10. Logigramme présentant la synthèse des évènements thermiques qui peuvent être déterminés sur la courbe d'analyse thermique d'une fonte coulée dans un creuset vide ainsi que les valeurs qui peuvent en être déduites concernant la composition du liquide. Le cas de creusets au tellure (employés pour les fontes eutectiques et légèrement hypereutectiques) peut être rapporté à celui des fontes hypo-eutectiques achevant leur solidification dans le système métastable.

References

[1] J. Lacaze, Kinetic effects on the austenite carbon equivalent and eutectic carbon equivalent of silicon cast irons, *Int. J. Metalcasting*, DOI: 10.1007/s40962-022-00919-1

[2] A. Regordosa, J. Sertucha, J.R. Olaizola, J. Lacaze, When is a cast iron eutectic?, *International Journal of Metalcasting*, DOI: 10.1007/s40962-021-00587-7

[3] A. Moore, Carbon equivalent of white cast irons, *AFS Cast Metals Research J.*, March 1972, 15-19

[4] Calculations performed with the THERMOCALC software and the TCFE-8 database, <https://www.thermocalc.com/>

[5] R.W. Heine, Austenite liquidus, carbide eutectic and undercooling in process control of ductile base iron, *AFS Trans.*, 103, 1995, 199-206

[6] D.M. Stefanescu, Thermal analysis - Theory and applications in metalcasting, *Int. J. Metalcasting*, 9, 2015, 7-22

[7] M.D. Chaudhari, R.W. Heine, C.R. Loper, Potential applications of cooling curves in ductile iron process control, *AFS Trans.*, 82, 1974, 379-386

[8] R.W. Heine, Liquidus and eutectic temperatures and solidification of white cast irons, *AFS Trans.*, 85, 1977, 537-544

[9] P. Gustafsson, A thermodynamic evaluation of the Fe-C system, *Scand. J. Metall.*, 14, 1985, 259-267

[10] A. Regordosa, J. Lacaze, J. Sertucha, M.J. Castro-Roman, U. de la Torre, O. Dezellus, Is thermal analysis able to provide carbon and silicon contents of cast irons ?, *Inter Metalcast* (2022). <https://doi.org/10.1007/s40962-022-00799-5>

[11] U. de la Torre, J. Sertucha, A. Regordosa, J. Lacaze, Effect of silicon on the metastable eutectic temperature of Fe-C-Si alloys, *Metall. Mater. Trans. B*, sous presse

[12] F. Mampaey, A quantitative study on the solidification morphology of cast iron, *La Fonderie Belge*, 1983, pp. 3-15 of issue 1 and pp. 4-16 of issue 3.

[13] F. Mampaey, Influence of compacted graphite on solidification morphology of cast iron, *AFS Trans.*, 2000, 11-17

[14] E. Fras, W. Kapturkiewicz, A.A. Burbielko, H.F. Lopez, Numerical simulation and Fourier thermal analysis of solidification kinetics in high-carbon Fe-C alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28, 1997, 115-123

[15] A. Dioszegi, J. Hattel, Inverse thermal analysis method to study solidification in cast iron, *Int. J. Cast Metals Res.*, 17, 2004, 311-318

[16] A. Dioszegi, I.L. Svensson, Inverse kinetic analysis method to study eutectic growth, *Int. J. Cast Metals Res.*, 18, 2005, 41-46

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

[18] A. Alagarsamy, F.W. Jacobs, G.R. Strong, R.W. Heine, Carbon equivalent vs. austenite liquidus: what is the correct relationship for cast irons ?, *AFS Trans.*, 1984, 871-88

[19] M.D. Chaudhari, R.W. Heine, C.R. Loper, Principles involved in the use of cooling curves in ductile iron process control, *AFS Cast Metals Research J.*, June, 1975, 52-60

[20] M.J. Castro-Roman, J. Lacaze, A. Regordosa, J. Sertucha, R. del Campo-Castro, Revisiting thermal analysis of hypereutectic spheroidal graphite cast irons, *Metall. Mater. Trans. A*, <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06005-7>

[21] J. Lacaze, J. Bourdie, M.J. Castro Roman, A 2-D nucleation-growth model of spheroidal graphite, *Acta mater*, 134, 2017, 230-235, DOI <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.032>