

# Etude et optimisation de la solidification d'aciers faiblement alliés lors du process de fonderie par inoculation.

Cécile Nicoli

▶ **To cite this version:**

Cécile Nicoli. Etude et optimisation de la solidification d'aciers faiblement alliés lors du process de fonderie par inoculation.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2019. Français. NNT : 2019ENAM0021 . tel-02188155

**HAL Id: tel-02188155**
**https://pastel.hal.science/tel-02188155**

Submitted on 18 Jul 2019

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

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



2019-ENAM-0021

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

**Doctorat ParisTech**

# T H È S E

**pour obtenir le grade de docteur délivré par**

## l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

**Spécialité "Mécanique et Matériaux"**

*Présentée et soutenue par*

**Cécile NICOLI**

Le 17 Mai 2019

# Etude et optimisation de la solidification d'aciers faiblement alliés lors du process de fonderie par inoculation

Directeur de thèse : **Philippe JACQUET**
Co-encadrement de la thèse : **Alexis VAUCHERET**

**Jury**

| | |
|---|---|
| **M. Jean-Pierre BELLOT**, Professeur, SI2M, Institut Jean Lamour | Président |
| **Mme Halina KRAWIEC**, Professeur HDR, AGH Cracovie | Rapporteur |
| **M. Hervé DUVAL**, Professeur, HDR, LGPM, CentraleSupelec-Châtenay | Rapporteur |
| **M. Xavier KLEBER,** Professeur, INSA Lyon | Examinateur |
| **M. Philippe JACQUET**, Enseignant-chercheur, HDR, LabECAM, ECAM Lyon | Examinateur |
| **M. Alexis VAUCHERET**, Enseignant-chercheur, LabECAM, ECAM Lyon | Examinateur |
| **M. Jean-François CARTON**, Responsable R&D, SAFE Metal | Invité |

**Arts et Métiers ParisTech – Campus de Cluny**
**LaBoMaP**

T H È S E

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les membres de mon jury, Mme Halina KRAWIEC et M. Hervé DUVAL qui, en tant que rapporteurs, ont eu la patience de lire mes travaux ainsi que M. Jean-Pierre BELLOT président du jury. Je remercie également Xavier KLEBER d'avoir pris part à ce jury.

Je remercie mon directeur de thèse Philippe JACQUET et mon encadrant de thèse Alexis VAUCHERET de m'avoir permis de faire cette thèse et de m'avoir soutenu dans les moments difficiles.

Je remercie toute l'équipe du LaBoMaP qui m'a permis de réaliser mes expériences. Je remercie particulièrement Patrice HONORE, Romaric MASSET et Dominique COTTON piliers essentiels à la réalisation de la thèse. Je remercie Denis LAGADRILLERE et Lucas PUTIGNY qui ont eu une part active dans la pratique de ma thèse. Je remercie le personnel de l'ensemble de l'ENSAM qui m'a suivie ces dernières années.

Je remercie le LabECAM et en particulier le personnel du pôle MAS (matériaux et structures) qui m'ont accueillie et soutenue. Je remercie les doctorants des deux laboratoires qui m'ont tous apportés leur aide d'une manière ou d'une autre. Je remercie aussi les étudiants ingénieur qui ont aussi apporté leur aide.

Je remercie SAFE Metal d'avoir initié ce projet et en particulier Jean-François CARTON et Fabrice MARCHAND pour leur suivi et pour la confiance qu'ils m'ont accordé. Je remercie tout le personnel qui m'a apporté son soutien.

Je remercie les sociétés Affival, FerroPem et ELKEM pour les analyses et matières premières.

Je remercie les doctorants du LabECAM et du LaBoMaP pour les bons moments et pour l'aide. Je remercie les étudiants de l'ENSAM Cluny qui m'ont aidé notamment dans le processus fonderie et en particulier Sili alias Sylvain Nicolini.

Je remercie mes amis et ma famille qui ont été un soutien moral indispensable durant ces trois années. Et pour finir je remercie « Sir » alias Laure qui est toujours là pour moi quoi qu'il se passe, dans les épreuves ou les bons moments.



# TABLE DES MATIERES


**I. INTRODUCTION ..... 1**
I.1 CONTEXTE INDUSTRIEL ..... 2
I.2 CONTEXTE DE L'ÉTUDE ..... 2
**II. ETAT DE L'ART ..... 5**
II.1 SOLIDIFICATION ET MICROSTRUCTURE DES ACIERS ..... 6
II.2 PROCÉDÉS DE FUSION ..... 8
*II.2.1 L'enfournement ..... 9*
*II.2.2 La décarburation ..... 9*
*II.2.3 Déphosphoration ..... 10*
*II.2.4 Désulfuration ..... 10*
*II.2.5 Désoxydation ..... 10*
II.3 MÉTALLURGIE SECONDAIRE ..... 13
*II.3.1 Le convertisseur AOD ..... 14*
*II.3.2 Convertisseur VOD ..... 15*
*II.3.3 Métallurgie en poche ..... 16*
II.4 INCLUSIONS ..... 17
*II.4.1 Les inclusions endogènes ..... 18*
*II.4.2 Les inclusions exogènes ..... 19*
*II.4.3 Les inclusions de terres rares ..... 20*
II.5 COMPTAGE INCLUSIONNAIRE ..... 22
*II.5.1 Méthodes à l'échelle macroscopique ..... 23*
*II.5.2 Méthodes à l'échelle microscopique ..... 24*
II.6 INOCULATION DES FONTES ..... 25
*II.6.1 Principe de base ..... 25*
*II.6.2 Les différentes techniques d'inoculation ..... 25*
*II.6.3 Les effets des différents inoculants sur les fontes ..... 26*
II.7 INOCULATION DES ACIERS ..... 27
*II.7.1 Les aciers hypoeutectoïdes ..... 27*
*II.7.2 Aciers hypereutectoïdes ..... 34*
*II.7.3 Aciers inoxydables ..... 37*
*II.7.4 Récapitulatif de l'inoculation des aciers ..... 39*
II.8 L'ACIER ÉTUDIÉ : G20MN5 ..... 39
II.9 CONCLUSION SUR L'ÉTAT DE L'ART ..... 39
**III. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ..... 41**
III.1 DIMENSIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS ..... 42
III.2 CRÉATION D'OUTILLAGE ..... 45
*III.2.1 Réalisation de la plaque-modèle ..... 46*
*III.2.2 Réalisation d'un entonnoir de coulée ..... 47*
III.3 MOULAGE ..... 48
III.4 FUSION/COULÉE ..... 50
*III.4.1 Détail du processus de fusion/coulée ..... 50*
*III.4.2 Matériel fusion/coulée ..... 52*
*III.4.3 Les charges ..... 53*
III.5 LA DÉSOXYDATION ..... 54

III.6 AJOUT DE SOUFRE ..... 56
III.7 INOCULATION ..... 57
**IV. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ..... 59**
IV.1 ANALYSES CHIMIQUES ..... 60
*IV.1.1 Analyse de la composition chimique de l'acier ..... 60*
*IV.1.2 Analyse ICP ..... 60*
*IV.1.3 Analyse de la teneur en azote ..... 61*
*IV.1.4 Analyse de l'activité en oxygène du bain liquide ..... 61*
IV.2 LA PROPRETÉ INCLUSIONNAIRE : ANALYSES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) ..... 63
*IV.2.1 Les inclusions observées ..... 63*
*IV.2.2 Méthode optique ..... 65*
*IV.2.3 Méthode par microscopie électronique ..... 65*
*IV.2.4 Comparatif des deux techniques, optique et électronique ..... 71*
IV.3 ANALYSE STRUCTURALE DE L'ACIER ..... 72
*IV.3.1 Normalisation de l'acier ..... 72*
*IV.3.2 Taille des grains ..... 73*
**V. RÉSULTATS ET DISCUSSION ..... 77**
V.1 ESSAIS : ..... 78
*V.1.1 Les essais au ferrosilicium ..... 78*
*V.1.2 Les essais d'inoculants complexes ..... 79*
V.2 MÉTHODES D'ANALYSES ..... 80
*V.2.1 Analyses chimiques ..... 80*
*V.2.2 Analyses des inclusions ..... 85*
*V.2.3 Taille des inclusions ..... 95*
*V.2.4 Analyse de la taille des grains ..... 97*
V.3 ESSAIS MÉCANIQUES ..... 99
V.4 OBSERVATION DES FACIÈS DE RUPTURE ..... 101
*V.4.1 Faciès de rupture des essais au FeSi ..... 101*
*V.4.2 Faciès de rupture des essais au cérium/lanthane ..... 102*
*V.4.3 Faciès particulier : le cas de l'acier inoculé au baryum ..... 104*
*V.4.4 Faciès particulier : le cas de l'acier inoculé au zirconium ..... 104*
**VI. CONCLUSION ET PERSPECTIVES ..... 105**
**VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 109**

# LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU II-1 : CARACTERISTIQUES MECANIQUES-VALEURS MOYENNES OU FOURCHETTES SUR CINQ COULEES PAR NUANCE ET PAR MODE D'ELABORATION [19] ..... 15

TABLEAU II-2 : CRITERES DE PROPRETE POUR DIFFERENTS ACIERS [21] ..... 17

TABLEAU II-3 : PROPRIETES PHYSIQUES DES TERRES RARES ET DU FER ..... 21

TABLEAU II-4 : PROPRIETES D'ACIER POUR RAIL ALLIE ET INOCULE [44] ..... 28

TABLEAU II-5 : PROPRIETES MECANIQUES D'ACIER INOCULE ET MICROALLIE A PARTIR D'UNE FUSION EN LABORATOIRE [46] ..... 28

TABLEAU II-6: COMPOSITION D'ACIERS AU CHROME ETUDIES ..... 29

TABLEAU II-7 : COMPOSITION DE L'ACIER B450NBRE (U74) EN % ..... 31

TABLEAU II-8 : COMPOSITION DES ACIERS B450NBRE INOCULES AUX TERRES RARES ..... 31

TABLEAU II-9 : ANALYSES CHIMIQUES DES TUBES D'ACIER 13KHFA [6] ..... 33

TABLEAU II-10 : COMPOSITION FINALE DES ARS EN % MASSIQUE ..... 37

TABLEAU III-1 : COMPOSITION CHIMIQUE TYPE DES CHARGES ..... 54

TABLEAU III-2 : METHODE D'INTRODUCTION DE L'ALUMINIUM DANS L'ACIER ..... 54

TABLEAU III-3 : RESULTATS DES ANALYSES SPECTROMETRIQUES DES DIFFERENTS ESSAIS ..... 55

TABLEAU IV-1 : SEUIL DE DETECTION ET SURESTIMATION DES ELEMENTS DETECTE PAR SPECTROMETRE UTILISE POUR CETTE ETUDE ..... 60

TABLEAU IV-2 : RESULTATS DE L'ETUDE STATISTIQUE SUR LE NOMBRE ET LE TYPE DE PARTICULES ANALYSEES ..... 70

TABLEAU IV-3 : COMPARAISON DE TEMPS ENTRE LA METHODE OPTIQUE ET LA METHODE MEB ..... 71

TABLEAU V-1 : PLAN DES ESSAIS ..... 80

TABLEAU V-2 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ESSAIS AU SOUFRE ..... 81

TABLEAU V-3 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ESSAIS AU FERROSILICIUM ..... 81

TABLEAU V-4 : COMPOSITIONS CHIMIQUES DES ESSAIS AUX TERRES RARES ..... 81

TABLEAU V-5 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ESSAIS DE SYNTHESE ..... 82

TABLEAU V-6 : TENEURS EN AZOTE DES DIFFERENTES FUSIONS ..... 82

TABLEAU V-7 : ANALYSES ICP DES ECHANTILLONS INOCULES A TENEUR VISEE DE 0,07% ..... 84

# LISTE DES FIGURES

FIGURE II-1 : MORPHOLOGIE CRISTALLINE DE SOLIDIFICATION TYPIQUE D'UN LINGOT A DIFFERENTES ECHELLES [8] ..... 6

FIGURE II-2 : MICROGRAPHIE SUR MEB DU CŒUR D'UN ACIER A FAIBLE TENEUR EN CARBONE COULE EN LINGOT MONTRANT DES PICS DE DENDRITE (BRAS PRIMAIRE) ET DES BRAS SECONDAIRES. UNETCHED. 10_. COURTESY OF B.L. BRAMFITT AND J.R. KILPATRICK [9] ..... 7

FIGURE II-3 : STRUCTURE D'UN ACIER BAS CARBONE (0,20%), GROSSISSEMENT X200 [11] ..... 8

FIGURE II-4 : MAITRISE DE LA DESOXYDATION, POROSITES PROVOQUEES PAR LE DEGAGEMENT DE CO [13] ..... 11

FIGURE II-5 : ENTHALPIE LIBRE STANDARD DE FORMATION DES OXYDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [15] ..... 12

FIGURE II-6 : ENTHALPIE LIBRE STANDARD DE FORMATION DE NITRURES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [15] ..... 13

FIGURE II-7 : COUPE SCHEMATIQUE D'UN CONVERTISSEUR AOD [18] ..... 14

FIGURE II-8 : COUPE SCHEMATIQUE D'UNE INSTALLATION D'AFFINAGE SOUS VIDE (VOD) [18] ..... 16

FIGURE II-9 : INSTALLATION DE METALLURGIE EN POCHE [18] ..... 16

FIGURE II-10 : SCHEMA DE GENESE TEMPORELLE DES INCLUSIONS (DESOXYDATION + DECANTATION) [12] ..... 18

FIGURE II-11 : SULFURE DE MANGANESE FORMANT UNE LIGNE DANS L'ACIER FAIBLEMENT ALLIE AVEC DES PARTICULES DE PERLITE, GROSSISSEMENT X2000 [11] ..... 19

FIGURE II-12 : ACIER A FAIBLE TENEUR EN CARBONE MONTRANT DES INCLUSIONS DE SULFURE DE CALCIUM EN BORDURE EXTERIEURE (GRIS CLAIR) ET UN CŒUR EN ALUMINATE DE CALCIUM (GRIS FONCE). LA MATRICE EST DE LA PERLITE ET DE LA FERRITE. POLI. X500. COURTESY OF B.L. BRAMFITT AND J.R. KILPATRICK [9] ..... 19

FIGURE II-13 : DIAGRAMME DE PHASE BINAIRE FE-CE [30] ..... 21

FIGURE II-14 : COMPARAISON DES ENERGIES LIBRES DE FORMATION DES INCLUSIONS A BASE DE TERRES RARES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (RE= RARE EARTHS= TERRES RARES) [30] ..... 22

FIGURE II-15 : PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE 3D [38] ..... 24

FIGURE II-16 : MICROSTRUCTURES D'ACIER AYANT SUBI DES SIMULATIONS DE TESTS AVEC UNE REDUCTION DE 20% : (A), (B) ET (C) CORRESPONDENT A DES TENEURS DE TERRES RARES RESPECTIVEMENT DE 0.0012, 0.0047 ET 0.018 % AVEC UNE VITESSE DE REFROIDISSEMENT DE 0.5°C/S ; (D), (E) ET (F) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX MEMES TENEURS MAIS AVEC UNE VITESSE DE REFROIDISSEMENT DE 1 °C/S [25]. ..... 30

FIGURE II-17 : MACRO ET MICROSTRUCTURE D'UN LINGOT INITIAL(I) ET D'UN LINGOT AVEC DES AJOUTS DES ELEMENTS AL, TI, 0.006% B ET 0.005% BI (II) : A) MICROSTRUCTURE (X3) ; B) MICROSTRUCTURE (X100) A 8 MM DE LA SURFACE DU LINGOT ; C) A 16 MM ; D) A 24 MM. [5] ... 32

FIGURE II-18 : INCLUSION NON-METALLIQUE DANS L'ACIER 13KHFA (FUSION 4, X15 000) CONTENANT : ZONE 1) 4.71%O; 24.54%S; 29.71%CA; ZONE 2) 27.40%O; 5.50%S; 10.50% CA; 14.69%LA; 18.50%CE. [6] ..... 33

FIGURE II-19 : INCLUSION NON-METALLIQUE A DEUX PHASES DANS L'ACIER 15KH5MFBCH, ZONE NOIRE : OXYDE, ZONE PLUS CLAIRE : SULFURE ..... 34

FIGURE II-20 : MICROSTRUCTURE D'UN ACIER HYPEREUTECTOÏDE (X500) : A) INITIAL, AVANT L'INOCULATION ; B) INOCULE ; C) DESINOCULE ; D) DESINOCULE APRES RECUIT GRAPHITISANT A 880°C D'APRES [50] ..... 35

FIGURE II-21 : MICROGRAPHIES DES MICROSTRUCTURES DE L'ACIER DANS A) NON INOCULE, B) 0.1, C) 0.3 ET D) 0.6 % DU VOLUME INOCULE AU WC.[51] ..... 36

FIGURE II-22 : PROCESSUS DE TRAITEMENT THERMIQUE DES ARS [52] ..... 37

FIGURE II-23 : MICRO AUTORADIOGRAMMES DE L'ACIER KH15N25, X28. A) NON INOCULE; B) INOCULE AU ZR; C) INOCULE AU CE; D) INOCULE AU CA D'APRES [55] ..... 38

FIGURE III-1 : DIMENSIONS D'UN LINGOT SAFE METAL ..... 42

FIGURE III-2 : MODELE CAO DU LINGOT ECHELLE LABORATOIRE ..... 43

FIGURE III-3 : REMPLISSAGE SIMULE DU LINGOT (TAUX DE REMPLISSAGE EN %) ..... 44

FIGURE III-4 : SIMULATION D'UN LINGOT REMPLI, TEMPS FINAL DE 8 SECONDES ..... 44

FIGURE III-5 : VITESSE DE REMPLISSAGE EN M/S ..... 44

FIGURE III-6 :SIMULATION DES RETASSURES APRES REFROIDISSEMENT ..... 44

FIGURE III-7 : LINGOT BRUT DE COULEE ..... 45

FIGURE III-8 : COEUR D'UN LINGOT ..... 45

FIGURE III-9 : SIMULATION SUR NOVAFLOW, VISUALISATION DES RETASSURES ..... 45

FIGURE III-10 : PLAQUE-MODELE INFERIEURE ..... 46

FIGURE III-11 : PLAQUE-MODELE SUPERIEURE ..... 46

FIGURE III-12 : NOMENCLATURE D'UN LINGOT DECOUPE ..... 46

FIGURE III-13 : EXEMPLE DE LINGOT COULE AVEC NOMENCLATURE INTEGREE ..... 46

FIGURE III-14 : MODELE EN BOIS DE LA MASSELOTTE ..... 47

FIGURE III-15 : POSITIONNEMENT DE LA MASSELOTTE PAR RAPPORT A LA PLAQUE-MODELE ..... 47

FIGURE III-16 : ENTONNOIR DE COULEE ..... 48

FIGURE III-17 : DIMENSIONS DE L'ENTONNOIR DE COULEE ..... 48

FIGURE III-18 : MALAXEUR AUTOMATISE POUR L'OBTENTION DE SABLE A VERT ..... 48

FIGURE III-19 : MACHINE SECOUSSE PRESSION ..... 49

FIGURE III-20 : DISPOSITION DES MOULES AVANT FUSION ..... 50

FIGURE III-21 : LINGOTIERE ..... 50

FIGURE III-22 : SCHEMA DU PROCESSUS DE FUSION ..... 51

FIGURE III-23 : FOUR DE 20 LITRES ..... 52

FIGURE III-24 : TRANSFERT DE L'ACIER LIQUIDE EN POCHE DE COULEE ..... 53

FIGURE III-25 : POCHE ET BRANCARD DE COULEE (A) ET PRECHAUFFE DE LA POCHE DE COULEE (B) [3] ..... 53

FIGURE III-26 : ALUMINIUM : QUANTITE RESIDUELLE EN FONCTION DE LA QUANTITE AJOUTEE EN POCHE ..... 55
FIGURE III-27 : RENDEMENT DE L'ALUMINIUM EN POCHE DE COULEE ..... 56
FIGURE III-28 : RENDEMENT D'ADDITION DU SOUFRE LORS DE L'ELABORATION DE L'ACIER EN LABORATOIRE ..... 57
FIGURE III-29 : INOCULATION EN JET DE COULEE ..... 57
FIGURE III-30 : TUBE D'INOCULATION ET ENTONNOIR DE COULEE ..... 57
FIGURE IV-1 : INCLUSION DE NITRURE DE TITANE ..... 61
FIGURE IV-2 : MESURE A LA SONDE CELOX® [64] ..... 62
FIGURE IV-3 : EVOLUTION DE LA QUANTITE D'OXYGENE PENDANT LA FUSION ET LA COULEE ..... 63
FIGURE IV-4 : EXEMPLE D'INCLUSIONS D'OXYDES ..... 64
FIGURE IV-5 : EXEMPLE D'INCLUSION DE SULFURE TYPE I, X800 [12] ..... 64
FIGURE IV-6 : EXEMPLE D'INCLUSION DE SULFURE TYPE II, X500 [12] ..... 64
FIGURE IV-7 : EXEMPLE D'INCLUSION DE SULFURE TYPE III, X500 [12] ..... 64
FIGURE IV-8 : INFLUENCE DE L'ALUMINIUM RESIDUEL SUR LA MORPHOLOGIE DES SULFURES EN FONCTION DU CARBONE [68] ..... 65
FIGURE IV-9 : ANALYSES DES INCLUSIONS A DIFFERENTS SEUILS DE DETECTION ..... 66
FIGURE IV-10 : EXEMPLE DE CHAMP ELEMENTAIRE. GROSSISSEMENT X500 ..... 67
FIGURE IV-11 : SURFACE ETUDIEE AUX DIFFERENTES ETAPES D'ANALYSE ..... 67
FIGURE IV-12 : DISTRIBUTION DES OXYDES ..... 69
FIGURE IV-13 : DISTRIBUTION DU TOTAL DES SULFURES ..... 69
FIGURE IV-14 : INTERVALLE DE TOLERANCE EN FONCTION DU NOMBRE DE PARTICULES ..... 70
FIGURE IV-15 : EVOLUTION DE L'ECART TYPE EN FONCTION DU NOMBRE DE PARTICULES ..... 71
FIGURE IV-16 : ACIER BRUT ATTAQUE AU NITAL ..... 72
FIGURE IV-17 : RECUIT DE NORMALISATION ..... 73
FIGURE IV-18 : ACIER APRES TRAITEMENT DE NORMALISATION, FAIBLE GROSSISSEMENT. ATTAQUE NITAL (5%), SURFACE DE 11MM² ..... 73
FIGURE IV-19 : ACIER APRES TRAITEMENT DE NORMALISATION, GROSSISSEMENT X500. ATTAQUE NITAL (5%) ..... 73
FIGURE IV-20 : ILLUSTRATION DE LA METHODE DES INTERCEPTES POUR DETERMINER LA TAILLE DES GRAINS D'UN ACIER (NF ISO 643) ..... 74
FIGURE IV-21 : MODELE POUR DETERMINER LA TAILLE DES GRAINS ..... 75
FIGURE V-1 : RENDEMENT DU SILICIUM (%) ..... 78
FIGURE V-2 : EVOLUTION DE LA QUANTITE D'OXYGENE PENDANT LA FUSION ET LA COULEE ..... 83
FIGURE V-3 : TYPES DE SULFURE EN FONCTION DE LA TENEUR EN CARBONE ET EN ALUMINIUM [68] 85
FIGURE V-4 : DETECTION DU NOMBRE D'INCLUSIONS : BIAIS DES SULFURES DE TYPE II ..... 85
FIGURE V-5 : INCLUSION DE SULFURE DE MANGANESE DANS L'ACIER ..... 86

FIGURE V-6 : INCLUSION D'OXYSULFURE DANS L'ACIER ..... 86
FIGURE V-7 : INCLUSION D'OXYSULFURE DE LANTHANE ..... 87
FIGURE V-8 : INCLUSION D'OXYSULFURE DE CERIUM ..... 87
FIGURE V-9 : AMAS D'INCLUSIONS AU ZIRCONIUM ..... 87
FIGURE V-10 : INCLUSIONS AU ZIRCONIUM ..... 87
FIGURE V-11 : INCLUSION D'OXYSULFURE DANS UN ACIER INOCULE AU CALCIUM ..... 88
FIGURE V-12 : AMAS D'INCLUSIONS DANS ACIER INOCULE AU CALCIUM ..... 88
FIGURE V-13 : NOMBRE D'INCLUSIONS DE SULFURES DANS LES ESSAIS DE REFERENCE (S1, S2 ET S3)89
FIGURE V-14 : NOMBRE D'INCLUSIONS D'OXYDES D'ALUMINIUM DANS LES ESSAIS DE REFERENCE (S1, S2 ET S3) ..... 89
FIGURE V-15 : NOMBRE TOTAL D'INCLUSIONS DE SULFURES EN FONCTION DU SOUFRE RESIDUEL ET DE L'INOCULANT ..... 90
FIGURE V-16 : NOMBRE TOTAL D'INCLUSIONS D'OXYDE D'ALUMINIUM EN FONCTION DE L'ALUMINIUM RESIDUEL ET DE L'INOCULANT ..... 91
FIGURE V-17 : NOMBRE D'INCLUSIONS AUTRE QUE LES OXYDES ET SULFURES EN FONCTION DE L'INOCULANT ET DE SA TENEUR D'INOCULATION VISEE ..... 91
FIGURE V-18 : QUANTITE DE SULFURES EN FONCTION DE LA TENEUR VISEE DE L'ELEMENT ACTIF ..... 92
FIGURE V-19 : QUANTITE D'ALUMINATES EN FONCTION DE LA TENEUR VISEE DE L'ELEMENT ACTIF .. 93
FIGURE V-20 : NOMBRE DE SULFURES EN FONCTION DU TYPE ET DE L'INOCULANT SUR LES ESSAIS DE SYNTHESE ..... 94
FIGURE V-21 : NOMBRE D'INCLUSIONS DES ESSAIS DE SYNTHESE. ..... 94
FIGURE V-22 : COMPARAISON DU NOMBRE D'OXYDES ..... 95
FIGURE V-23 : TAILLE DES SULFURES ..... 96
FIGURE V-24 : TAILLE DES ALUMINATES ..... 96
FIGURE V-25 : TAILLE DES SULFURES POUR LES ESSAIS DE SYNTHESE ..... 97
FIGURE V-26 : COMPARAISON DES DIFFERENTES TAILLES DE GRAIN A DIFFERENTES ECHELLES ..... 98
FIGURE V-27 : INDICE G EN FONCTION DE L'INOCULANT ET DE LA TENEUR VISEE ..... 98
FIGURE V-28 : COMPARAISON DE LA TAILLE DES GRAINS ENTRE LES DIFFERENTES FUSIONS ..... 99
FIGURE V-29 : ESSAIS DE RESISTANCE AUX CHOCS EN FONCTION DE L'INOCULANT ET DE LA TENEUR VISEE ..... 99
FIGURE V-30 : ESSAIS DE RESISTANCE AUX CHOCS DE LA FUSION DE SYNTHESE EN COMPARAISON DES FUSIONS PRECEDENTES ..... 100
FIGURE V-31 : FACIES DE RUPTURE, ESSAI DE SYNTHESE AU FESI (SI7-7), GROSSISSEMENT X650 .... 101
FIGURE V-32 : FACIES DE RUPTURE, ESSAI DE SYNTHESE AU FESI (SI7-7), GROSSISSEMENT X2000 .. 101
FIGURE V-33 : FACIES DE RUPTURE, PREMIERS ESSAIS AU FESI (SI1), GROSSISSEMENT X650 ..... 101
FIGURE V-34 : FACIES DE RUPTURE, PREMIERS ESSAIS AU FESI (SI1), GROSSISSEMENT X2000 ..... 101
FIGURE V-35 : SPECTRE DE LA POLLUTION (TACHE NOIRE) DE L'ACIER INOCULE AU FESI ..... 102

FIGURE V-36 : FACIES DE RUPTURE, PREMIERS ESSAIS AU CERIUM (CE7-3), GROSSISSEMENT X650 . 102
FIGURE V-37 : FACIES DE RUPTURE, PREMIERS ESSAIS AU CERIUM (CE7-3), GROSSISSEMENT X350 . 102
FIGURE V-38 : FACIES DE RUPTURE, ESSAIS DE SYNTHESE AU LANTHANE, GROSSISSEMENT X650.... 103
FIGURE V-39 : FACIES DE RUPTURE, ESSAIS DE SYNTHESE AU LANTHANE, GROSSISSEMENT X2000.. 103
FIGURE V-40 : FACIES DE RUPTURE, PREMIERS ESSAIS AU LANTHANE, GROSSISSEMENT X650 ..... 103
FIGURE V-41 : FACIES DE RUPTURE, PREMIERS ESSAIS AU LANTHANE, GROSSISSEMENT X2500 ..... 103
FIGURE V-42 : FACIES DE RUPTURE, INCLUSION DE BARYUM, GROSSISSEMENT X650 ..... 104
FIGURE V-43 : FACIES DE RUPTURE, INCLUSION DE BARYUM, GROSSISSEMENT X2000 ..... 104
FIGURE V-44 : FACIES DE RUPTURE DES ESSAIS AU ZIRCONIUM GROSSISSEMENT X650..... 104
FIGURE V-45 : FACIES DE RUPTURE DES ESSAIS AU ZIRCONIUM GROSSISSEMENT X2000..... 104

# I. INTRODUCTION

# I.1 Contexte industriel

SAFE Métal est une des principales fonderies d'acier en France avec trois sites sur le territoire national : Feurs (42), Colombier (25) et Sainte Suzanne (25). Chaque site a un effectif compris entre 100 et 300 personnes. Ses principaux marchés concernent des pièces de structure et d'usure pour les engins de terrassement ou miniers, le matériel ferroviaire ou les poids lourds.

Une structure R&D est en place et assure les innovations sur les produits et les procédés. La coulée de pièces de fortes épaisseurs (>100 mm) en acier faiblement allié est un fort enjeu de développement pour l'entreprise SAFE Métal. Cette étude a pour but d'améliorer ce type de pièces à moindres coûts.

L'optimisation de la chaîne de production doit être en constante évolution pour faire face à la concurrence. Un des problèmes récurrents est l'amélioration de la résistance aux chocs. Une des techniques consiste à mettre en place des installations coûteuses. D'autres solutions moins onéreuses sont envisagées et c'est dans ce contexte que SAFE Metal s'est associé aux laboratoires de l'ENSAM Cluny (LaBoMaP) et de l'ECAM Lyon (LabECAM) pour développer l'une d'entre elles.

# I.2 Contexte de l'étude

La technique que souhaite prospecter SAFE Metal pour améliorer ses pièces à moindre coût est l'inoculation. Ce procédé consiste à ajouter des éléments en faible quantité (microalliage) pour permettre l'obtention de nuances d'aciers avec des caractéristiques mécaniques améliorées. Cette technique est bien connue et développée depuis longtemps en sidérurgie ; ces additions modifient les conditions de germination/croissance/solidification et peuvent donc réduire les défauts de type micro ou macroporosités. En sidérurgie, les défauts responsables d'une baisse des caractéristiques mécaniques disparaissent par les opérations ultérieures mises en œuvre (forgeage, laminage…). Le procédé de fonderie interdit bien entendu ces opérations de corroyage, aussi est-il important d'obtenir des pièces brutes sans défaut de santé matière.

L'inoculation afin de favoriser la germination au cœur des pièces est une technique assez courante dans le domaine de la fonderie de fonte GS ou GL [1][2] et a d'ailleurs déjà fait l'objet d'études précédentes au laboratoire [3] bien que cette technique soit à notre connaissance peu ou pas connue en ce qui concerne la fonderie d'acier. Quelques études sur l'inoculation d'aciers, principalement destinés à être corroyés, ont été réalisées. L'inoculation au fil fourré, faite principalement à base de terres rares (cérium, lanthane) et combinée à une désoxydation à l'aluminium, a permis d'obtenir des modifications microstructurales telles que l'affinement ou le contrôle de la taille de grain ou la réduction et la globularisation des populations inclusionnaires [4][5][6]. De plus, l'apport de l'inoculation sur la structure de l'acier ne se fait pas au détriment de ses caractéristiques mécaniques qui ont même tendance à augmenter en ce qui concerne la résilience et la ductilité [4]. Ces études tendent à prouver que l'inoculation des aciers est une piste d'amélioration de la qualité métallurgique des pièces de fonderie mais aussi que plusieurs types d'inoculation sont possibles (méthode d'inoculation, composition chimique de l'inoculant…).

L'acier étudié est un acier faiblement allié et contenant 0,2% de carbone : le G20Mn5 Dans le cadre de cette étude, l'amélioration de la résistance aux chocs est principalement recherchée. Il existe différentes façons de diminuer la fragilité de l'acier, par exemple en contrôlant les impuretés présentes dans l'acier. Ces impuretés sont appelées inclusions non-métalliques. Elles peuvent être bénéfiques pour l'acier, par exemple quand elles servent de site de germination pour amorcer la solidification. Elles peuvent aussi être nocives pour l'acier du fait de leur forme qui peut provoquer des amorces de rupture. Si elles sont en quantité trop importante il y a risque de formation d'amas qui peuvent aussi engendrer des amorces de rupture. Les inclusions étudiées sont principalement dues à la présence d'oxygène et de soufre dans l'acier. L'un des procédés qui permet de contrôler cette population inclusionnaire consiste à réduire les quantités de gaz présents dans l'acier. Le procédé AOD (Argon Oxygen Dacarburization) consiste à transvaser l'acier liquide dans un convertisseur à pression réduite et à injecter de l'argon et/ou de l'oxygène de façon à réduire

la quantité d'oxydes et de sulfures. Ceci nécessite des installations coûteuses et le temps de l'élaboration de l'acier s'en trouve prolongé.

C'est une autre voie qu'il a été choisi de développer dans le cadre de cette thèse en transposant la technique d'inoculation en bain liquide pratiquée en fonderie de fonte à la nuance d'acier étudiée. L'objectif recherché est de favoriser une germination homogène au cœur de la pièce en supprimant ainsi le maximum de micro-défauts qui tendraient à diminuer la résilience.

La technique d'inoculation (lingotin en moule, fil fourré, poudre en jet de coulée…) ainsi que les produits d'inoculation (Si, Ce, La…) feront partie des éléments à prospecter dans le cadre de ce travail, aucun d'entre eux ne faisant réellement consensus à ce jour d'après les éléments fournis par la littérature.

Afin de mener à bien cette étude, il a d'abord fallu comprendre les méthodes et principes de fonctionnement de l'inoculation afin de pouvoir l'adapter à la fonderie d'acier. De même, l'analyse de la propreté inclusionnaire de l'acier sera primordiale à la réussite de ce travail. Cette étape se fera par la compréhension des phénomènes de formation des inclusions et par la mise en œuvre de technique d'observation et de caractérisation de la population inclusionnaire.

Dans un premier temps, un état de l'art sur les différentes techniques d'inoculation ainsi que les produits les plus couramment utilisés et potentiellement transposables à notre cas a été réalisé.

Dans un deuxième temps, la mise en place d'un système de fusion/coulée à l'échelle du laboratoire fut une étape importante. Il était nécessaire d'établir un protocole qui soit le plus possible représentatif des méthodes industrielles et qui conduise à des résultats répétables.

Le troisième chapitre est consacré aux nombreuses méthodes de caractérisation qui ont été nécessaires afin de juger des résultats métallurgiques obtenus.

La quatrième partie de ce mémoire présente et commente les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes campagnes d'essais.

Pour conclure, un bilan ainsi que quelques perspectives seront présentés à l'issue de ce manuscrit.

# II. ETAT DE L’ART

Les aciers sont employés dans de nombreux domaines et applications, c'est pourquoi leur étude est cruciale pour une meilleure optimisation de leur utilisation. De nombreuses études sont réalisées en sidérurgie concernant les aciers corroyés mais peu sont faites sur les aciers moulés représentant un faible tonnage à l'échelle mondiale. Le groupe SAFE Metal est un ensemble de fonderie d'aciers moulés qui a investi dans cette thèse afin de diversifier leurs aciers pour éventuellement élargir leur marché. La caractéristique principale est la résistance aux chocs. La microstructure, en particulier la population inclusionnaire, a une grande influence sur cette caractéristique. Pour optimiser la propreté inclusionnaire, il semble possible d'agir sur la solidification en inoculant l'acier liquide. L'alliage étudié est une nuance utilisée par SAFE Metal : le G20Mn5. Il s'agit d'un acier bas carbone et faiblement allié.

La suite de ce chapitre présente donc des connaissances générales sur la solidification et la microstructure de ces aciers, les inclusions et plus particulièrement celles formées après solidification dans les aciers faiblement alliés. Ensuite le processus d'inoculation sera développé. Ce processus étant surtout utilisé pour les fontes, il sera donc détaillé dans ce cas-ci. En outre, des travaux concernant l'inoculation de différentes nuances d'acier, principalement alliés, ont déjà été menés. Leurs résultats seront synthétisés pour montrer les possibilités que pourrait apporter ce procédé. Ces possibilités seront aussi montrées. Ainsi à l'issu de ce chapitre, il sera possible d'avoir un aperçu global de la mise en œuvre de l'inoculation sur notre nuance d'acier pour en augmenter la résistance aux chocs.

# II.1 Solidification et microstructure des aciers

La solidification à strictement parler est la transformation du liquide en solide. Elle se caractérise par la chute de mobilité de la matière. La solidification propre à l'acier faiblement allié est présentée ici.

Lors de la solidification, de la chaleur est dégagée : environ 270MJ par tonne d'acier[7]. La solidification démarre dans les zones les moins élevées en température. Dans le moule, cela engendre une direction privilégiée de solidification de l'acier allant des parois pour s'étendre jusqu'au cœur de l'acier. De manière générale, la solidification démarre au contact du moule en formant une structure colonnaire puis, équiaxe en se rapprochant du centre du lingot et se développe de façon dendritique. Un mélange des deux structures peut apparaître à leur frontière. Ces structures sont appelées texture de grain. La Figure II-1 résume cette morphologie. Dans la plupart des applications, une structure soit colonnaire soit équiaxe est souhaitée pour la pièce coulée. La répartition de ces deux structures a une influence sur les propriétés de l'acier.

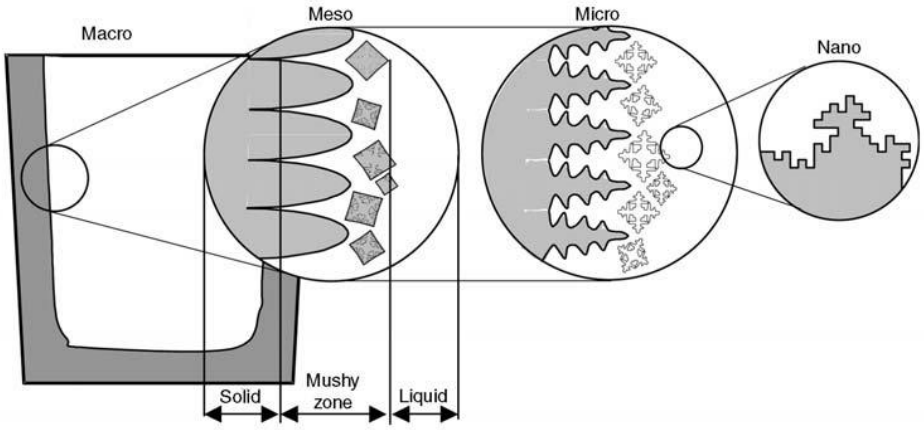



**Figure II-1 : Morphologie cristalline de solidification typique d'un lingot à différentes échelles** [8]

La microstructure de solidification de l'acier est une fonction de la composition chimique et de la vitesse de refroidissement. Lors de ce phénomène, différents constituants sont susceptibles d'apparaître. Ils sont présentés sur le diagramme d'équilibre (fer-carbone). La microstructure de solidification des aciers

faiblement alliés est faite de dendrites équiaxes ou colonnaires, indépendamment des conditions de coulée et de la désoxydation. Les contours des troncs primaires des dendrites colonnaires sont orientés perpendiculairement à la surface de refroidissement. La structure dendritique typique de l'acier est particulièrement bien mise en évidence dans les retassures et révélée par un microscope électronique à balayage comme le montre la Figure II-2.

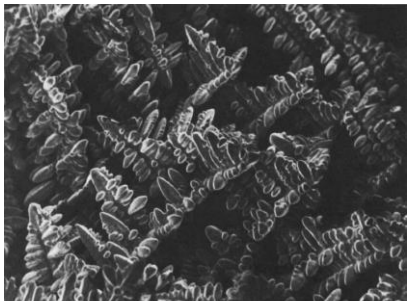


**Figure II-2 : Micrographie sur MEB du cœur d'un acier à faible teneur en carbone coulé en lingot montrant des pics de dendrite (bras primaire) et des bras secondaires. Unetched. 10_. Courtesy of B.L. Bramfitt and J.R. Kilpatrick** [9]

La diffusion des éléments d'alliage est plus lente dans le solide que dans le liquide. Ainsi, pendant la solidification, le carbone, le soufre et les autres éléments sont rejetés à l'avant du front de solidification par les dendrites riches en fer provoquant une ségrégation. C'est pourquoi les compositions sont différentes entre liquide et solide. Pour les aciers faiblement alliés, la structure de solidification est constituée en premier lieu de grains d'austénite puis de ferrite δ + austénite. Pour l'acier, l'austénite se transforme en ferrite et perlite si la composition est hypoeutectoïde et en cémentite et perlite pour les aciers hypereutectoïdes, selon le diagramme fer-carbone [10]. En fonction de la vitesse de refroidissement et de la composition, les aciers faiblement alliés peuvent avoir diverses microstructures constituées de différentes formes et combinaisons de perlite, de bainite, de martensite, de cémentite et de ferrite. Les aciers fortement alliés peuvent avoir une structure austénitique, même après refroidissement à la température ambiante.

La microstructure attendue de l'acier bas carbone (0,20%) est présentée sur la Figure II-3. Elle est principalement composée de ferrite présentant les grains cristallins polyédriques usuels. Aux jonctions de nombreux grains de ferrite, certaines zones sombres sont présentes, une preuve de l'existence dans le métal d'un autre constituant. Comme la ferrite est pratiquement exempte de carbone, ce dernier doit se retrouver dans ces masses sombres. Le carbone présent dans l'acier n'existe pas à l'état libre il est donc combiné avec d'autres composants. Dans le cas d'acier à 0,2% de carbone ce composant correspond à la perlite. Un recuit de courte durée à des températures suffisamment élevées permet l'austénitisation d'un échantillon et produit une microstructure exempte de constituants hors équilibre (en particulier, bainite, martensite et ferrite massive). Ainsi la structure originale dendritique n'est plus visible.

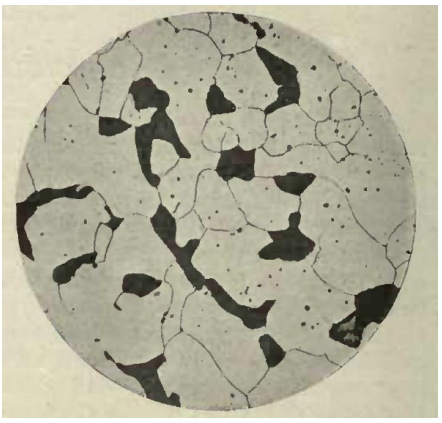


**Figure II-3 : Structure d'un acier bas carbone (0,20%), grossissement x200** [11]

L'acier se rétracte lors de la solidification pouvant créer des manques de matière qui fragilisent la pièce sans compensation par masselottage. Ce phénomène de retrait se produit à différentes échelles provoquant soit des retassures à l'échelle macroscopique, soit des microporosités à l'échelle de grain. D'autres phénomènes peuvent générer de la microporosité, tels que le gaz en excès (azote ou hydrogène). Les effets néfastes de ces « défauts » peuvent être réduits en corroyant l'acier, ce qui va permettre aux microretassures de se ressouder. C'est pourquoi les aciers corroyés offrent généralement des propriétés mécaniques plus élevées que les aciers moulés, notamment concernant la résistance aux chocs.

Des problèmes de retard de solidification ou surfusion peuvent apparaître, c'est-à-dire que l'acier peut rester liquide en dessous de son point de fusion. En laboratoire, des surfusions de plusieurs centaines de degrés sont possibles mais ceci n'est pas reproductible à l'échelle industrielle. L'ajout de particules très fines, appelées agents inoculants vont permettre de déclencher la solidification non seulement à des températures plus élevées mais dans toute la masse de l'acier fondu et pas seulement près des parois du moule. Théoriquement l'inoculant parfait devrait avoir les propriétés suivantes [7]:

- Avoir un angle de contact faible avec le solide à former donc une tension interfaciale liquide/substrat élevée
- Etre chimiquement stable dans le liquide, et présenter une surface physiquement active

Il est difficile de vérifier cette théorie en pratique à cause du manque de connaissance des grandeurs physico-chimiques impliquées.

Ces inoculants se retrouveront en fin de solidification sous forme d'inclusions qui seront désignées comme non-métalliques. La plupart de ces inclusions non-métalliques ne sont pas affectées par le traitement thermique ultérieur et restent donc inchangées pendant les transformations de phase, conservant ainsi leur position d'origine et leur forme dans le lingot solidifié. Certaines inclusions non-métalliques se forment dans le liquide avant solidification comme les aluminates et les silicates, d'autres, lors de la solidification comme les sulfures. Ces inclusions auront un impact sur les propriétés mécaniques de l'acier [12].

## II.2 Procédés de fusion

Pour qu'il y ait solidification, il faut d'abord un l'état liquide. La fusion des métaux est complexe. Des procédés sont mis en place pour obtenir la nuance voulue et les propriétés mécaniques nécessaires aux produit final. Les étapes du procédé décrites dans ce paragraphe concernent les aciers faiblement alliés non corroyés.

## II.2.1 L'enfournement

L'élaboration de l'acier consiste à assurer les besoins qualitatifs et quantitatifs nécessaires à l'obtention de l'ensemble des caractéristiques demandées à la pièce moulée. Il faut déterminer de façon précise les éléments d'aciers recyclés, de retour de fusion, les éléments d'alliage, les matières premières des laitiers... pour ensuite livrer à l'atelier de moulage :

- Le tonnage d'acier liquide nécessaire à la coulée des pièces
- La composition chimique spécifiée en éléments principaux et en éléments résiduels
- La température de coulée en poche suffisante

Ces critères vont dépendre du type de four utilisé :

- Le four à induction ne modifie pratiquement pas la composition chimique
- Le four à arcs forme un laitier permettant de larges possibilités d'élaboration

Les enfournements comprennent la charge métallique ainsi que des additions minérales nécessaires à la constitution des laitiers dans le cas des fours à arcs. Les laitiers ont un rôle d'isolant entre le métal et l'atmosphère. Ils se forment en surface par oxydation du métal liquide et par dissolution du réfractaire. D'autres éléments (comme la chaux) peuvent être ajoutés au laitier en fonction des caractéristiques de l'acier recherché.

La charge métallique enfournée comprend les retours internes (entre 45% et 60%) et les charges en provenance du commerce. Les retours internes sont composés de jets de coulée, masselottes, pièces rebutées, ébarbages et tournures. Ils sont en général recyclés en totalité. Ils doivent être soigneusement séparés par nuances et préparés de manière à éliminer les crasses, les restes de moules et autres filtres. Bien que le recyclage permanent des retours contribue à l'augmentation de la teneur en éléments résiduels (Ni, Mo, Cr), en gaz dissous ($N_2$, $H_2$ au four à induction), cette pratique contribue à stabiliser la composition chimique de la charge [13].

## II.2.2 La décarburation

La décarburation ou affinage est, comme son nom l'indique, une opération métallurgique qui consiste à éliminer une partie du carbone contenu dans l'acier liquide. Elle n'est possible que dans les fours à arcs, les convertisseurs et certains réacteurs de métallurgie secondaire.

Elle permet essentiellement :

- D'ajuster la teneur en carbone
- De créer un brassage intense du bain liquide qui conduit à une grande homogénéité thermique et chimique
- D'éliminer par scorification les éléments résiduels fortement oxydables (Al, Ti...)
- De diminuer les teneurs en gaz dissous ($N_2$, $H_2$)
- De favoriser le piégeage des inclusions par décantation vers le laitier

En résumé, l'opération d'affinage ne se limite pas seulement à l'élimination d'une partie du carbone, mais en provoquant le travail du bain, elle améliore considérablement les caractéristiques des aciers.

La réaction de base est l'oxydation du carbone dissous par l'oxygène, celui-ci étant apporté soit sous forme gazeuse, soit sous forme d'oxydes métalliques (FeO par exemple) :

$$C + O \rightarrow CO$$

Cette réaction est fortement exothermique et elle produit à l'intérieur du bain d'acier d'importants volumes de CO qui se dégagent sous forme de bulles gazeuses qui entraînent avec elles les impuretés et les gaz dissous [13].

## II.2.3 Déphosphoration

La déphosphoration est une opération métallurgique classique qui permet d'abaisser la teneur en phosphore afin d'éviter la formation de criques internes à l'acier [14]. Les différents procédés industriels s'articulent autour de l'oxydation du phosphore et du piégeage de l'oxyde formé par un laitier qui sera ensuite éliminé. Pour être efficace, le laitier doit être basique, ce qui implique également l'utilisation d'un réfractaire basique pour la construction du garnissage du four. Le phosphore s'oxyde suivant la réaction [13]:

$$2P + \frac{5}{2}O_2 \Leftrightarrow P_2O_5$$

Cette étape est indispensable pour l'élaboration de l'acier à l'échelle industrielle. Cependant les aciers utilisés pour cette étude conservent une teneur en phosphore inférieure à celle spécifiée même après refonte. Pour éviter un alourdissement du processus de fusion, cette étape ne sera pas mis en œuvre dans la suite de cette étude.

## II.2.4 Désulfuration

La désulfurisation permet de réduire la teneur en soufre afin de limiter la formation d'inclusions de sulfure pouvant être nocives pour l'acier [13]. Elle se fait principalement par la formation de sulfure de calcium, provenant d'oxyde de calcium (chaux). Les réactions se produisant dans le laitier sont résumées ainsi [13] :

$$CaO \rightarrow Ca + O$$

$$Ca + S \rightarrow CaS$$

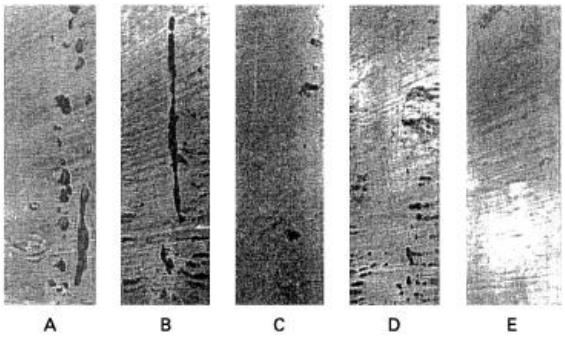
Comme pour la déphosphoration, la désulfuration est une étape importante dans l'élaboration de l'acier. Cependant le soufre est responsable des principales inclusions observées par la suite. Dans le cadre de cette étude, la quantité de sulfures sera volontairement amplifiée pour deux raisons :

- Plus leur nombre est important, plus l'effet de l'inoculation sera visible
- Plus la population est importante, plus le traitement statistique des résultats est pertinent

## II.2.5 Désoxydation

La désoxydation ou calmage est une étape importante en fonderie. Le but est de prévenir les dégagements gazeux éventuels lors de la solidification et du refroidissement de la pièce moulée. Ces dégagements gazeux sont susceptibles de créer des défauts tels que les piqûres ou les soufflures ou des impuretés nocives pour l'acier. Cette étape permet aussi de contrôler la teneur en oxygène, en azote et en hydrogène. En théorie, il existe plusieurs méthodes pour contrôler la teneur en hydrogène mais industriellement seul le brassage sous vide semble être efficace.[13]

Le contrôle de la teneur en oxygène permet de diminuer les défauts volumiques (Figure II-4).




**Coupe longitudinale de jets de 80 mm de diamètre en acier** à 0,32% C et 0,5 à 0,6% Mn, coulés dans des moules en sable vert, **après désoxydation à différents taux, à l'aide de Si ou Al**

A = Sans aluminium, Si = 0,10 %
B = Sans aluminium, Si = 0,25 %
C = Sans aluminium, Si = 0,45 %
D = Al : 150 g/t, Si 0,12 %
E = Al : 1000 g/t, Si 0,12 % (Al résiduel = 0,075 %)

Les taches noires présentes sur les coupes d'acier correspondent à des porosités gazeuses de CO provenant de la réaction C + O → CO. L'addition d'éléments désoxydants (Al, Si) en quantité suffisante permet de les éliminer (coupe E).

**Figure II-4 : Maîtrise de la désoxydation, porosités provoquées par le dégagement de CO [13]**

Comme le montre la Figure II-4, l'oxygène a tendance à s'associer avec le carbone pour créer une molécule de gaz de CO. Ce gaz se retrouve piégé dans la masse et fragilise la pièce en créant des porosités. En faisant réagir l'oxygène avec d'autres éléments, ce dernier précipite sous forme d'oxydes qui pourront décanter et ainsi évacuer l'oxygène. Cependant si ces oxydes n'ont pas le temps de décanter ils participeront à la détérioration de la propreté inclusionnaire.

Les désoxydants classiques sont le silicium et le manganèse, leur enthalpie de formation avec l'oxygène étant plus faible que celle du carbone (Figure II-5). Cependant en pratique, ces désoxydants ne sont pas suffisamment efficaces pour réduire les défauts volumiques. Il leur sera préféré des désoxydants avec des enthalpies de formation encore plus faibles tel que l'aluminium, le magnésium, le calcium et le zirconium. Ce sont des désoxydants couramment utilisés en conditions industrielles.

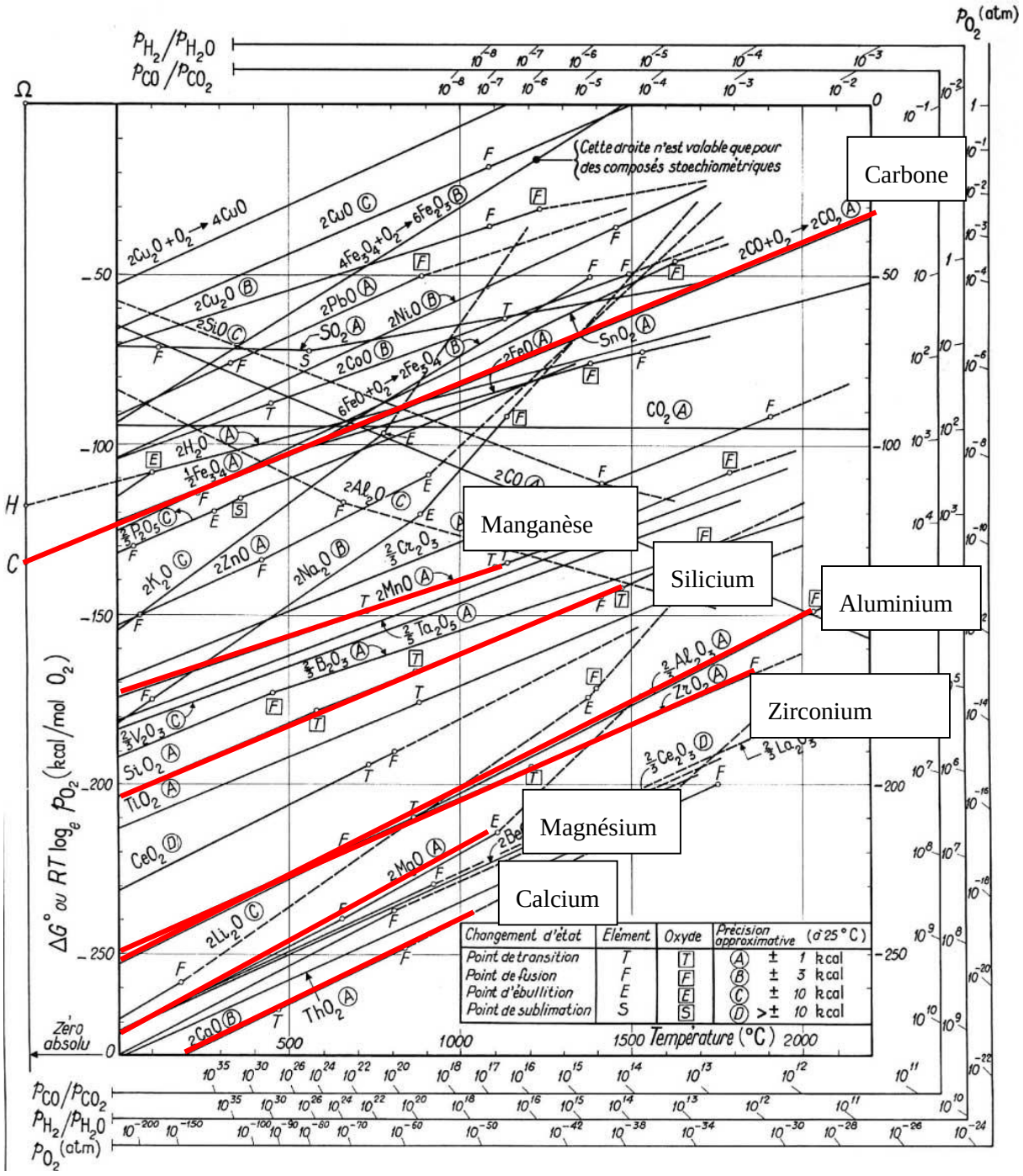



**Figure II-5 : Enthalpie libre standard de formation des oxydes en fonction de la température [15]**

La Figure II-5 montre les enthalpies de formation des oxydes en fonction de la température. Plus l'enthalpie de formation est faible plus il sera facile pour l'élément de réagir avec l'oxygène. Le choix des désoxydants se portera plus sur les éléments du bas de la figure.

Concernant le contrôle de la teneur de l'azote, le principe est le même que pour l'oxygène. L'azote peut conduire à la formation de bulles gazeuses et pour éviter cela, il est associé avec d'autres éléments pour précipiter en nitrures. D'après la Figure II-6, les éléments les plus efficaces sont le zirconium et le titane. Cependant, ceux-ci ont une affinité plus grande avec l'oxygène comme l'indiquent la Figure II-5 et la Figure II-6. Pour effectuer une dénitruration il faut donc que l'acier soit au préalable complétement désoxydé.

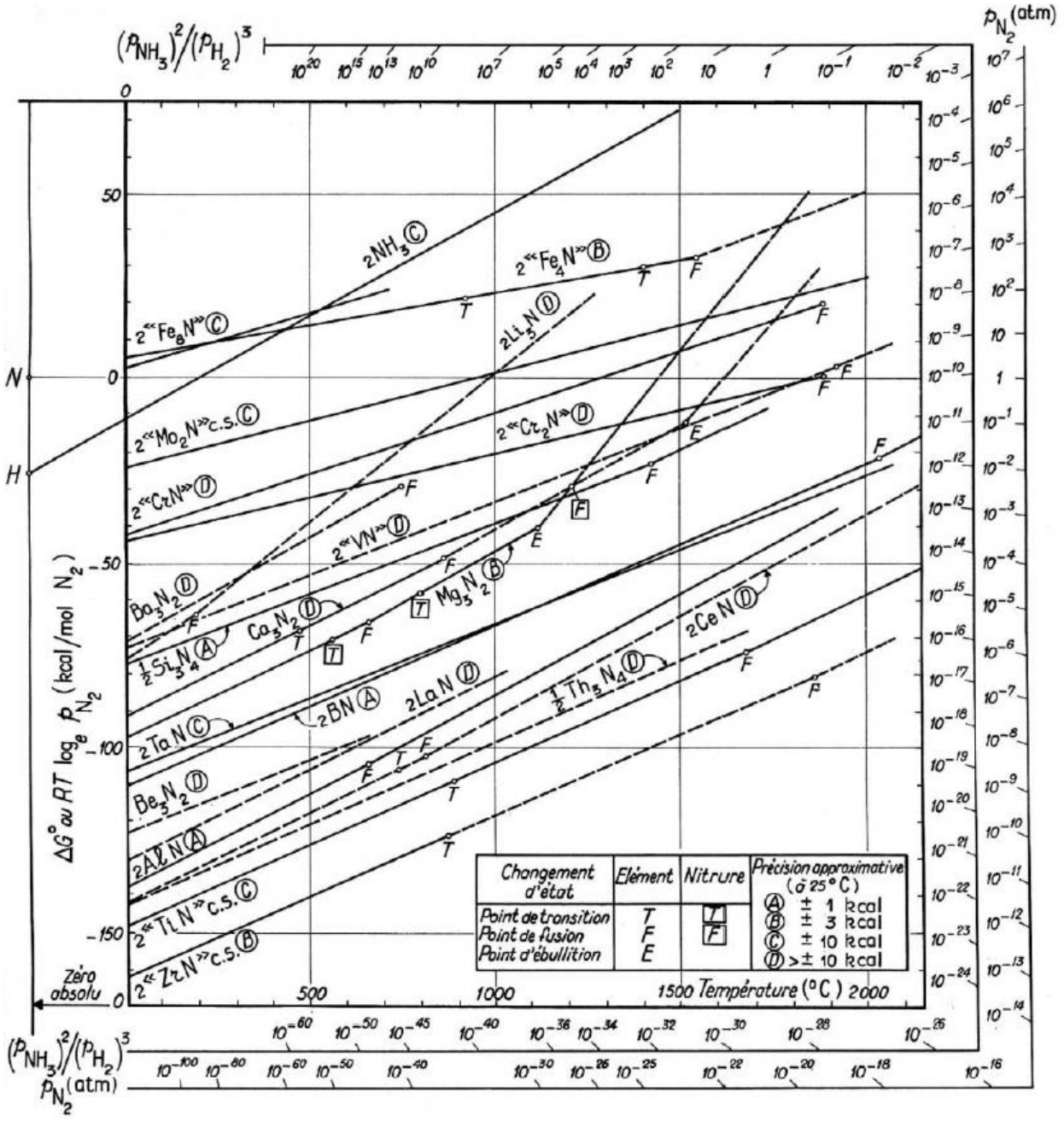



**Figure II-6 : Enthalpie libre standard de formation de nitrures en fonction de la température [15]**

# II.3 Métallurgie secondaire

En plus des procédés de fusion expliqués précédemment, d'autres processus peuvent être mis en place toujours dans le but d'améliorer le produit final. Tous ces procédés annexes à celui de fusion principale sont classés dans la métallurgie secondaire. Cela peut concerner, par exemple, le transfert de l'acier liquide dans un deuxième four ou toutes les opérations se déroulant lorsque l'acier se trouve dans la poche de coulée.

La métallurgie secondaire a connu un perfectionnement dans les années 90. Elle permet notamment d'augmenter la propreté des aciers mais elle allonge aussi les temps d'arrêt dans la production et nécessite des installations lourdes. Pour les aciéries à faible tonnage cela peut requérir un système de chauffage complémentaire [16].

Certaines aciéries utilisent quand même des procédés de métallurgie secondaire pour avoir une qualité d'acier plus élevée. Les systèmes les plus utilisés sont les convertisseurs AOD (Argon Oxygen Decarburization) et VOD (Vacuum Oxygen Decarburization). Il en existe d'autres mais ils sont dérivés des systèmes précédents.

Les procédés d'affinage consistent en une décarburation puis une désulfuration et désoxydation. Dans le convertisseur trois phases existent :

- Une phase liquide de métal en fusion
- Une phase gazeuse contenant essentiellement du CO
- Une phase de laitier

Pour ces aciers soumis aux convertisseurs, une très faible teneur en soufre est souhaitée. Afin d'atteindre cet objectif, le laitier utilisé sera à base de CaO. Celui-ci réagira avec le soufre pour former du sulfure de calcium comme explicité précédemment. Pour une bonne désulfuration, la teneur en oxygène du laitier doit être aussi basse que possible.

## II.3.1 Le convertisseur AOD

Il s'agit du type de convertisseur le plus fréquemment utilisé. Le réfractaire du convertisseur est généralement à base de dolomie (carbonate double de calcium et de magnésium : $CaMg(CO_3)_2$). Le principe consiste à insuffler de l'oxygène et de l'argon sous pression réduite [17]. L'argon va diluer la concentration de CO. La teneur en carbone est abaissée sans avoir besoin de monter haut en température. L'oxygène sert surtout à la décarburation de l'acier. L'argon sert de mélangeur permettant d'évacuer les impuretés en les faisant remonter. Ce brassage ajouté à l'action du laitier permet aussi d'obtenir de très faibles teneurs en soufre, autour de 0.015% voire moins.

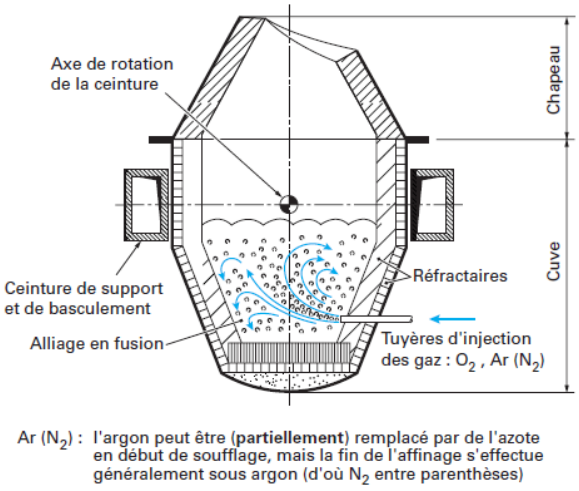



**Figure II-7 : Coupe schématique d'un convertisseur AOD [18]**

La capacité de convertisseur la plus courante est de 110-120 tonnes et la plus élevée est de l'ordre de 160 tonnes. Ce sont des capacités bien supérieures aux volumes de SAFE Metal (7 tonnes pour l'un des sites). A titre d'exemple, des essais ont été réalisés sur convertisseur AOD [19] pour 3 nuances d'acier : deux aciers faiblement alliés (0,23% C et 1,10-1,20%Mn) et un acier inoxydable. Les propriétés mécaniques obtenues sont décrites dans le Tableau II-1. Ces données pourront, par la suite, être comparées aux résultats obtenus sur des échantillons traités par inoculation seule. L'objectif est d'obtenir des résistances aux chocs (Kv) similaires à celles obtenues par AOD.

**Tableau II-1 : Caractéristiques mécaniques-Valeurs moyennes ou fourchettes sur cinq coulées par nuance et par mode d'élaboration [19]**

| | | Rm (MPa) | Rp 0.2% (MPa) | A (%) | Z (%) | Kv (J) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acier faiblement allié 1 | Four ARC | 617 | 381 | 26 | 59 | 50 |
| | AOD | 629 | 409 | 27 | 58 | 86 |
| | NF A32-051 | ≥560 | ≥320 | ≥15 | ≥25 | ≥22 |
| Acier faiblement allié 2 | ARC début de coulée | 672 | 515 | 17 | 48 | 57 |
| | ARC fin de coulée | 749 | 606 | 20 | 60 | 76 |
| | AOD début de coulée | 658 | 503 | 19 | 54 | 87 |
| | AOD fin de coulée | 762 | 595 | 21 | 64 | 131 |
| | NF A32-054<br>N+R(1)<br>TL+R(2) | ≥600<br>≥700 | ≥400<br>≥600 | ≥15<br>≥10 | ≥30<br>≥25 | ≥25<br>≥22 |
| Acier inoxydable | AOD début de coulée | 495 | 225 | 44 | 73 | 170 |
| | AOD fin de coulée | 560 | 260 | 55 | 80 | 220 |
| | NF A32-055 | ≥450 | ≥190 | ≥40 | - | ≥80 |

(1) Normalisation plus revenu 600-650°C – (2) Trempe à l'huile plus revenu 600-650°C.

Plus la répartition des inclusions est homogène et leur nombre optimisé, plus les valeurs de la résistance aux chocs sont élevées. Ces valeurs pourront servir de comparaison à celles présentées dans le chapitre V.

## II.3.2 Convertisseur VOD

Dans le cas du convertisseur VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation), l'acier est affiné sous vide. Ce système présente un désavantage majeur par rapport au système AOD, il nécessite en effet une décarburation préliminaire de l'acier avant utilisation. En revanche, les teneurs finales en soufre et en oxygène dans l'acier peuvent descendre plus bas qu'avec le système AOD [20]. Les teneurs obtenues sont les suivantes :

- Carbone : < 0.010%
- Soufre : <0.002%
- Oxygène : <0.04%

De plus, ce système permet d'obtenir une excellente propreté inclusionnaire.

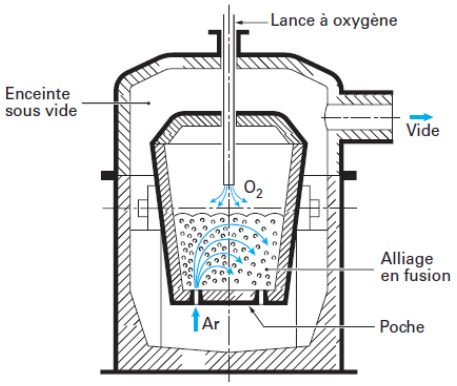



**Figure II-8 : Coupe schématique d'une installation d'affinage sous vide (VOD) [18]**

Comme on peut le voir sur la Figure II-8 et contrairement au système AOD, l'argon et l'oxygène ne sont pas injectés par la même buse d'entrée. Une enceinte sous vide est aussi nécessaire en plus de la cuve contenant l'acier liquide.

## II.3.3 Métallurgie en poche

Lorsque que l'acier est dans la poche de coulée, il peut être soumis à différentes opérations métallurgiques. Ces opérations sont aussi désignées comme de la métallurgie secondaire car des systèmes en plus de la poche de coulée sont nécessaires. Cela peut concerner :

- L'addition d'éléments
- La poursuite de la désoxydation
- L'homogénéisation du bain

En ce qui concerne l'addition d'éléments et la poursuite de la désoxydation, il existe la technique du fil fourré (Figure II-9). Cette technique permet d'introduire les éléments à l'abri de l'air en fondant un fil fourré dans le bain liquide. Une désoxydation par cette technique à l'aluminium, calcium, terres rares, etc. permet d'obtenir une meilleure propreté inclusionnaire.

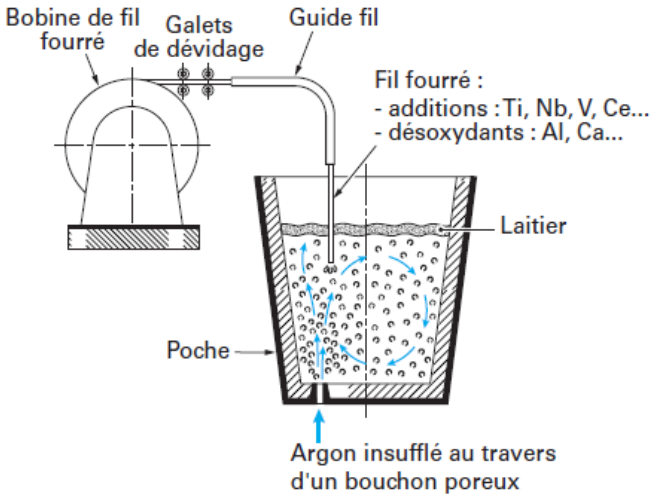



**Figure II-9 : Installation de métallurgie en poche [18]**

Suite à tous ces procédés, l'acier est enfin arrivé dans le moule et peut solidifier. Se faisant, les inclusions se forment et se déplacent.

# II.4 Inclusions

Les inclusions influent sur la microstructure de l'acier. Elles sont étroitement liées à la solidification et agissent ainsi sur les propriétés mécaniques de l'acier.

La demande toujours croissante d'acier de qualité a permis de revoir les propriétés mécaniques à la hausse et de renforcer les contrôles de propreté de ces métaux. Les propriétés mécaniques de l'acier sont dépendantes de la fraction volumique, la taille, la distribution et la morphologie des inclusions et des précipités qui agissent comme amplificateur de contraintes. La plupart des propriétés mécaniques diminuent à cause des inclusions si elles ne sont pas maitrisées par leur taille et leur densité. René Castro [12] propose une définition des inclusions :

> *« Les inclusions sont des éléments de structure constitués par des combinaisons plus ou moins complexes entre un ou plusieurs métaux et un ou plusieurs métalloïdes, le plus souvent l'oxygène et le soufre, mais également l'azote, le phosphore, etc., et ayant dans le métal une solubilité nulle ou très faible à l'état solide. Elles sont le plus généralement colorées, visibles sans attaque sur une coupe micrographique, sous forme d'éléments isolés ou en association, de dimensions dépassant rarement une fraction de millimètre, et la densité de répartition est plus ou moins irrégulière et très inférieure à celle des éléments de structure usuels du métal »*[12]

Les tailles limites des inclusions sont présentées dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2 : Critères de propreté pour différents aciers [21]**

| Produit d'acier | Fraction maximum d'impuretés | Taille maximum des inclusions |
|---|---|---|
| Automobile et feuille embouties | C<30 ppm, N<30ppm, OT* < 20 ppm | 100 µm |
| Boîtes embouties et laminées | C<30 ppm, N<35ppm, OT*<20 ppm | 20 µm |
| Tuyaux | S<30 ppm, N<30ppm, OT*<30 ppm, | 100 µm |
| Roulements à billes | OT<10 ppm, | 15 µm |
| Câbles pour pneu | H<10 ppm, N<40ppm, OT*<15 ppm, | 20 µm |
| Tôle forte | H<10 ppm, | Inclusion seule 13 µm |
| | N entre 30 et 40 ppm, OT*<15 ppm, | Amas 200 µm |
| Câbles | N<60ppm, OT*<30 ppm, | 20 µm |

*OT : teneur en oxygène totale

Les inclusions non-métalliques dans l'acier sont classées selon leur type, endogène et exogène en fonction de leur origine de formation. Les inclusions considérées comme non-métalliques sont des oxydes, des sulfures et des nitrures qu'elles soient associées avec des alcalino-terreux tels que Na, K, Mg, Ca ou Ba, ou des métaux de transition tels que Ti, V, Zr, Nb, Ni, Cu et Pb. Ces inclusions non-métalliques sont bien visibles en microscopie optique après un polissage miroir de l'acier et leur aspect donne une idée de leur nature. Par exemple, les nitrures formés avec Ti, V, Zr, Nb ont un éclat métallique très clair et coloré. Les autres types de nitrures (formés avec Na, K, Mg, Ca, Ba) sont plus foncés. Cependant les deux types de nitrure ont une influence similaire sur le comportement mécanique de l'acier.

Il existe des inclusions dites métalliques mais elles n'apparaissent pas dans le type d'acier étudié ici et sont beaucoup moins courantes.

## II.4.1 Les inclusions endogènes

Les inclusions endogènes sont formées à partir des éléments constitutifs de l'acier ; elles sont issues principalement de la désoxydation ou précipitent pendant le refroidissement ou la solidification. La désoxydation génère la plupart des inclusions à base d'aluminium pour les aciers calmés à l'aluminium, et les inclusions à base de silicium pour les aciers calmés au silicium. Les inclusions d'aluminium sont dendritiques quand elles se forment avec une grande quantité d'oxygène.

En fonction du moment de leur formation, les inclusions endogènes peuvent être de deux types :

- Primaires lorsqu'elles se forment à partir d'un élément épurant ajouté au bain liquide
- Secondaires lorsqu'elles se forment durant le refroidissement de l'alliage

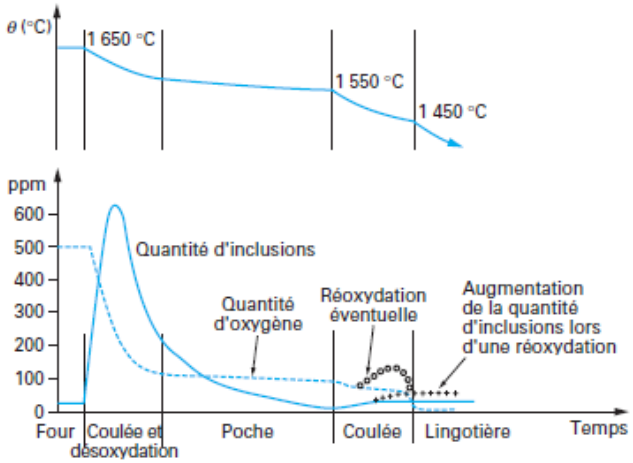



**Figure II-10 : Schéma de genèse temporelle des inclusions (désoxydation + décantation) [12]**

Les étapes de formation des inclusions peuvent être expliquées comme suit (Figure II-10). Peu de temps après l'ajout de désoxydant, les particules précipitent ou germent puis grandissent rapidement. Commençant par une rapide sursaturation locale des désoxydants lors de leur ajout, la germination est hétérogène même pour les désoxydants forts, et se produit en 1 à 10 µs. Lorsque la sursaturation diminue les oxydes croissent et s'agglomèrent. Ajouter à nouveau un désoxydant peut s'avérer nécessaire. Au moment de l'introduction de désoxydant des inclusions primaires apparaissent. Ce sont des inclusions qui se forment au moment de l'ajout d'élément épurant. Puis lors du refroidissement, la solubilité des éléments diminue provoquant l'apparition d'inclusions secondaires. [12]

Pour favoriser la dissolution des éléments d'additions, une agitation en poche par insufflation d'argon est appréciable. Une désoxydation sous vide favorise la réduction d'inclusion en abaissant la teneur en oxygène à 15-50 ppm et permet de réduire la formation des inclusions primaires et de mieux les répartir.

Selon la norme NF EN 10247, les inclusions sont classées par groupe.

Concernant les inclusions de sulfure, il en existe 3 types rassemblés sous le groupe nommé A. Le type AI est sphérique, gris et réparti au hasard et c'est le moins nocif des trois pour l'acier. Le type AII est allongé, gris, et forme des chapelets alignés de façon plus ou moins discontinue. Le type AIII est polyédrique, gris et localisé aux joints de grains de solidification.

Le groupe B est constitué des alumines ; les particules sont anguleuses, noirâtres ou bleuâtres, rassemblées sous forme de grappe ou isolées.

Le groupe C est formé par les silicates ; les particules sont globulaires ou presque, noires ou gris foncé, homogènes ou hétérogènes.

Le groupe D est constitué d'oxydes globulaires. Leur répartition est homogène, ce qui diminue les risques de fragilisation dans l'acier.[12]

Le groupe E divisé en sous-groupes comprend les nitrures. En ce qui concerne le sous-groupe Ed, les particules sont polyédriques de couleur jaune et dispersées. Concernant le sous-groupe Eg, les particules ressemblent à celles du groupe Ed sauf qu'elles sont rassemblées en grappe.

Les inclusions de sulfure de manganèse, principales inclusions présentes dans les aciers moulés, se forment fréquemment dans les régions interdendritiques et les joints de grains primaires, là où le liquide se solidifie en dernier. Des inclusions de sulfure notamment de type II, sont souvent retrouvées dans les aciers calmés à l'aluminium[22][23][24]. La Figure II-11 montre des sulfures de manganèse qui ont ségrégé aux joints de grain formant une ligne imaginaire. Ces inclusions sous cette forme sont très nocives pour l'acier ; elles favorisent la fragilité de l'acier en formant des amorces de fissuration.

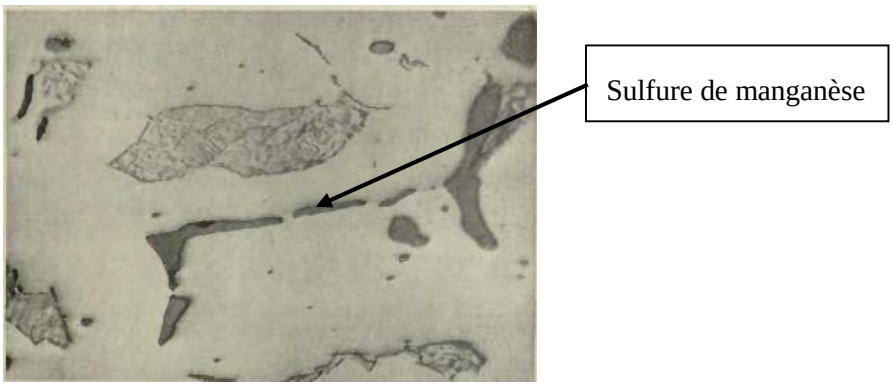



**Figure II-11 : Sulfure de manganèse formant une ligne dans l'acier faiblement allié avec des particules de perlite, grossissement x2000** [11]

Les sulfures peuvent aussi s'associer au calcium et à l'aluminium pour former des inclusions plus complexes. La Figure II-12 montre une inclusion typique contenant du calcium où le sulfure de calcium forme une enveloppe autour d'un noyau d'aluminate de calcium.[9]

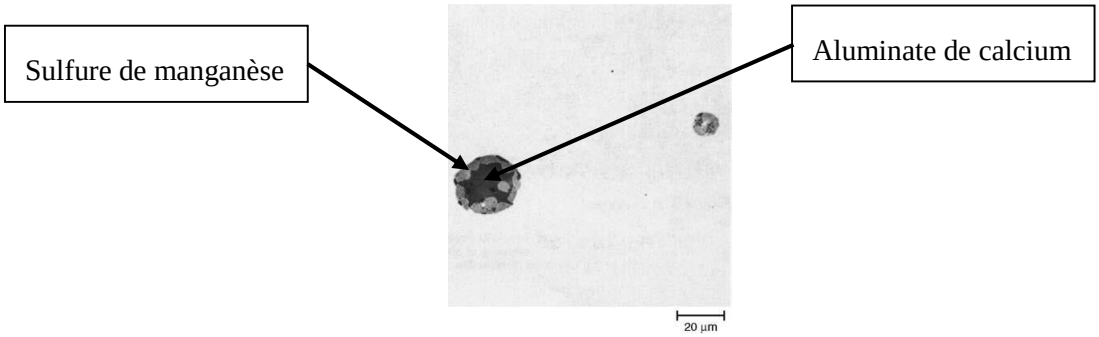



**Figure II-12 : Acier à faible teneur en carbone montrant des inclusions de sulfure de calcium en bordure extérieure (gris clair) et un cœur en aluminate de calcium (gris foncé). La matrice est de la perlite et de la ferrite. Poli. x500. Courtesy of B.L. Bramfitt and J.R. Kilpatrick** [9]

## II.4.2 Les inclusions exogènes

Les inclusions exogènes se forment à partir de composés chimiques extérieurs à l'acier mais réagissent aussi partiellement avec le métal ce qui donne des inclusions mixtes. Les éléments extérieurs viennent de la matière réfractaire constituant la paroi du four ou du moule. Ces matériaux vont être entrainés

dans le moule. Les inclusions peuvent se former avant ou pendant la solidification. Les inclusions exogènes ont des effets néfastes sur l'usinage, la qualité de surface et les propriétés mécaniques à cause de leur taille importante et leur localisation proche de la surface. Ces inclusions viennent principalement de la réoxydation, de l'entrainement de laitier, de l'érosion du revêtement et de réactions chimiques. Elles flottent facilement à la surface, et sont donc plutôt concentrées dans des régions de solidification rapide ou dans les zones où elles migrent par transport de fluide alors que leur flottaison est entravée. Par conséquent elles sont souvent situées près de la surface. Les raisons de l'emprisonnement de ces larges inclusions pourraient être dues à :

- Des systèmes de coulée à trop haut débit ou inadéquats qui favorisent l'entraînement d'air ou l'érosion de l'entonnoir de coulée, du canal de coulée, et des réfractaires des attaques de coulée
- Une surchauffe insuffisante
- La conception de la partie inférieure du moule : présence de contre dépouilles, de dépressions dans la paroi du lingot, ou d'angles aigus entre la paroi et le fond ;
- L'emprisonnement du laitier dans le moule lors de l'écoulement du fluide ou l'entraînement d'inclusions flottantes avant qu'elles n'entrent complètement dans le laitier
- La convection naturelle, qui transporte les inclusions le long de l'enveloppe de solidification au fond du lingot
- La chute de lourds cristaux équiaxes qui capturent et transportent les inclusions exogènes flottantes vers le bas, ou réduisent leur flottaison.

Les inclusions exogènes ont les caractéristiques suivantes :

- Une composition multiphase : leur taille et composition dépendent du type de désoxydant et de son ordre d'addition.
- Elles agissent comme des sites de germination endogènes pour la précipitation de nouvelles inclusions pendant leur mouvement dans l'acier fondu.

Les inclusions endogènes et exogènes ont des dimensions, des formes, des états différents et sont réparties dans des sites variables. La granulométrie peut être définie par la distribution en nombre d'inclusions, la distribution en masse et la distribution statistique.[12]

## II.4.3 Les inclusions de terres rares

L'utilisation des terres rares (La, Ce…) pour améliorer les propriétés mécaniques de l'acier se retrouve dans de nombreuses études notamment en sidérurgie[25][26][27][28][29]. Les terres rares constituent donc des éléments d'additions importants pour la suite de cette étude. C'est pourquoi il est intéressant de décrire plus en détails les inclusions dues à l'ajout de terres rares dans l'acier.

### II.4.3.1 Rappel des propriétés des terres rares

Les terres rares sont principalement utilisées sous forme de mélange plutôt qu'en élément seul. Les terres rares regroupent les 15 lanthanides ainsi que le scandium et l'yttrium. Le Tableau II-3 rappelle les propriétés physiques des terres rares principales par comparaison au fer. Les terres rares ont des points de fusion plus faible que celui du fer, cela favorise une dissolution rapide dans l'acier.

**Tableau II-3 : Propriétés physiques des terres rares et du fer**

| Elément | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) | Densité (kg/m$^3$) | Chaleur de fusion (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 1536 | 2859 | 7860 | 15.5 |
| Ce | 804 | 3599 | 6800 | 9.2 |
| La | 920 | 4516 | 6200 | 10.0 |
| Nd | 1024 | 3299 | 7000 | 10.9 |
| Pr | 935 | 3449 | 6800 | 10.0 |

La Figure II-13 présente le diagramme de phase binaire du fer et du cérium. Il présente un point eutectite pour une composition de 90% de Ce et 10% de fer. Le cérium est utilisé en très faible quantité. Il est à la limite de l'état liquide après introduction dans l'acier, sa dissolution sera plus efficace mais n'exclut pas la formation d'inclusions à base de cérium. Il faut alors s'assurer que ces inclusions sont bien réparties et ne provoquent pas une fragilisation de l'acier.

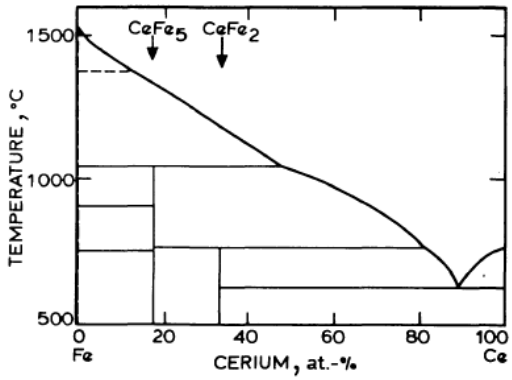



**Figure II-13 : Diagramme de phase binaire Fe-Ce [30]**

### II.4.3.2 Affinités des terres rares avec d'autres éléments

Les terres rares présentent des affinités principalement avec l'oxygène et le soufre comme le montre la Figure II-14. Cependant, leur pouvoir désoxydant est plus faible que celui de l'aluminium (voir Figure II-5). Dans le cadre de cette étude, l'acier étant désoxydé à l'aluminium, les terres rares seront utilisées comme éléments d'addition. Concernant l'affinité avec l'oxygène, les terres rares sont de très bons désoxydants de par leur énergie libre de formation standard faible [27]. Le cérium est susceptible de former deux types d'oxydes, $Ce_2O_3$ ou $CeO_2$. Concernant l'affinité avec le soufre, les inclusions formées par les terres rares sont généralement aussi associées avec l'oxygène formant ainsi des oxysulfures tel que le $Ce_2O_2S$ ou le $La_2O_2S$ [30].

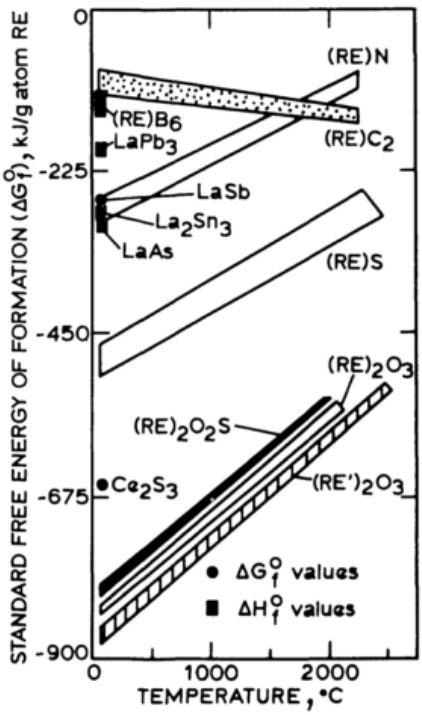



**Figure II-14 : Comparaison des énergies libres de formation des inclusions à base de terres rares en fonction de la température (RE= rare earths= terres rares) [30]**

### II.4.3.3 Effet d'addition des terres rares

Il est reconnu que les terres rares ont un effet désoxydant [30]. Si l'on souhaite éviter cet effet pour privilégier la désulfurisation, l'acier doit au préalable être entièrement désoxydé. C'est notamment le cas pour le cérium [31].

Les inclusions de terres rares peuvent former des oxydes et des sulfures mais pas de nitrure ni de carbure. D'après la Figure II-14, les formations des inclusions aux terres rares seront d'abord des oxydes puis elles précipitent en oxysulfures pour finir en sulfures de terres rares [32]. Ces dernières précipitent et flottent dans l'acier liquide permettant ainsi de réduire la quantité de soufre.

Les types de terres rares les plus utilisés sont le lanthane et le cérium. Il est cependant difficile de définir la quantité exacte de cérium et de lanthane pour obtenir les résultats optimums. La littérature [33] détermine un ordre de grandeur autour de 0.04% en masse d'addition de terres rares dans l'acier. Quant à la géométrie des particules contenant des terres rares, elles représentent généralement sous forme de poudre d'une granulométrie comprise entre 0,2 et 2 mm pour des essais de laboratoire.

Les énergies libres de formation (Figure II-14) indiquent que les nitrures de terres rares ont peu de risques de se former. Ceci est confirmé par la plupart des études menées sur le sujet [30]. Les terres rares ont peu d'affinité avec l'azote ce qui leur confère un avantage sur le zirconium ou le titane, eux-mêmes utilisés pour le contrôle des nitrures.

## II.5 Comptage inclusionnaire

L'analyse des inclusions permet de comprendre les phénomènes que celles-ci engendrent. Le comptage inclusionnaire est le premier moyen de quantifier les effets des inclusions. Plusieurs méthodes existent, certaines sont présentées ici. Les méthodes utilisées pour cette étude seront décrites de manière plus approfondie dans le chapitre IV. Il s'agit des méthodes utilisant différents types de microscopie.

## II.5.1 Méthodes à l'échelle macroscopique

### II.5.1.1 Essai de la cassure au bleu

Le principe de cet essai consiste à déterminer le nombre d'inclusions sur la surface d'une cassure ayant subi un « revenu au bleu » (300°C à 350°C). L'éprouvette est un parallélépipède de 10 à 20 mm d'épaisseur. Cette éprouvette est ensuite chauffée à l'air pour que la rupture se fasse à la température de fragilité du bleu pour obtenir deux tronçons de l'éprouvette observable à l'œil nu. La cassure passe par les alignements d'inclusions. L'examen se fait en observant les types d'inclusion, leur longueur, leur largeur, et leur répartition [34].

### II.5.1.2 Essai de l'éprouvette en gradins

Le principe de cet essai est de déterminer le nombre total et la répartition des inclusions non-métalliques en usinant une éprouvette en forme de gradins. Cet essai s'applique surtout sur les aciers laminés et forgés. Les inclusions sont ainsi observées à différentes profondeurs. Lors de l'examen de l'éprouvette, des précautions particulières doivent être observées. En effet, lors de l'usinage de l'éprouvette, il peut apparaître en plus des inclusions non-métalliques, des fissures, retassures, inclusions métalliques… [34]

### II.5.1.3 Examen magnétoscopique

Les ultrasons (décrits plus loin) et la magnétoscopie, aussi utilisés en méthodes microscopiques, ont l'avantage d'être des méthodes non destructives.

Le principe de la magnétoscopie consiste à soumettre une pièce à un champ magnétique, arrosée d'un liquide comportant une poudre magnétique [35]. Les défauts et notamment les inclusions non-métalliques provoquent une distorsion du champ magnétique induit. Cette distorsion attire et retient la poudre magnétique et donne ainsi une indication visible. Les défauts détectables sont les soufflures, les inclusions de sable et laitier, les retassures, les tapures, les criques, les inserts.

### II.5.1.4 Empreinte Baumann

Cette méthode permet de déterminer la teneur en soufre des aciers non alliés ou alliés par empreinte relevée sur papier photographique imbibé d'une solution acide comme l'acide sulfurique, citrique ou acétique. L'observation de l'empreinte n'est pas suffisante pour déterminer la teneur en soufre de manière certaine.

Après l'imbibition du papier dans la substance acide, ce dernier est appliqué sur une surface plane de la pièce testée. Le soufre réagit avec l'argent ($Ag_2S$) du papier faisant apparaitre des taches brunes. Cela permet d'observer la répartition du soufre sur la pièce. Plus la tâche sera sombre plus la concentration de soufre sera importante. La ségrégation est repérée par une concentration de points noirs. Ils peuvent être confondus avec des trous ou autres aspérités dues à un mauvais nettoyage. Les points blancs pouvant apparaître sont dus à l'air emprisonné entre le papier et la pièce.

### II.5.1.5 Attaque macrographique

Cette méthode permet d'observer les hétérogénéités dans le métal telles que les variations de structure (taille des grains structure colonnaire, dendrites …), les variations de la composition chimique (ségrégation, inclusions, carbure …) et les discontinuités et vides (porosité…) [36].

La préparation des échantillons n'a pas besoin d'être élaborée. La surface doit être plane mais pas nécessairement polie. L'échantillon doit aussi être nettoyé pour éviter les traces d'huile ou de graisse. Une solution attaquante est appliquée sur l'échantillon. Dans le cas des aciers faiblement alliés la solution est par exemple du persulfate d'ammoniac, $(NH_4)_2S_2O_8$.

## II.5.2 Méthodes à l'échelle microscopique

### II.5.2.1 Les ultrasons

Ils présentent l'avantage de pouvoir réaliser une analyse sans avoir à prélever un échantillon et donc de détruire la pièce ; c'est une analyse non destructive.

Ils détectent la présence d'éventuels défauts dans les pièces en acier moulé. Il est parfois difficile de différencier les inclusions des porosités de la pièce. Cette méthode est plus efficace pour les aciers corroyés. Les échantillons prélevés sont plongés dans l'eau pour une meilleure propagation des ultrasons. Même si sous certaines conditions (échantillons immergés et utilisation de hautes fréquences) il est possible de pratiquer un comptage inclusionnaire sur les aciers non corroyés, ce n'est pas une méthode qui a été retenue dans notre cas [37]. En effet cette méthode a tendance à sous-estimer la quantité d'inclusions par rapport à une étude micrographique.

### II.5.2.2 Tomographie

Le principe est de reconstituer un volume par analyse d'une succession de tranches dudit volume [38]. L'analyse se fera par rayon X ou par libération de photons d'énergie ; c'est également une méthode non destructive. Le tomographe est composé de (Figure II-15) :

- Un générateur de rayons X
- Un emplacement pour la pièce à analyser
- Un détecteur
- Un système d'acquisition électronique relié à un ordinateur

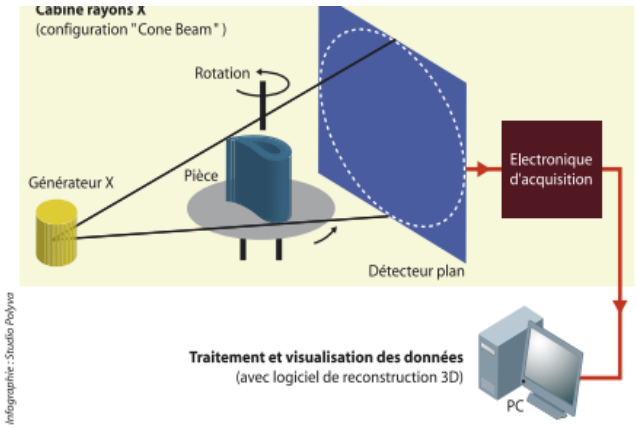



**Figure II-15 : Principe de la tomographie 3D [38]**

Les rayons X traversent la pièce, reconstituant ainsi une vue 2D sur le détecteur. La pièce tourne pour pouvoir acquérir plusieurs vues 2D et ainsi reconstituer le volume grâce à une reconstruction mathématique faite par un logiciel. Les porosités et les défauts de la matière pourront être ainsi observés par variation des contrastes obtenus. Malheureusement, le contraste n'est pas suffisant pour détecter correctement les inclusions. Un autre inconvénient majeur de cette méthode est que l'épaisseur de l'échantillon est limitée à 5-7 mm, dans le cas des aciers.

### II.5.2.3 Méthode microscopique avec analyse EDS

L'identification et la classification des inclusions peuvent se faire de manière automatique sur un microscope électronique à balayage. Un logiciel d'analyse d'image va repérer les différentes nuances de gris pour définir la morphologie de l'inclusion et pourra définir sa composition grâce à une analyse EDS. Le mouvement de caméra et les analyses EDS sont automatisés. Les champs analysés sont enregistrés pour une révision future.

Comme le système sera automatisé, le gain de temps est conséquent par rapport à une observation classique au microscope. Cette méthode est une de celle utilisée pour caractériser les essais prévus dans le cadre de ce travail. Elle est donc développée plus en profondeur dans le chapitre IV.

Les méthodes présentées ont toutes leur intérêt pour observer de manière plus précise la microstructure de l'acier. En effet le processus qui sera appliqué à l'acier, l'inoculation, sera susceptible de modifier cette microstructure.

# II.6 Inoculation des fontes

Les principes présentés dans ce paragraphe s'appliquent à tous les types de fonte mais les références sont plus nombreuses pour les fontes à graphique sphéroïdale (GS), c'est pour cela que ces dernières sont citées par la suite.

Le principe d'inoculation est d'ajouter un produit en très faible quantité (<1% pour les fontes), et ainsi modifier la métallurgie du métal. Par exemple, dans le cas de la fonte, l'inoculation va avoir entre autres un effet graphitisant [39]. Pour l'acier, elle aura plutôt un effet sur la population inclusionnaire et sur la taille des grains. Cette technique est particulièrement bien développée pour les fontes. La mise en œuvre décrite ici pourra donc servir de base de travail pour l'adaptation du processus aux aciers.

## II.6.1 Principe de base

Le principe est d'ajouter au métal liquide, peu de temps avant la solidification, une quantité minime d'une substance (quelques dizaines de ppm) qui, sans action déterminante sur la composition chimique globale, réduit la surfusion et provoque ainsi la formation de graphite. La substance utilisée est, soit un ferro-alliage (ferrosilicium contenant des éléments en teneur limitée), soit un mélange complexe ou un alcalino-terreux. Le type d'inoculant le plus utilisé aujourd'hui est constitué d'une base de ferrosilicium auquel est ajouté des éléments tels qu'Al, Ba, Ca, Sr, terres rares et Zr [40]. Les terres rares jouent un rôle important dans le mécanisme d'inoculation notamment sur la réduction de l'effet d'évanouissement de l'inoculant [39].

Pour des fontes GS, l'inoculation vient compléter un traitement spécifique au magnésium. Ce traitement a pour but de sphéroïdiser le graphite alors que l'inoculation va produire des germes et fournir une phase adaptée pour la nucléation du graphite pendant le refroidissement ultérieur.

Les prérequis pour une inoculation réussie sont les suivants :

- La composition chimique des inoculants : des éléments dits « porteurs » (par exemple le ferrosilicium) et des éléments qui sont propices à la germination dans le métal fondu (par exemple Al, Ca, Ba, Sr, Zr)
- Le nombre de sites de nucléation (100 000/mm3, une partie seulement germera effectivement)
- Les techniques d'addition (en poche, en jet ou en moule)
- Un bon processus de fusion : une température trop importante (>1450°C) détruit les germes et nécessite une inoculation plus importante.

## II.6.2 Les différentes techniques d'inoculation

### II.6.2.1 Pré-conditionnement

Cette opération consiste à ajouter dans le bain de métal décrassé soit un recarburant de haute qualité et pureté, soit du ferrosilicium standard, soit du carbure de silicium, soit un inoculant spécifique afin d'augmenter le potentiel de germination dans tout le bain. La granulométrie doit être adéquate pour une dissolution rapide en four, soit quelques minutes. En général une addition de 0.1% est suffisante pour

accroître la formation de germes dans le cas des fontes GS [41]. Cette étape se faisant tôt et avant le traitement de sphéroïdisation, l'effet de l'inoculant risque d'être amoindri avant même le début de la solidification.

#### II.6.2.2 Inoculation en poche

Cette étape se fait plus tardivement que l'étape précédente. L'inoculant peut être ajouté en poche ou lors du remplissage de la poche de coulée. Le but est toujours d'augmenter le nombre de germes et ainsi faciliter la croissance des particules de graphite au détriment des carbures [39].

#### II.6.2.3 L'inoculation en fil fourré

L'inoculant peut être incorporé progressivement dans le bain en utilisant la méthode du fil fourré. Le produit est placé dans fil creux lui-même monté dans un appareil distributeur dérouleur. L'avantage de cette technique est que l'inoculant est introduit relativement tard augmentant ainsi son efficacité. Le désavantage est que cette méthode se fait à poste fixe. Cela crée un déplacement supplémentaire de la poche avant la coulée. De plus sa mise en place est relativement coûteuse [42].

#### II.6.2.4 Inoculation au jet

Cette étape est la plus efficace. Son coût de mise en œuvre est légèrement moins élevé que le processus de fil fourré. L'inoculant est ajouté dans le jet de métal durant la coulée. Les traitements d'inoculation s'estompant avec le temps, cette étape permet de contrer cet effet d'évanouissement en inoculant le métal tout au long du processus de coulée. Il est alors possible de diminuer légèrement la quantité d'inoculant ajouté car le rendement d'addition est meilleur.

#### II.6.2.5 L'inoculation au moule

L'inoculant est mis directement dans le moule grâce à un aménagement spécial dans le système de remplissage. Le contact se fait à température légèrement plus basse, avec très peu d'évanescence. La quantité de produit est réduite. Cette technique est délicate à mettre en place car il faut assurer la continuité du traitement, éviter l'entraînement de résidus et limiter la mise au mille du moulage c'est-à-dire de réduire la quantité de matière nécessaire pour l'obtention de 1000kg du produit final.

### II.6.3 Les effets des différents inoculants sur les fontes

Les aciers et les fontes n'ont pas les mêmes propriétés mais les effets qu'ont les inoculants sur les fontes peuvent donner une indication sur les phénomènes entrant en jeu lors de ce procédé.

Les éléments actifs des inoculants pour les fontes agissent différemment [39] :

- Le calcium, le magnésium, le sodium et le cérium produisent des sulfures stables.
- Le calcium améliore la germination du graphite et réduit la tendance à la formation de fonte blanche.
- Le baryum favorise fortement la graphitisation. Il réduit l'évanouissement de l'effet inoculant mais en excès favorise la formation de crasses.
- Le strontium, qui est contenu dans un ferrosilicium de haute pureté, élimine les carbures sans trop augmenter le nombre de sphéroïdes. Il ne faut pas l'utiliser lorsque le traitement de sphéroïdisation est effectué avec un FeSiMg contenant des terres rares.
- Le zirconium neutralise l'azote et améliore l'inoculation. Il apporte une bonne solubilité du produit inoculant en diminuant son point de fusion.
- Le cérium et autres terres rares augmentent sensiblement le nombre de sphéroïdes et réduisent l'effet d'évanouissement de l'inoculant.

Certains éléments perturbent la formation des sphéroïdes : le plomb, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, le titane… Ces éléments sont définis comme des « poisons » dans la littérature. Les sphéroïdes sont plus intéressants pour obtenir une meilleure résistance aux chocs.

Le cérium est ainsi souvent utilisé comme « contre poison » avec une teneur comprise entre 0,005 et 0,01%. S'il est utilisé sans présence de poisons il peut lui aussi devenir nocif et provoquer une dégénérescence du graphite dans les fontes. Cette caractéristique est propre aux fontes.

# II.7 Inoculation des aciers

L'inoculation concernant les fontes permet donc de comprendre les techniques de base la concernant. Il faut ensuite appliquer ces pratiques aux aciers. Plusieurs études ont été menées sur l'acier concernant soit le microalliage (≈ 0,1% d'élément ajouté), soit l'inoculation (≈ 0,01% d'élément ajouté) [43][44][45][46][5][6]... Elles concernent des aciers laminés, inoxydables ou encore hypereutectoïdes et hypoeutectoïdes mais qui ne correspondent pas aux types d'aciers utilisés chez SAFE Metal. Ces études offrent tout de même des pistes intéressantes pour l'inoculation des aciers faiblement alliés.

## II.7.1 Les aciers hypoeutectoïdes

Pour rappel, les aciers hypoeutectoïdes ont une teneur en carbone inférieure à 0,8% de masse.

### II.7.1.1 Aciers pour rail de chemin de fer

Ce type d'acier subit un processus de laminage ; ses propriétés mécaniques sont bien différentes des aciers moulés [43]. L'inoculation pour les aciers laminés afin d'améliorer les propriétés mécaniques est de plus en plus courante. Les types d'inoculant proposés sont à base de calcium, de baryum, d'aluminium, de terres rares, et d'autres éléments actifs. L'inoculation est effectuée le plus tard possible. Les inoculants proposés pour les aciers pour rail sont les suivants [43] :

- Calsibar : 11-18%Ca, 14-18%Ba, 59-64%Si, 7%Fe utilisé en jet de coulée
- Hypercal : 10-13%Ca, 9-12%Ba, 38-40%Si, 9-12 ou 19-21%Al, le reste Fe, utilisé comme désoxydant
- STsMish-1 : 33.2-34.8%terre rare, 40.9-44.2%Si, 4.5-4.9%Al utilisé en désoxydant. Grâce à ce produit la résistance aux chocs est augmentée par un facteur de 1.5 à 2.

Les quantités utilisées (0.5-0.6 kg/tonne) sont plus proches du microalliage que de l'inoculation. Leurs effets seraient intéressants à observer en plus faible quantité. Ces inoculants ont pour effet de diminuer la ségrégation au front de solidification qui peut être réduite de 45-50% [43]. Ainsi les particules susceptibles de former des inclusions sont mieux réparties et ne fragiliseront pas l'acier au niveau des joints de grain. La résilience de l'acier est, quant à elle, augmentée de 26-70% [43]. Ces inoculants ont non seulement été appliqués aux aciers pour rails mais aussi aux aciers pour ressort, roues et câbles. Les aciers faiblement alliés n'ont pas été testés mais les résultats présentés ici offrent des pistes intéressantes.

Des microalliages ont aussi été effectués pour les aciers pour rail. Il s'agit du ferrocérium (1kg/tonne), mélangé au chrome et au manganèse toujours pour augmenter sa résistance aux chocs. Pour avoir une plus grande efficacité il est nécessaire que l'acier subisse en plus une trempe et un revenu à 600°C [44]. Les types d'acier sont composés d'environ 0,7% de carbone, 1% de manganèse et entre 0,5 et 0,9% de chrome[44]. L'acier a été coulé en lingots de 4.4 tonnes. Différentes caractéristiques mécaniques ont été mesurées et sont présentées dans le Tableau II-4.

**Tableau II-4 : Propriétés d'acier pour rail allié et inoculé [44]**

| Essais | Direction de l'échantillonnage | Résistance aux chocs J/cm² | | Dureté Brinell |
|---|---|---|---|---|
| | | -40°C | +20°C | |
| 1 | Longitudinal | 37.24 | 46,06 | 369 |
| | Transversal | 25.48 | 33,32 | |
| 2 | Longitudinal | 34.3 | 45,08 | 363 |
| | Transversal | 31.36 | 40,18 | |
| 3 | Longitudinal | 32.34 | 42,14 | 376 |
| | Transversal | 26.46 | 33,32 | |
| GOST 18267-72 | Longitudinal | - | 24,5 | 331-388 |

La résistance aux chocs est supérieure au minimum requis par la norme russe (GOST 18267-72) grâce à l'inoculation au cérium, manganèse et chrome.[44]

Cette augmentation de la résistance aux chocs est aussi confirmée par d'autres inoculations à base de cérium [46]. Les inoculants utilisés sont le FeCe, le FeSiCe et l'AlMgCe. L'inoculant le plus efficace est le FeCe avec lequel plusieurs essais ont été réalisés. Le maximum atteint est de 57 J/cm² par le FeCe. Le Tableau II-5 récapitule les résistances aux chocs obtenues avec les différents inoculants. Il est possible ainsi d'observer que cette résistance aux chocs est augmentée dans tous les types d'inoculation. Au niveau de la microstructure, les inoculants favorisent la formation de sulfures plus sphériques et l'affinement du grain avec une ségrégation moins importante aux joints de grains.

**Tableau II-5 : Propriétés mécaniques d'acier inoculé et microallié à partir d'une fusion en laboratoire [46]**

| Essais | Inoculants | Résistance aux chocs J/cm² | |
|---|---|---|---|
| | | -40°C | +20°C |
| 1 | - | - | 48,02 |
| | FeCe | - | 57,82 |
| | FeSiCe | - | 56,84 |
| | AlMgCe | - | 49 |
| 2 | - | 13,72 | 18,62 |
| | FeCe | 16,66 | 23,52 |
| 3 | - | 11,76 | 28,42 |
| | FeCe | 17,64 | 45,08 |
| 4 | - | 12,74 | 15,68 |
| | FeCe | 14,7 | 56,84 |
| 5 | - | 12,74 | 31,36 |
| | FeCe | 13,72 | 41,16 |

D'autres inoculations aux terres rares (TR) ont pour effet une diminution de la taille des grains d'austénite. Les différentes variations d'addition de terres rares montrent que si la teneur est comprise entre

0,005% et 0,023% la taille du grain d'austénite peut être contrôlée autour de 10 µm [45]. La teneur en TR joue également un rôle sur l'espacement des lamelles dans la perlite ; il diminue graduellement jusqu'à un minimum pour une teneur de 0,0061% en TR puis augmente au-delà de cette valeur critique du fait d'une ségrégation des atomes de TR aux joints de grain.

### II.7.1.2 Acier pour équipements pétroliers

Dans cette étude [4], les aciers utilisés se rapprochent plus de la composition de l'acier produit par SAFE Metal (voir Tableau II-6) mais les concentrations utilisées en éléments d'addition se rapportent plus à un microalliage plutôt qu'à une inoculation.

Les aciers microalliés sont de nuance 30KhNML et 20KhGSL. Les microalliages sont à base de calcium, magnésium, de terres rares, d'aluminium et de bore. Ils diminuent la taille du grain, et fournissent une distribution relativement uniforme des impuretés dangereuses telles que les inclusions de sulfure, ceci aidant à augmenter la résistance aux chocs et la ductilité de l'acier.

Le four utilisé est un four à arc électrique. L'acier a été élaboré à partir de matières premières recyclées. Le microalliage utilisé contient des particules de ferrochrome à 65%, des particules de ferromolybdène à 55% et du nickel métallique. Ces éléments ont été ajoutés à une teneur de 0,3% du poids total.

Pour chaque métal étudié, trois configurations ont été testées :

- Un test avec seulement l'ajout d'aluminium (0.1%)
- Un test avec ajout d'aluminium et d'inoculants complexes à 0.3% au fond de la poche de coulée
- Un test avec ajout d'aluminium et d'inoculants complexes sous le flux de métal après avoir rempli aux deux tiers la poche de coulée

L'augmentation la plus significative est atteinte par ajout d'inoculants au-dessous du flux de métal. L'ajout d'inoculants ne change pas de façon significative la résistance de l'acier mais offre le meilleur rapport résistance/ductilité.

**Tableau II-6: Composition d'aciers au chrome étudiés**

| Acier | Inoculant | Méthode | Composition chimique (%) | | | | | | Propriétés mécaniques | | | | | Dureté HB |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | Mn | Si | Cr | Ni | Mo | Rm | Re | A% | Reduc% | (J/cm²) | |
| 30KhNML | Non inoculé | - | 0.30 | 0.74 | 0.37 | 1.49 | 1.49 | 0.21 | 86 | 74 | 14 | 32 | 7.2 | 260 |
| | 0,3 | Fond de poche | 0.30 | 0.72 | 0.41 | 1.49 | 1.50 | 0.25 | 87 | 74 | 17 | 42 | 9.4 | 260 |
| | | Jet de coulée | 0.31 | 0.77 | 0.39 | 1.52 | 1.48 | 0.24 | 86 | 73 | 19 | 48 | 11.6 | 258 |
| 20KhGSL | Non inoculé | - | 0.24 | 1.17 | 0.58 | 1.24 | 0.32 | - | 76 | 62 | 16 | 37 | 8.2 | 237 |
| | 0,3 | Fond de poche | 0.25 | 1.18 | 0.55 | 1.26 | 0.30 | - | 76 | 59 | 19 | 44 | 9.4 | 232 |
| | | Jet de coulée | 0.23 | 1.17 | 0.61 | 1.23 | 0.34 | - | 75 | 62 | 21 | 51 | 13.8 | 235 |

Ces résultats sont confirmés par des études métallographiques sur lesquelles on observe :

- Un affinement des grains primaires
- Une réduction ou une élimination de la zone de solidification dendritique

- Une réduction des porosités lacunaires locales ce qui implique une augmentation de la densité de l'acier

Des analyses chimiques des résiduels d'oxyde établissent qu'après l'ajout d'inoculants complexes il y a une chute de 1,5 à 2 fois de la quantité totale d'inclusions des deux aciers étudiés, une réduction de la proportion d'oxydes d'aluminium, une augmentation de la proportion de silice dans les résidus d'oxyde. La haute affinité pour l'oxygène, l'hydrogène, le soufre et le phosphore des inoculants complexes conduit à un raffinage plus complet et donc à une diminution de la quantité de gaz et d'impuretés indésirables dans le métal. La quantité d'oxygène et d'azote diminue dans les deux aciers étudiés.

### II.7.1.3 Aciers forgés, laminés et très bas carbone

Des études relatives à acier industriel (B450NbRE) suggèrent également que la résistance aux chocs peut être améliorée par l'ajout de terres rares [25]. Les aciers B450NbRE (C=0.09%) forgés et laminés, contenant de 0,0012 à 0,0180 % en masse de TR ont été produits dans un four à induction sous vide. La résistance aux chocs et la microstructure ont été étudiées après un laminage à chaud. Les résultats indiquent que la microstructure des aciers laminés à chaud est caractérisée par une ferrite polygonale, une ferrite quasi-polygonale, de la bainite et de la perlite. La résistance aux chocs augmente avec la teneur en terres rares et atteint un maximum pour une teneur de 0,0047% puis diminue à nouveau si cette teneur augmente. La quantité de ferrite suit cette même évolution avec un maximum à 0,0047% de terres rares introduites. Toutefois, cette amélioration de la résistance aux chocs n'est pas seulement due à une augmentation de la quantité de ferrite, mais aussi à une structure de grains fins et des contours de grains plus nets.

La Figure II-16 présente les microstructures des aciers inoculés à différentes teneurs en terres rares. La microstructure la plus affinée est celle correspondant à la teneur de 0,0047% (b) et (e). Il est possible d'affiner cette structure grâce à un traitement thermique avec une vitesse de refroidissement de 1°C/s (e).

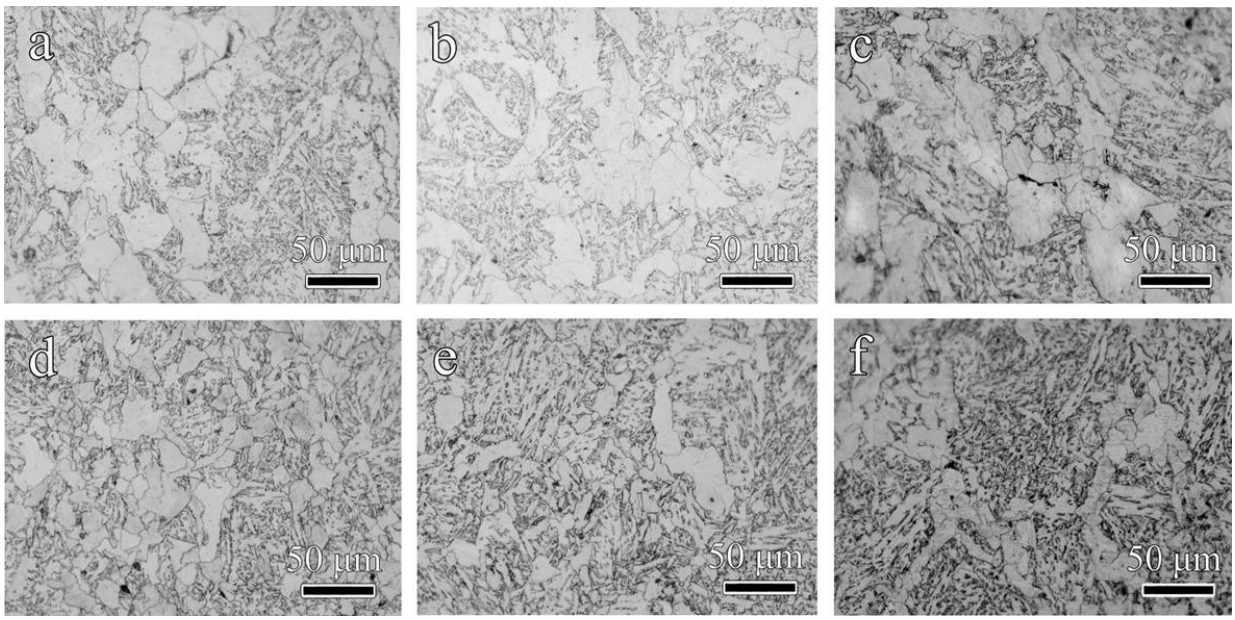



**Figure II-16 : Microstructures d'acier ayant subi des simulations de tests avec une réduction de 20% : (a), (b) et (c) correspondent à des teneurs de terres rares respectivement de 0.0012, 0.0047 et 0.018 % avec une vitesse de refroidissement de 0.5°C/s ; (d), (e) et (f) correspondent respectivement aux mêmes teneurs mais avec une vitesse de refroidissement de 1 °C/s [25].**

Une teneur en terres rares appropriée peut donc améliorer la résistance aux chocs de l'acier B450NbRE de manière significative. L'amélioration de la résistance aux chocs des aciers inoculés aux terres

rares est corrélée avec une diminution de la teneur en perlite dans le cas d'aciers corroyés et à l'affinement des grains [25]. Avec une augmentation supplémentaire de la teneur en terres rares jusqu'à 0,018% de la masse totale, la martensite en tant que phase secondaire précipite aux joints de grains et induit une diminution de la résistance aux chocs de l'acier. Une expérience menée par Chunlong et al [33] montre les effets des terres rares sur la structure et les propriétés mécaniques de la nuance d'acier B450NbRE. Cet acier, dont la composition est décrite dans le Tableau II-7, est une évolution de l'acier U74.

**Tableau II-7 : Composition de l'acier B450NbRE (U74) en %**

| Acier | C | Si | Mn | P | S | O | N | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| U74 | 0.711 | 0.227 | 0 ,872 | 0.017 | 0.002 | 0.0015 | 0.0048 | <0.005 |

Cet acier a été élaboré dans un four à induction sous vide et à partir de FeSi, FeMn, FeNb, une électrode graphite, du fer industriel pur et des terres rares. L'acier produit a ensuite été forgé et laminé. La quantité de terres rares est mesurée dans l'acier et dans les inclusions. Le Tableau II-8 décrit les compositions chimiques des échantillons inoculés aux terres rares.

**Tableau II-8 : Composition des aciers B450NbRE inoculés aux terres rares**

| Echantillon | Addition des terres rares (%) | Composition chimique % (fraction massique) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | Mn | P | S | Nb | TR * | O | N |
| 1 | 0 | 0.72 | 0.76 | 1.29 | 0.020 | 0.007 | 0.051 | 0 | 0.0003 | 0.0025 |
| 2 | 0.0025 | 0.71 | 0.74 | 1.30 | 0.019 | 0.006 | 0.052 | 0.0005 | 0.0004 | 0.0026 |
| 3 | 0.0050 | 0.71 | 0.76 | 1.31 | 0.019 | 0.006 | 0.052 | 0.0012 | 0.0015 | 0.0025 |
| 4 | 0.01 | 0.72 | 0.76 | 1.30 | 0.019 | 0.007 | 0.050 | 0.0019 | 0.0003 | 0.0026 |
| 5 | 0.02 | 0.70 | 0.75 | 1.30 | 0.021 | 0.006 | 0.050 | 0.0128 | 0.0007 | 0.0026 |
| 6 | 0.04 | 0.71 | 0.76 | 1.32 | 0.021 | 0.007 | 0.057 | 0.0271 | 0.0003 | 0.0027 |
| 7 | 0.06 | 0.72 | 0.75 | 1.30 | 0.021 | 0.006 | 0.050 | 0.0222 | 0.0003 | 0.0027 |

*TR = terres rares

L'ajout de terres rares permet de modifier la forme des inclusions de sulfures [33]. Les inclusions obtenues sont sphériques au lieu d'une forme allongée bien que les échantillons d'acier soient laminés. L'obtention de ces inclusions sphériques prouve que les terres rares ont un impact important sur le contrôle inclusionnaire. De plus, les terres rares permettent d'affiner la taille des grains austénitiques [33].

L'addition optimale pour obtenir un acier aux propriétés mécaniques les plus élevées est environ 0.01% massique de terres rares. Avec cette quantité, la résistance aux chocs et la plasticité de l'acier sont améliorées.[33]

### II.7.1.4 Acier bas carbone

Dans une étude menée sur un acier de composition 0,25% C ; 0,4% Si ; 0,55% Mn et 0,27% Cr [5], un inoculant à base de titane et de bismuth est utilisé (0.04%Al, 0.01%Ti, max 0.02%Bi, max 0.02%B). Il est introduit par le dessous du flux de métal lors du remplissage de la poche de coulée (un peu comme la méthode du fil fourré qui consiste à plonger un fil creux dans l'acier liquide dans lequel une poudre est introduite et qui va se mélanger à l'acier). Le métal a été coulé en lingots d'une épaisseur de 25 mm, d'une hauteur de 125mm, avec une cavité centrale de 50x50mm. La quantité d'inoculant varie pour déterminer la

teneur optimale. La structure présentant les grains les plus fins est obtenue pour une quantité de 0,006% massique de composant ajouté (bore ou bismuth).

La structure colonnaire est réduite et les grains sont affinés pour une teneur optimale de 0.006% B et de 0.005% Bi. L'évolution de la structure est montrée sur la Figure II-17.

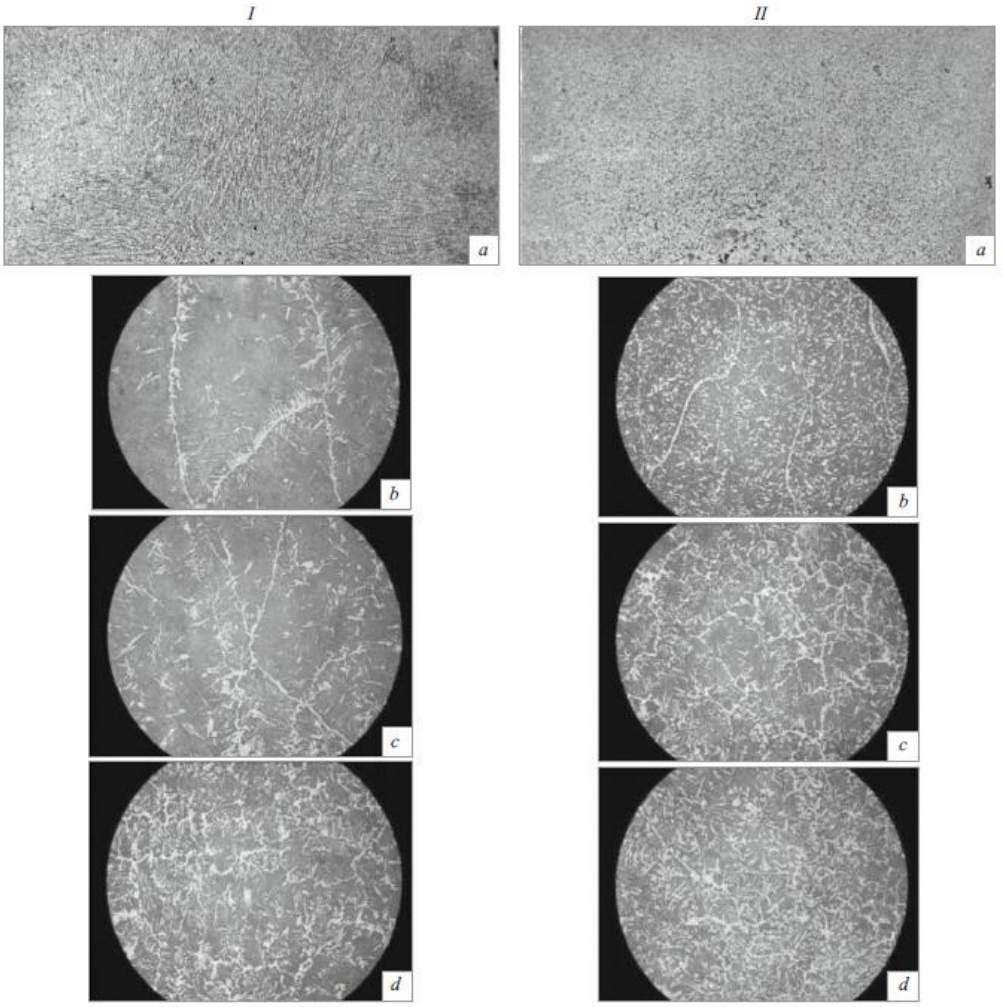



**Figure II-17 : Macro et microstructure d'un lingot initial(I) et d'un lingot avec des ajouts des éléments Al, Ti, 0.006% B et 0.005% Bi (II) : a) microstructure (x3) ; b) microstructure (x100) à 8 mm de la surface du lingot ; c) à 16 mm ; d) à 24 mm.** [5]

Les inoculants complexes permettent de prévenir la structure colonnaire et d'affiner la structure des aciers coulés. Avec un ajout de 0,02% de l'inoculant, les tailles de grain sont réduites de 4 unités selon la norme ISO 643:2012.

Un autre type d'acier bas carbone, le 13KhFA (0.14%C, 0.53% Cr, 0.34% Si, 0.052% V) [6], a été inoculé avec des produits à base de terres rares et calcium. Après inoculation, les teneurs des éléments de l'inoculant sont décrites dans le Tableau II-9. Les inoculants favorisent la germination des inclusions non-métalliques sphériques. Ainsi la résistance à la corrosion et la résilience à froid des aciers sont améliorées grâce aux inoculants.

**Tableau II-9 : Analyses chimiques des tubes d'acier 13KhFA [6]**

| Fusion | Teneur des éléments en ppm | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ce | La | Ca | S |
| 1 | – | – | 45 | 90 |
| 2 | 46 | 16 | 11 | 70 |
| 3 | 56 | 20 | 10 | 40 |
| 4 | 83 | 36 | 9 | 30 |

Les terres rares génèrent des inclusions non-métalliques de forme particulière : un cœur de sulfure de calcium et une coque extérieure d'oxysulfures + cérium et lanthane. Ces inclusions ne dépassent pas 5 µm. La Figure II-18 montre une inclusion typique.

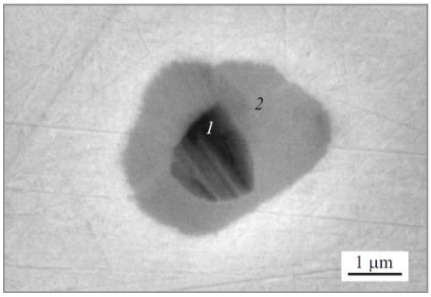



**Figure II-18 : Inclusion non-métallique dans l'acier 13KhFA (fusion 4, x15 000) contenant : zone 1) 4.71%O; 24.54%S; 29.71%Ca; zone 2) 27.40%O; 5.50%S; 10.50% Ca; 14.69%La; 18.50%Ce. [6]**

L'acier inoculé aux terres rares préserve un haut niveau de caractéristiques mécaniques et permet d'obtenir une ductilité et une résistance aux chocs élevées. De plus, il a une meilleure résistance à la corrosion au soufre dans un environnement contenant de l'acide sulfurique.

Sur l'acier 15Kh5MFBCh, proche de l'acier précédent (0,14% de C ; 4,5% de Cr ; 0,44% de Mo ; 0,70% de Mn ; 0,37% de Si) d'autres phénomènes sont observés. Dans l'étude [47], les paramètres suivants sont étudiés :

- L'effet de l'inoculation aux terres rares
- L'effet du microalliage au vanadium
- L'effet d'une austénitisation à 900°C, suivi d'une trempe avec un mélange eau-air et puis différents revenus entre 680 et 780 °C pendant une heure

Ces effets vont modifier les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de l'acier 15Kh5M. L'inoculation est faite par des terres rares à 30 ppm. Les inclusions formées sont des oxysulfures. L'inoculation de l'acier aux terres rares favorise la formation d'inclusions non-métalliques globulaire de 2-3 µm ce qui augmente sa résistance à la corrosion sous contrainte (Figure II-19).

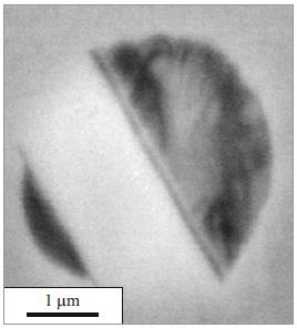



**Figure II-19 : Inclusion non-métallique à deux phases dans l'acier 15Kh5MFBCh, zone noire : oxyde, zone plus claire : sulfure**

- La micro addition de vanadium (0.08% massique) génère des carbures plus fins et augmente sa résistance à la corrosion sous contrainte et sa résistance aux chocs.
- Le traitement thermique augmente aussi la résistance à la corrosion sous contrainte.

## II.7.2 Aciers hypereutectoïdes

On désigne par acier hypereutectoïde, les aciers qui ont une teneur en carbone comprise entre 0,8 et 2,1%.

Il existe des cas d'inoculation sur des aciers hypereutectoïdes notamment pour les aciers de construction navale. Dans ce cas, l'acier doit être le moins contaminé possible par les inclusions non-métalliques. L'acier va être mis sous forme de feuille et donc subir un laminage. La méthode utilisée pour réduire le nombre d'inclusion est celle du fil fourré. Deux cas sont étudiés, l'un avec du ferrocalcium et l'autre avec un mélange de ferrocalcium et de terres rares. Pour le deuxième cas le ferrocalcium et les terres rares seront introduits séparément dans le métal liquide pour obtenir une teneur dans l'acier comprise entre 0,002 et 0,004%. Une étude [48] montre que ce procédé permet effectivement de réduire la quantité d'inclusions non-métalliques dans le produit fini.

Il est possible d'ajouter des éléments graphitisants à l'acier qui vont permettre la décomposition de la cémentite : ces éléments peuvent être Si, P, Al, Ni, Cu, Ti, Zr… D'autres éléments vont au contraire stabiliser la cémentite et avoir un effet carburigène ou antigraphitisant tels que Mn, Cr, Mo, S, V, W, B, Se, Te… La cémentite est métastable et a tendance à se décomposer en fer et en graphite. [49]

Dans le cas des aciers hypereutectoïdes il serait intéressant d'obtenir une structure plus stable d'où une inoculation au ferrosilicium pour augmenter la graphitisation de l'acier. Dans ce cas-là l'effet d'inoculation est très évanescent et peut nécessiter d'être associé à un traitement thermique.

Un acier hypereutectoïde a été inoculé au ferrosilicium [50]. Sa composition massique est 1,7% de C ; <0,03% de Si et <0,3% de Mn. Du FeSi75 (ferrosilicium à 75% de silicium) est introduit dans cet acier à 1550°C pour obtenir une quantité totale de silicium de 1%. Les coulées ont été réalisées sous différentes conditions ; une sans inoculation (Figure II-20 a), une avec inoculation au FeSi75 (Figure II-20 b), une autre inoculée FeSi75 mais coulée 7 min après l'inoculation (Figure II-20 c) ; cette dernière coulée a également subi un recuit (Figure II-20 d). L'acier coulé 7 minutes après inoculation est appelé acier désinoculé ; les effets de l'inoculation se sont dissipés à cause de leur caractère évanescent.

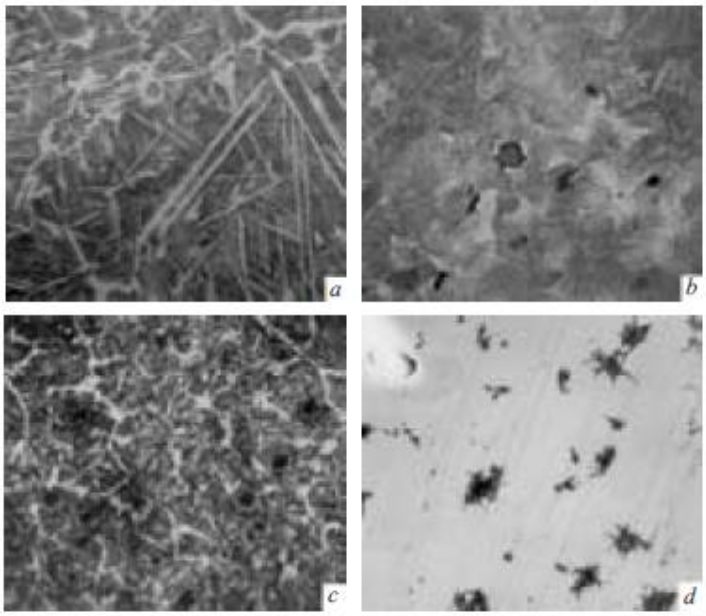



**Figure II-20 : Microstructure d'un acier hypereutectoïde (x500) : a) initial, avant l'inoculation ; b) inoculé ; c) désinoculé ; d) désinoculé après recuit graphitisant à 880°C d'après [50]**

L'acier non inoculé (Figure II-20 a) est composé d'une matrice perlitique et de cémentite positionnée aux joints de grain. Pour l'acier inoculé, la microstructure est constituée d'une matrice perlitique et d'inclusions de graphite globulaire (environ 3%) (Figure II-20 b). Dans le cas de l'acier désinoculé, les inclusions sont composées de cémentite (environ 5%) et de graphite (environ 1.95%) (Figure II-20 c).

L'inoculation permet surtout de réduire le temps de recuit de l'acier hypereutectoïde. Les inclusions de graphite globulaire formées lors de la solidification se dissolvent dans l'austénite pendant le recuit et sont remplacées par des inclusions de graphite plus stables (Figure II-20).

Concernant l'inoculation des aciers hypereutectoïdes, d'autres études ont été menées. Il s'agit d'essais d'inoculation sur des aciers rapides supérieurs (ARS) mettant en évidence une amélioration de la qualité de l'alliage par contrôle de la formation de carbures. Dans un premier cas, l'ajout de poudre de tungstène et de carbure de tungstène dans le liquide a été utilisé pour améliorer la microstructure lors de la fusion de la nuance AISI M2 et, en conséquence, ses propriétés après traitement thermique complet.

Le tungstène est ajouté dans l'acier liquide à 1560°C dans une feuille de fer. Les éprouvettes pour l'examen métallographique et les tests mécaniques ont subi des traitements thermiques, un recuit à 850°C dans un four sous vide pendant deux heures suivi d'un refroidissement à 720°C et maintenu ainsi 4 heures puis refroidi à 500°C dans le four et pour finir à température ambiante à l'air libre.

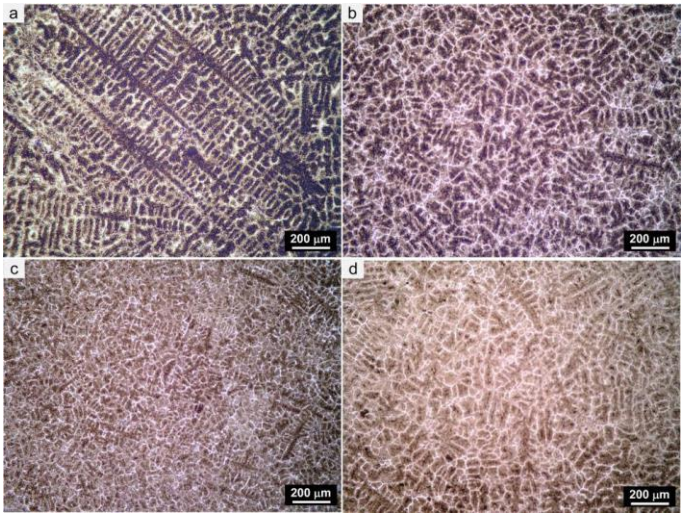



**Figure II-21 : Micrographies des microstructures de l'acier dans a) non inoculé, b) 0.1, c) 0.3 et d) 0.6 % du volume inoculé au WC.[51]**

Dans cette étude, les inoculants sont ajoutés à l'acier liquide : du tungstène en concentrations comprises entre 0,3 et 0,6% et du carbure de tungstène à hauteur de 0,1 ; 0,3 et 0,6%. Les effets se répercutent sur la microstructure et les propriétés mécaniques (Figure II-21) :

- Les deux inoculants permettent un fort affinage du grain. La morphologie est équiaxe dans les aciers inoculés. Ces effets peuvent être dus à l'augmentation du nombre de germes formés dans l'acier liquide par ajout d'inoculant.
- Quatre types de carbures eutectiques ont été identifiés par analyse MEB et EDS dans la microstructure après coulée dans les aciers étudiés : M2C avec soit des morphologies à bâtonnets soit lamellaires, M6C avec une morphologie en arêtes de poisson et MC avec une morphologie de pétale ramifié. Par rapport à l'acier non inoculé, les agents inoculants favorisent à la fois la formation de carbures M6C au détriment de carbures M2C et suppriment complètement la formation de carbures MC.
- La formation du réseau interdendritique plus mince et discontinu de carbures par rapport à l'acier non inoculé a également été observée dans les aciers étudiés après la coulée. Cet effet pourrait être lié à l'augmentation de l'interface liquide / solide interdendritique due au raffinement des grains de la matrice primaire.
- Après le traitement thermique, deux réseaux de carbures différents ont pu être observés dans la microstructure des aciers inoculés. Ces réseaux sont formés par du carbure M6C stable et des produits MC M6C issus de la décomposition du parent métastable M2C carbure et qui sont noyés dans la matrice martensitique.
- Des mesures de dureté ont montré qu'il n'y avait pas de différence significative de dureté et de dureté à chaud entre les aciers non inoculés et inoculés. Les valeurs de dureté et de dureté à chaud des aciers étudiés étaient dans la gamme de 64 à 64. 5 et 60 à 61 HRC, respectivement.
- Les changements structurels induits par les agents inoculants aboutissent à une ténacité et une résistance à l'usure accrues dans les aciers inoculés.

Dans une seconde étude, l'effet de l'inoculation au ferrovanadium (1% de FeV dont 52% de vanadium de 2-3 mm de granulométrie) sur la microstructure et les propriétés de l'acier rapide supérieur (ARS) utilisé pour des cylindres de laminoir a été étudié. Les résultats ont montré que le réseau de carbures eutectiques de coulée a tendance à être rompu après l'inoculation au ferrovanadium et les carbures sont remplacés par des formes de tige ou des formes nodulaires. Après un traitement thermique détaillé sur la Figure II-22 [52], les carbures dans l'ARS inoculé

sont sphéroïdisés et distribués de manière plus uniforme dans la matrice. La résistance aux chocs de l'acier rapide supérieur avec l'inoculation au ferrovanadium est évidemment améliorée. En revanche, l'inoculation n'a pas une grande influence sur la dureté de l'ARS. La composition des aciers étudiés est donnée dans le Tableau II-10.

**Tableau II-10 : Composition finale des ARS en % massique**

| | C | Si | Mn | Cr | Mo | V | Ni | S | P | Addition de FeV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Non inoculé | 1,79 | 0,50 | 0,50 | 5,10 | 4,22 | 5,10 | 0,50 | ≤0.05 | ≤0.05 | 0 |
| Inoculé | 1,80 | 0,48 | 0,50 | 5,12 | 4,20 | 5,13 | 0,50 | | | 1,0 |

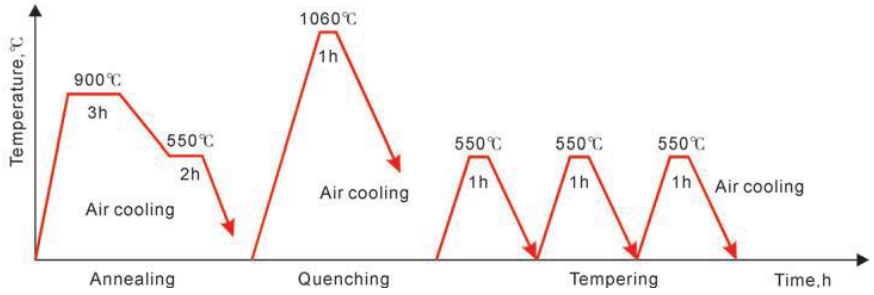



**Figure II-22 : Processus de traitement thermique des ARS [52]**

Dans la microstructure de l'alliage ARS sans inoculation au ferrovanadium, les carbures eutectiques grossiers sont reliés les uns aux autres formant un réseau continu le long des joints des grains. Après traitement thermique, les carbures sont sphéroïdaux et plus uniformément répartis dans la matrice métallique. La résistance aux chocs des ARS inoculés au ferrovanadium est évidemment augmentée parce que l'inoculation améliore la forme et la répartition des carbures.

## II.7.3 Aciers inoxydables

Dans le cas des aciers inoxydables ferritiques, l'addition de nitrures de titane TiN avant coulée a montré une diminution de la solidification colonnaire des lingots [53]. La solidification équiaxe est favorisée. La taille des grains diminue à condition d'utiliser un four à induction sous vide et à une température de coulée comprise entre 1600°C et 1650°C. La quantité idéale est de 0.18% de particules TiN. La taille des grains obtenus est de 1-3µm et le nombre de particules TiN est de 2000 à 3000/mm².

Pour des aciers inoxydables inoculés à l'yttrium, la résistance aux chocs est réduite car les inclusions d'yttrium se concentrent dans les joints de grain [26]. Donc cette terre rare ne semble pas convenir aux objectifs initiaux de ce travail de thèse mais certains avantages qu'elle apporte peuvent être intéressants à observer comme l'augmentation de la ductilité. L'yttrium pourrait être combiné à d'autres éléments pour en éviter la concentration aux joints de grain avec par exemple des alcalino-terreux comme le calcium.

Selon une étude réalisée par Van Der Eijk et al. [54], les aciers 254 SMO inoculés au cérium permettent de produire des inclusions d'oxyde de cérium. La solidification de l'acier se fait autour de ces particules et les grains ainsi formés sont de taille réduite par rapport à un acier non inoculé. L'intérêt de réduire la taille des grains est d'améliorer certaines propriétés mécaniques de l'acier telles que la limite élastique et la ténacité.

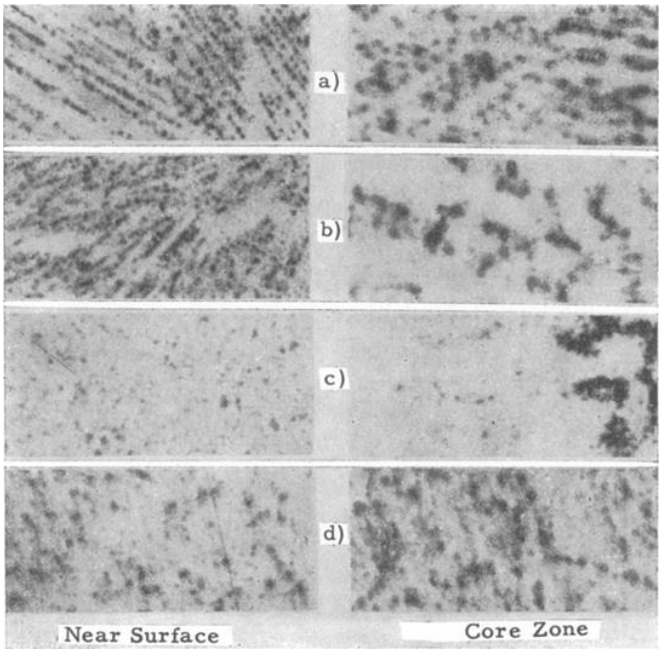



**Figure II-23 : Micro autoradiogrammes de l'acier Kh15N25, x28. a) non inoculé; b) inoculé au Zr; c) inoculé au Ce; d) inoculé au Ca d'après [55]**

Un exemple d'acier présenté ici est la nuance Kh15N25 (15% Cr, 25% Ni). Du soufre a été ajouté pour obtenir une teneur artificiellement élevée à 0.4% et ainsi pouvoir observer la répartition de ce dernier plus facilement. La méthode d'inoculation n'est pas explicite mais il semble que ce soit une inoculation faite dans le moule. Trois inoculants distincts, respectivement à base de zirconium, cérium et calcium ont été testés. Leurs structures finales sont présentées sur la Figure II-23. Les effets sont détaillés ci-dessous :

- Effet du zirconium à 0.2% : la zone de structure colonnaire se contracte et les grains de la partie centrale deviennent plus fins. Les sulfures sont uniformément répartis dans toute la section étudiée. Au cœur de l'éprouvette les dendrites sont plus équiaxes qu'en périphérie et les sulfures sont déposés entre les bras des dendrites. Le zirconium ne diminue pas la teneur en soufre de l'acier.
- Effet du cérium à 0.3% : il n'affecte pas la forme de la solidification. Il y a de larges grains équiaxes et une structure de solidification colonnaire. Le soufre est très uniformément réparti dans l'éprouvette. Cependant, certaines inclusions comportent une concentration en soufre plus importantes que dans le cas des autres inoculations. Ceci se manifeste par l'apparition de points noirs sur l'acier. Sur la zone périphérique de l'échantillon, le soufre est uniformément réparti en très fines inclusions discontinues sur toute la section. Cependant, dans la zone centrale de l'échantillon, les inclusions de soufre sont plus grosses. Avec l'inoculation au cérium, ces inclusions sont plus exactement des sulfures de cérium. Elles peuvent être supprimées en combinant l'inoculation au cérium avec du calcium (0.05-0.15%). Dans ces conditions, la teneur en soufre est réduite de 30% par rapport aux aciers non traités.
- Effet du calcium à 0.5% : la structure colonnaire est réduite mais est toujours présente. Les inclusions de soufre sont présentes de façon ponctuelle et sont uniformément réparties. La teneur en soufre est pratiquement la même que dans les aciers non inoculés au calcium.

En conclusion l'inoculation au cérium et calcium est plus efficace pour réduire la teneur en soufre. De plus, la distribution du soufre est meilleure après un recuit de l'acier à 1300°C pendant 75 heures dans le cas des inoculations au calcium et au zirconium mais pas dans le cas du cérium.

### II.7.4 Récapitulatif de l'inoculation des aciers

Lors de la coulée, des inoculants tels que le calcium, le baryum, les terres rares, le vanadium et le titane sont introduits dans le jet de coulée. Les quantités exactes de chaque type d'inoculant ne sont pas toujours détaillées. Mais globalement, l'inoculation améliore les caractéristiques mécaniques des aciers étudiés [56] :

- Les terres rares ont tendance à diminuer la quantité d'inclusions non-métalliques dans l'acier, ce qui implique une meilleure résistance aux chocs. L'application se fait pour la plupart des aciers, bas carbone, haut carbone et aciers inoxydables.
- Le calcium et le baryum peuvent aussi améliorer la propreté inclusionnaire de l'acier mais ont surtout pour effet de réduire la taille des grains. La résistance aux chocs est alors augmentée. Ils sont surtout utilisés sur des aciers hypoeutectoïdes et des aciers inoxydables bas carbone.
- Le titane est utilisé pour affiner les grains de l'acier. Cela améliore les propriétés mécaniques de l'acier. Il est utilisé sur les aciers hypoeutectoïdes et des aciers inoxydables bas carbone. Cependant, les risques de formation de nitrure de titane sont importants, notamment dans l'acier utilisé dans cette étude. Ces nitrures réduisent la résistance aux chocs s'ils apparaissent. De par ce risque, le titane ne sera pas retenu comme inoculant pour la suite de l'étude.
- Le vanadium est utilisé pour les aciers à outils qui ont une teneur en carbone plus élevée (hypereutectoïde). Le vanadium agit surtout sur les carbures afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'acier notamment la résistance à l'usure et la ductilité.

## II.8 L'acier étudié : G20Mn5

Les aciers présentés précédemment et ayant subi une inoculation se rapprochent plus ou moins de l'acier utilisé dans la suite de l'étude. Celui-ci est un acier moulé à bas carbone faiblement allié. L'étude étant financée par l'entreprise SAFE Metal, c'est donc une de leur nuance d'acier qui a été choisie. Il s'agit du G20Mn5 ; un acier à 0,2% de C et 1,2% de Mn. L'entreprise utilise beaucoup de nuances proches de celle-ci.

Par rapport aux études déjà réalisées sur des aciers se rapprochant le plus de la nuance utilisée, les choix des inoculants se portent sur les terres rares, le calcium, le zirconium et le baryum. Un ferrosilicium à 75% de Si servira de base commune à chacun des inoculants. Les types d'inclusions censées apparaître dans l'acier ainsi que l'affinement des grains doivent en améliorer les propriétés mécaniques, notamment la résilience.

## II.9 Conclusion sur l'état de l'art

Les inclusions sont nécessaires pour une solidification efficace de l'acier mais peuvent aussi être nocives par leur forme, leur taille et leur distribution. Le contrôle de ces inclusions permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'acier notamment la résistance aux chocs et la résistance à la fatigue. Pour ce faire, il existe déjà des procédés de métallurgie secondaire dont certains nécessitent des installations très coûteuses comme l'ajout d'un second four pour une étape d'affinage supplémentaire de l'acier comme vu précédemment. Néanmoins, des méthodes de contrôle inclusionnaire plus faciles à mettre en place et moins coûteuses existent. C'est le cas de l'inoculation. Ce procédé consiste à incorporer des éléments en très faible quantité dans le bain liquide. Il sert principalement pour le contrôle de la graphitisation et de la germination dans le cas des fontes mais peut s'appliquer aux aciers dans le cas d'un contrôle inclusionnaire même si cette configuration est encore aujourd'hui peu développée pour les aciers moulés bas carbone, le type d'acier utilisé par la suite dans cette étude.

Les données recueillies dans cet état de l'art permettent d'extrapoler sur les méthodes d'inoculation pour le type d'acier qui sera utilisé dans cette étude. La réflexion portera sur la méthode d'introduction (jet de coulée), le type d'élément introduit (terres rares, …) et la quantité de ce dernier.

Concernant les inoculants, les terres rares semblent être les meilleures candidates pour l'amélioration des propriétés des aciers. Des proportions de terres rares sont proposées dans cet état de l'art mais elles semblent varier d'une expérience à l'autre (de 0,04% à 0,1% voire 1% pour le cas des fontes) donnant ainsi seulement un ordre de grandeur pour déterminer la quantité de terres rares optimale. Ces quantités seront inférieures à 0,1% pour éviter de s'écarter de la composition nominale.

Les terres rares agissent sur les inclusions dans l'acier notamment sur les inclusions à base de soufre. Une réelle amélioration de la propreté inclusionnaire est envisageable grâce aux terres rares au moins sur ce facteur-là. Elles peuvent aussi avoir des effets sur les nitrures mais les effets ne sont pas très bien connus. En revanche, les terres rares semblent a priori n'avoir aucune influence sur les inclusions à base d'aluminium [45].

Les terres rares qui sont le plus étudiées dans ce cadre d'étude sont le lanthane et le cérium. Ceux-ci sont donc les plus susceptibles d'apporter des résultats satisfaisants. D'autres types d'inoculants tels que le calcium, le zirconium et le baryum semblent avoir des effets intéressants sur les aciers faiblement alliés. Ils seront aussi étudiés par la suite pour élargir les possibilités qu'offre l'inoculation.

Les nuances d'acier et/ou les procédés d'élaboration de l'acier traité par inoculation rencontrées dans la littérature sont assez éloignées de ceux de SAFE Metal. Les natures et quantités d'inoculants pourront donc s'inspirer de ce qui a été trouvé dans cet état de l'art mais devront nécessairement être optimisées.

La manière dont ces inoculants sont introduits se base sur les méthodes utilisées pour les fontes : l'addition en jet de coulée. Bien que cette méthode soit au point dans les fonderies de fonte, elle nécessitera des adaptions pour les fonderies d'acier et d'autant plus dans le cas d'une fonderie de laboratoire.

Bien entendu, un certain nombre d'analyses micrographiques et d'essais mécaniques seront nécessaires afin de mettre en évidence l'efficacité (ou non) de ces traitements d'inoculation.

# III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Après l'état de l'art concernant l'inoculation, il faut maintenant définir une pièce type ainsi que le processus de fonderie qui sera appliqué. La fonderie SAFE Metal produit des lingots de forme parallélépipédique surmontés d'une masselotte mais leur taille n'est pas adaptée à une fonderie de laboratoire. Les dimensions du lingot ont donc dû être réduites pour correspondre à une échelle laboratoire.

Le processus de fonderie nécessite plusieurs étapes afin d'obtenir des pièces brutes de coulée. Les différentes étapes sont la fabrication d'outillages, telle que la plaque-modèle (comprenant le modèle de la pièce avec le système de remplissage), le moulage, ensuite le processus de fusion-coulée avec l'inoculation et enfin le parachèvement (opérations complémentaires tel que le retrait du système de remplissage, des bavures…) des pièces obtenues. Toutes ces étapes sont nécessaires avant de pouvoir faire une analyse sur les pièces.

## III.1 Dimensionnement des échantillons

Pour commencer, la géométrie des pièces a été adaptée afin de simplifier la préparation des échantillons avant la mise en œuvre du processus. Les lingots utilisés par SAFE Metal sont présentés sur la Figure III-1. Les dimensions impliquent l'élaboration d'environ 16 litres d'acier pour une seule pièce en comptant le système de remplissage. Le four de laboratoire ayant un volume maximum de 20 litres, un seul moule était réalisable par fusion. Ceci posait donc problème pour pouvoir mener à bien un nombre suffisant d'essais. Le lingot avec les dimensions industrielles pourra être testé ultérieurement en laboratoire ou directement sur site industriel lorsque les produits d'inoculation les plus pertinents auront été déterminés. Les dimensions du lingot ont donc été recalculées pour pouvoir obtenir au minimum 6 moules par fusion.

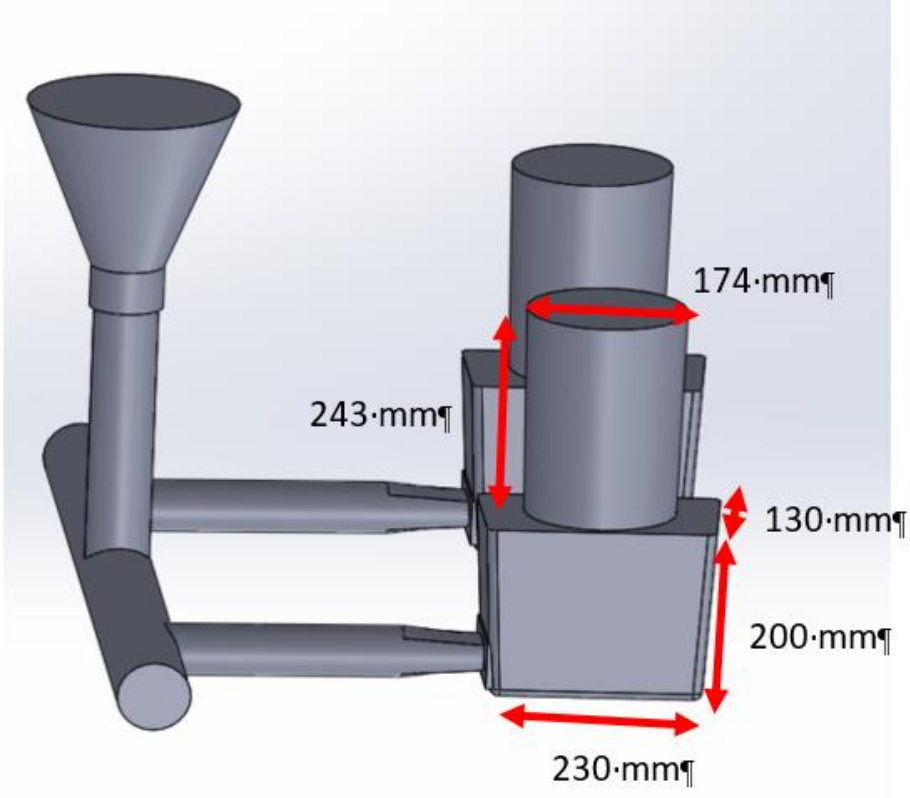



**Figure III-1 : Dimensions d'un lingot SAFE Metal**

Une autre contrainte était la taille des châssis à disposition. Les lingots de laboratoire devaient être moulables dans des châssis de dimensions 430 mm x 430 mm avec une hauteur de 130mm. La quantité totale d'acier à utiliser par moule devait se situer autour de 3 litres, soit 6 essais pour une même fusion selon la capacité du four. Les dimensions du lingot de laboratoire sont de 175mm x 140mm pour une

épaisseur de 40mm. Pour éviter les défauts dus au retrait de la matière lors de la solidification, un masselottage est nécessaire [57]. Le retrait de matière sera alors localisé dans la masselotte, placée au-dessus du lingot. Pour déterminer les dimensions de la masselotte, il faut au préalable calculer le module géométrique du lingot (M). Ce module est défini par le rapport du volume de la pièce (Vpièce) sur la section totale en contact avec le sable (Srefroid).

$$M = \frac{V\ pièce}{S\ refroid} = \frac{L \text{ x } l \text{ x } e}{le + 2eL + 2Ll} = 14$$

Il faut ensuite calculer le module thermique de la pièce (M') qui dépend du module M et d'un coefficient correctif de forme (We) égal à 0,8 dans le cas de parallélépipèdes non étendus [57].

$$M' = M \text{ x } We = 11$$

A partir de ces données, il est possible de calculer le diamètre de la masselotte (Dms) en appliquant des coefficients d'exothermie et de masselottage et enfin la hauteur (Hms) est déterminée.

$$Dms = M' \text{ x } 2.25 \text{ x } 1.5 \text{ x } 2 = 80mm$$

$$Hms = 1.5 \text{ x } Dms = 120mm$$

Ces dimensions ont été vérifiées et validées par simulation numérique (Figure III-6 et Figure III-9). De même, le système de remplissage a dû aussi être adapté afin de garantir un remplissage laminaire de l'empreinte. La pièce a d'abord été dessinée par CAO (Figure III-2) sur Solidworks avec son système de remplissage en suivant les dimensions définies précédemment.

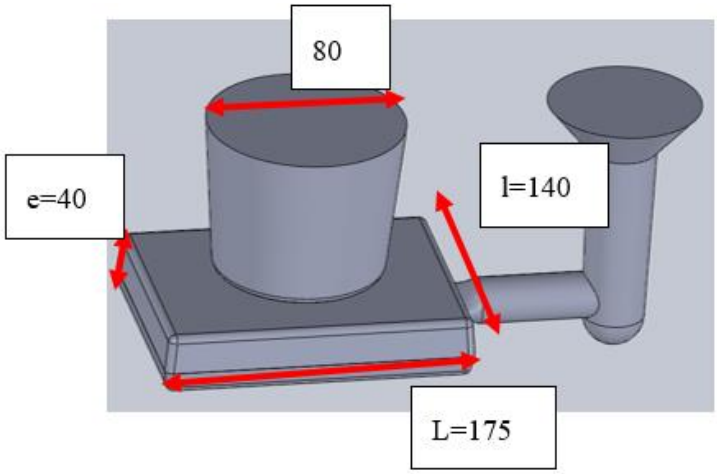



**Figure III-2 : Modèle CAO du lingot échelle laboratoire**

La simulation a été faite sous le logiciel Quikcast. Les paramètres utilisés pour la simulation sont les suivants :

- Des mailles cubiques de hauteur 5mm. La taille de la maille a été définie afin que toutes les pièces aient au moins trois mailles de calcul dans toutes les différentes épaisseurs. C'est le minimum conseillé pour avoir suffisamment de précision dans les calculs.
- Une température de coulée en entrée de 1600°C et constante. Le solide ajouté au-dessus du système de remplissage symbolise le jet d'alliage ( de la Figure III-3 à la Figure III-6). C'est la zone sur laquelle la température de coulée est appliquée.
- Une pression métallo-statique de 78 000 Pa qui correspond à une hauteur de chute estimée de 1 mètre (hauteur du châssis + distance poche de coulée et du moule).

- La perméabilité a été laissée à la valeur théorique du sable à vert (composé de silice, d'argile et d'eau : il a une bonne aptitude au serrage et c'est le plus utilisé en fonderie), sable utilisé par la suite pour les moules de la pièce.
- L'alliage utilisé pour la simulation est un AISI 1020 qui a des propriétés chimiques et mécaniques très proches de l'acier G20Mn5, coulé par SAFE Metal. Le recours à l'acier AISI 1020 pour la simulation était obligatoire car la nuance G20Mn5 n'était pas disponible dans la base de données du logiciel.

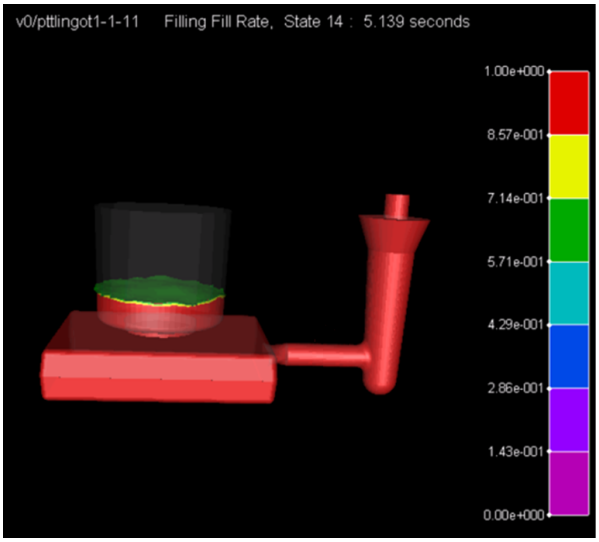



**Figure III-3 : Remplissage simulé du lingot (taux de remplissage en %)**

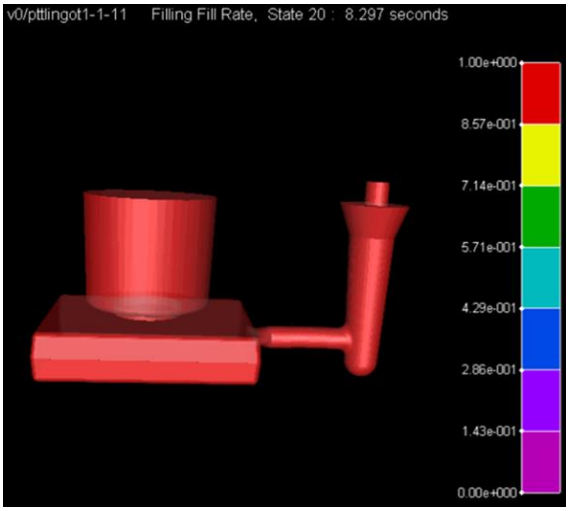



**Figure III-4 : Simulation d'un lingot rempli, temps final de 8 secondes**

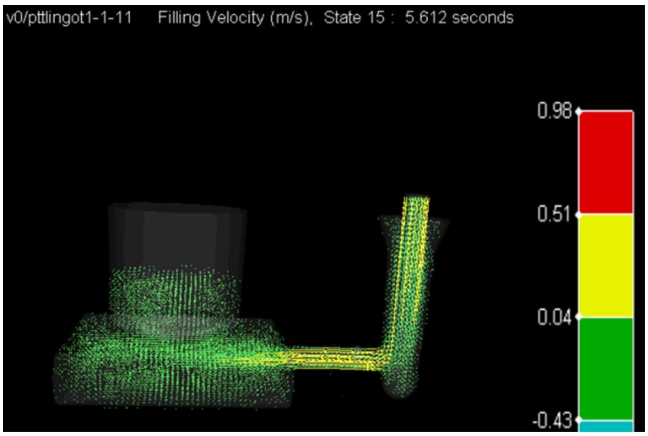



**Figure III-5 : Vitesse de remplissage en m/s**

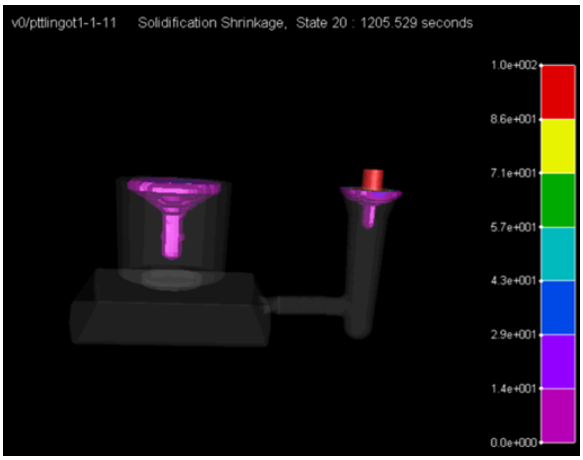



**Figure III-6 :Simulation des retassures après refroidissement**



**Figure III-7 : Lingot brut de coulée**



**Figure III-8 : Coeur d'un lingot**

La simulation donne un temps de remplissage d'environ 8 secondes ce qui, après expérimentation, correspond au temps réel de remplissage (Figure III-3 et Figure III-4). La diminution de section du système de coulée permet d'obtenir un régime laminaire jusqu'à la pièce, évitant ainsi les entrainements de gaz. Ce régime laminaire est représenté par des vecteurs de vitesse parallèles sur la Figure III-5.

Après simulation, il apparait que les retassures (Figure III-6) se cantonnent à la masselotte et à la descente de coulée mais n'apparaissent pas dans la pièce. Ainsi, les pièces coulées sont exemptes de défauts majeurs et permettent de se mettre dans des conditions industrielles (Figure III-7 et Figure III-8). Les simulations sur Quikcast ont été validées sur un autre logiciel : Novaflow&solid. Pour cette simulation également, on observe que la masselotte est efficace et que les retassures n'impactent pas le lingot (Figure III-9).

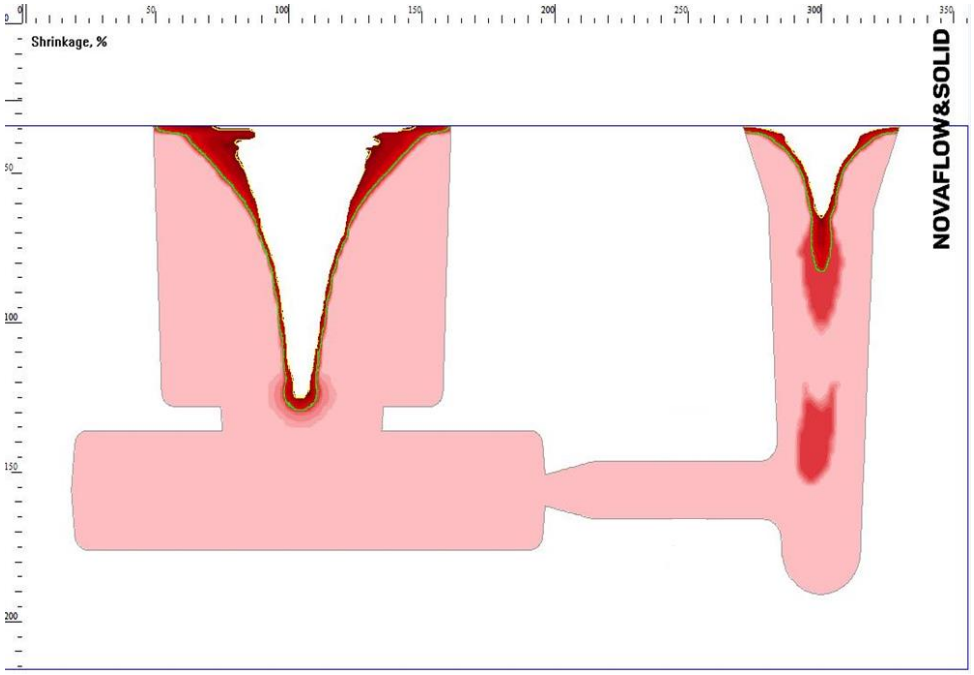


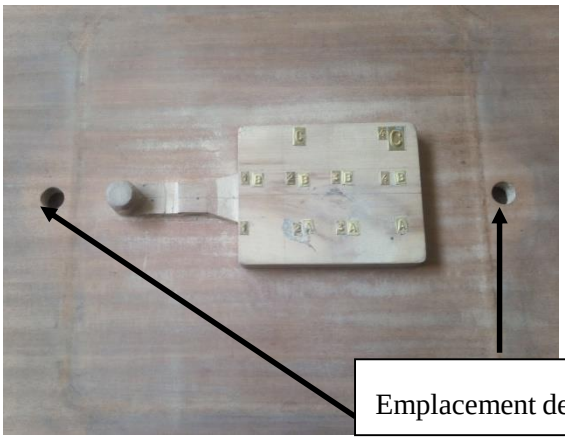

**Figure III-9 : Simulation sur Novaflow, visualisation des retassures**

## III.2 Création d'outillage

La simulation ayant validé les dimensions de la pièce, la création d'un outillage a pu alors être envisagée.

## III.2.1 Réalisation de la plaque-modèle

La plaque a été réalisée au sein du laboratoire en partenariat avec l'équipe Matériau et Usinage Bois (MUB). La plaque a été réalisée en 2 parties, ces deux parties devant être symétriques par rapport au chenal de coulée. Elle devait aussi être démoulable facilement. La conception d'un outillage à deux plaques modèles complémentaires (Figure III-10 et Figure III-11) impose un centrage du châssis afin que les empreintes des moules supérieur et inférieur concordent l'une par rapport à l'autre lors de la fermeture. Pour cela, il a fallu ajouter des centreurs à l'intérieur des châssis sur les plaques modèles : ce sont simplement des goupilles qui traversent le châssis et la plaque-modèle.



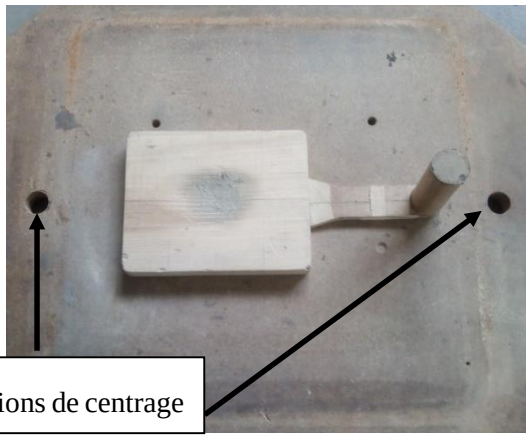



**Figure III-10 : plaque-modèle inférieure** **Figure III-11 : plaque-modèle supérieure**

Les échantillons obtenus seront ensuite découpés pour les différentes analyses. Le plan de découpe est représenté sur la Figure III-12. Tous les lingots sont numérotés ainsi : l'année, le mois, le numéro du lingot dans le mois puis le numéro de morceau de lingot. Exemple : 17/01-1-1c : janvier 2017 lingot 1 partie 1c (en haut à droite). Cette numérotation se fait directement lors du moulage par ajout de repères sur la plaque-modèle inférieure. Elle est visible sur le lingot de la Figure III-13.

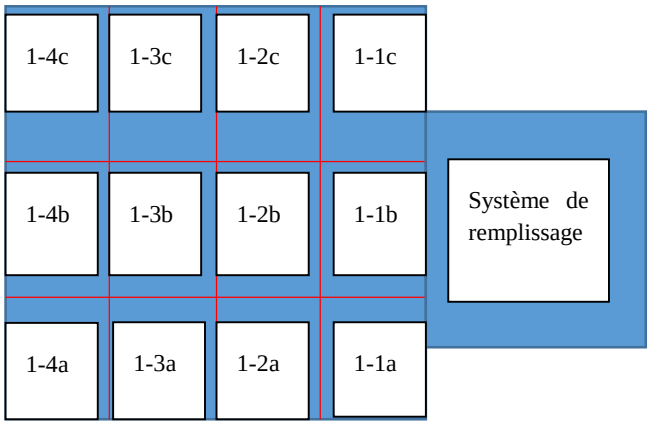



**Figure III-12 : Nomenclature d'un lingot découpé**

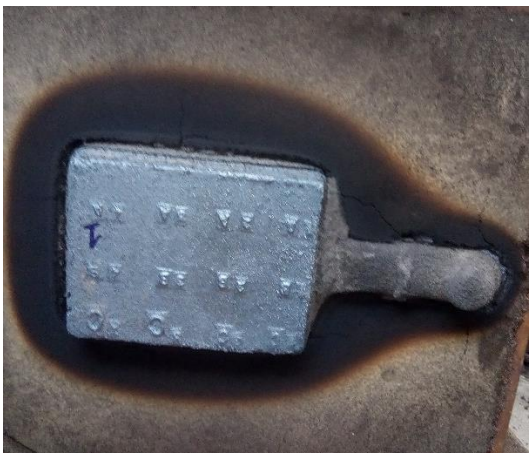


**Figure III-13 : Exemple de lingot coulé avec nomenclature intégrée**

Concernant la masselotte (Figure III-14), elle a dû être dimensionnée avec un col de liaison pour faciliter la découpe. Pour pouvoir la démouler, elle fut réalisée séparément de la plaque-modèle (Figure III-15). Elle est débouchante et peut se retirer par l'autre côté du châssis. Toutes ces parties sont réalisées en bois.



**Figure III-14 : modèle en bois de la masselotte**



**Figure III-15 : positionnement de la masselotte par rapport à la plaque-modèle**

## III.2.2 Réalisation d'un entonnoir de coulée

Pour la descente de coulée, il a été décidé de créer un entonnoir spécifique au-dessus du châssis. Cet entonnoir va assurer une hauteur métallo-statique suffisante. Dans cette étude il est nécessaire de travailler au niveau du jet de coulée du fait du procédé d'inoculation décrit dans le paragraphe III.7. Il faut donc prévoir suffisamment de place pour pouvoir injecter un produit pendant la coulée sans gêner les personnes procédant à cette opération. L'entonnoir devait respecter une condition supplémentaire afin d'éviter un décollement dans la descente de coulée [58][59] :

$$He \geq \frac{1{,}2 \text{ x } Hd}{B^2 - 1{,}2}$$

He= hauteur de l'entonnoir

Hd=longueur descente de coulée

B=coefficient des pertes de charges, ici 2 d'après les données du CTIF [57]

Donc $He \geq 55mm$

Cette condition est largement inférieure à la hauteur pratique pour travailler sur le jet de coulée.

Au final, la forme de l'entonnoir est représentée sur les Figure III-16 et Figure III-17 et un modèle en bois est fabriqué pour la dupliquer facilement. Cet entonnoir permet un engorgement suffisant pour décanter le laitier éventuel en surface et éviter de polluer le lingot.



**Figure III-16 : Entonnoir de coulée**

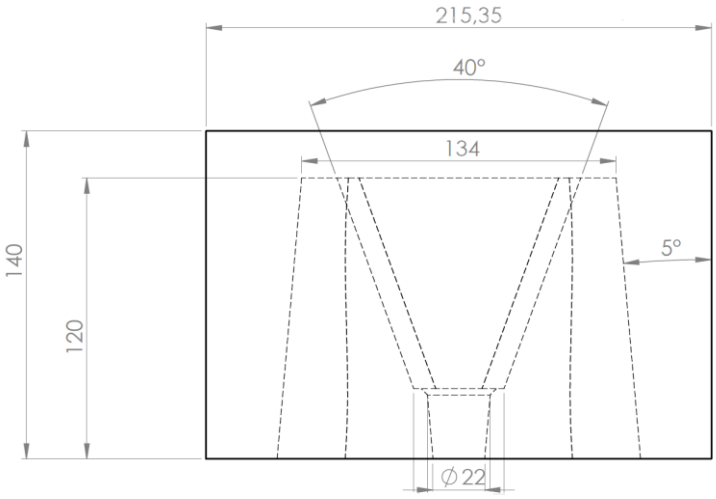



**Figure III-17 : Dimensions de l'entonnoir de coulée**

Lorsque cet outillage a été réalisé, une coulée test a été faite pour valider l'efficacité du matériel. La cavité sur l'encoignure de l'entonnoir est prévue pour le système d'inoculation décrit dans le paragraphe III-6.

## III.3 Moulage

Pour l'obtention de pièces, une étape préliminaire obligatoire est le moulage. La fabrication des moules est réalisée la veille de chaque fusion car il faut entre trois et quatre heures pour fabriquer les moules nécessaires. Ceux-ci sont dit non-permanents et faits en sable à vert. Il s'agit d'un mélange de silice, de 8 à 10% d'argile et de 4% d'eau en masse. La silice est composée à 80 % de sable régénéré (sable ayant déjà servi et qui a subi un traitement pour être réutilisé) et de 20% de silice neuve. L'argile en présence d'eau va servir de liant pour donner de la cohésion au sable. Le mélange silice, sable régénéré et argile est introduit dans un malaxeur (Figure III-18) qui va brasser l'ensemble. L'eau est ensuite ajoutée de façon contrôlée grâce à un compteur d'eau gradué en litres qui permet de mesurer le volume introduit. Les différents constituants sont ensuite mélangés pendant une minute à 280 tr/min dans le malaxeur. Les propriétés du sable sont vérifiées, notamment le taux d'humidité, la résistance à la compression (capacité à supporter des charges) et l'aptitude au serrage (aptitude à se laisser comprimé sous un certain effort).

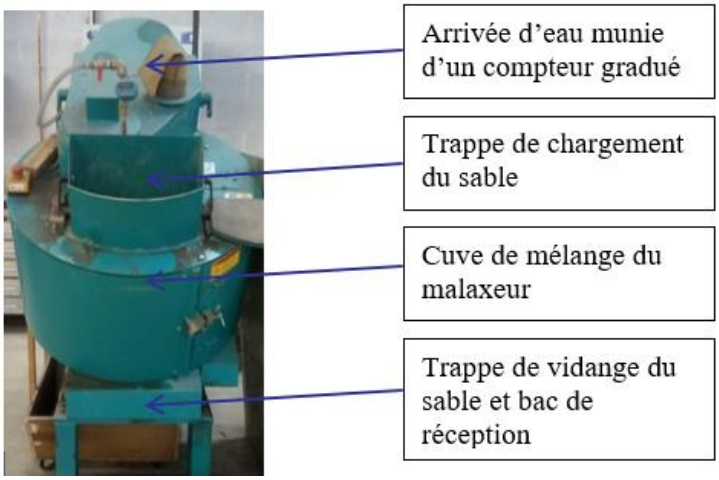



**Figure III-18 : Malaxeur automatisé pour l'obtention de sable à vert**

Le moulage est fait de façon semi-automatisée grâce à une machine (Figure III-19) dite « secousse pression » à air comprimé. La plaque-modèle est d'abord montée sur la machine avec le châssis. Le remplissage des châssis se fait en plusieurs étapes [3]:

- Un agent de démoulage recouvre la plaque afin d'éviter que le sable ne s'arrache lors du retrait du modèle.
- Une partie du sable est tamisée sur le modèle. Ce sable dit de contact permet d'obtenir un état de surface acceptable. Cette étape permet aussi de s'assurer qu'il n'y ait pas de crasses en contact avec la plaque.
- Le châssis est ensuite rempli complètement avec un excédent de sable afin d'assurer une quantité de sable suffisante lors du serrage machine.
- Le sable est serré à la machine secousse pression (Figure III-19). L'air comprimé fait monter la table de la machine portant le châssis. Ce dernier entre en contact avec la butée amovible supérieure. Une fois le châssis en butée, un piston à l'intérieur de la table la fait vibrer en la choquant. Sous l'effet des chocs et des vibrations, le sable se compacte. Après serrage l'excédent de sable est retiré en l'arasant.
- La plaque-modèle est retirée du moule en le retournant et en la soulevant délicatement.
- La dureté des moules est vérifiée en particulier autour de l'empreinte afin de s'assurer que le serrage est suffisant.
- Des finitions peuvent être nécessaires, comme ajuster le col de liaison de la masselotte, déboucher la descente de coulée et nettoyer le moule afin d'éviter des chutes de sable dans l'empreinte et ainsi obtenir un meilleur état de surface.
- Les moules sont recouverts pour éviter que le sable ne sèche avant la fusion faite le lendemain de la confection.



**Figure III-19 : machine secousse pression**

Avant la fusion, les moules sont disposés sur le chantier de coulée (Figure III-20). Pour avoir une bonne entrée du métal liquide dans le moule, on place l'entonnoir précédemment créé (Figure III-16) au-dessus du chenal de coulée. Il possède des parois plates qui diminuent le phénomène de tourbillon et évitent l'entrainement d'air dans le moule. Des charges sont disposées sur chaque moule afin de contrer la pression de l'acier exercée sur les parois. Sans la présence de ces charges, le risque que l'acier s'écoule via le plan

de joint lors du remplissage est réel. Une lingotière est ajoutée à ces 6 moules (Figure III-21). Elle permet d'avoir accès plus facilement à l'acier liquide afin de faire certaines mesures finales notamment la mesure de l'activité en oxygène et une prise d'une aiguille de métal pour analyser l'azote. Les lingotières servent également à vider l'excédent d'acier liquide en fin d'essai.



**Figure III-20 : Disposition des moules avant fusion**



**Figure III-21 : Lingotière**

## III.4 Fusion/coulée

Les essais s'effectuent dans la fonderie du LaBoMaP (ENSAM Cluny). Les essais de fonderie se faisant en laboratoire, la technologie du four utilisé est différente de celle de SAFE Metal. Il a donc fallu mettre en place un protocole de coulée spécifique permettant d'obtenir un acier répondant aux spécifications du G20Mn5.

### III.4.1 Détail du processus de fusion/coulée

Le récapitulatif des étapes du processus de fusion et coulée est présenté sur la Figure III-22. La fusion dure entre 2 et 3 heures pour obtenir un bain liquide. Durant cette période, la teneur en soufre est augmentée par addition de pyrite. En fin de fusion, le bain a besoin d'être calmé (élimination de l'oxygène par l'ajout d'un réducteur). L'ajout d'aluminium est alors nécessaire à hauteur de 1g/kg (ratio utilisé en industrie). La température et l'activité en oxygène sont vérifiées grâce à une sonde Celox avant et après calmage. Cette méthode est décrite par ailleurs (paragraphe IV.1.4). Des prises d'échantillons (médailles destinées à des analyses par spectrométrie étincelle) sont aussi effectuées avant et après calmage afin d'observer l'évolution de la composition chimique de l'acier. Après les mesures en four, l'acier est transvasé dans une poche de coulée (récipient servant à la coulée et au transport de l'acier liquide). Lors du remplissage de la poche, de l'aluminium est de nouveau ajouté pour terminer la désoxydation à hauteur de 0,04% de la masse totale. La méthode de désoxydation est détaillée dans le paragraphe suivant. L'inoculation en jet se fait lors du transfert de l'acier dans le moule (Figure III-22), (voir paragraphe inoculation). Le dernier moule est une lingotière qui permet non seulement de vider l'excédent de liquide du four mais aussi d'effectuer la dernière mesure de l'activité en oxygène et de température à la sonde Celox. Cette mesure sera considérée comme représentative de l'activité en oxygène et de la température des autres moules. En plus de la mesure de l'activité de l'oxygène en fin de coulée, une prise d'un échantillon d'acier sous forme d'aiguille est réalisée afin d'analyser la teneur en azote lors de la fusion.

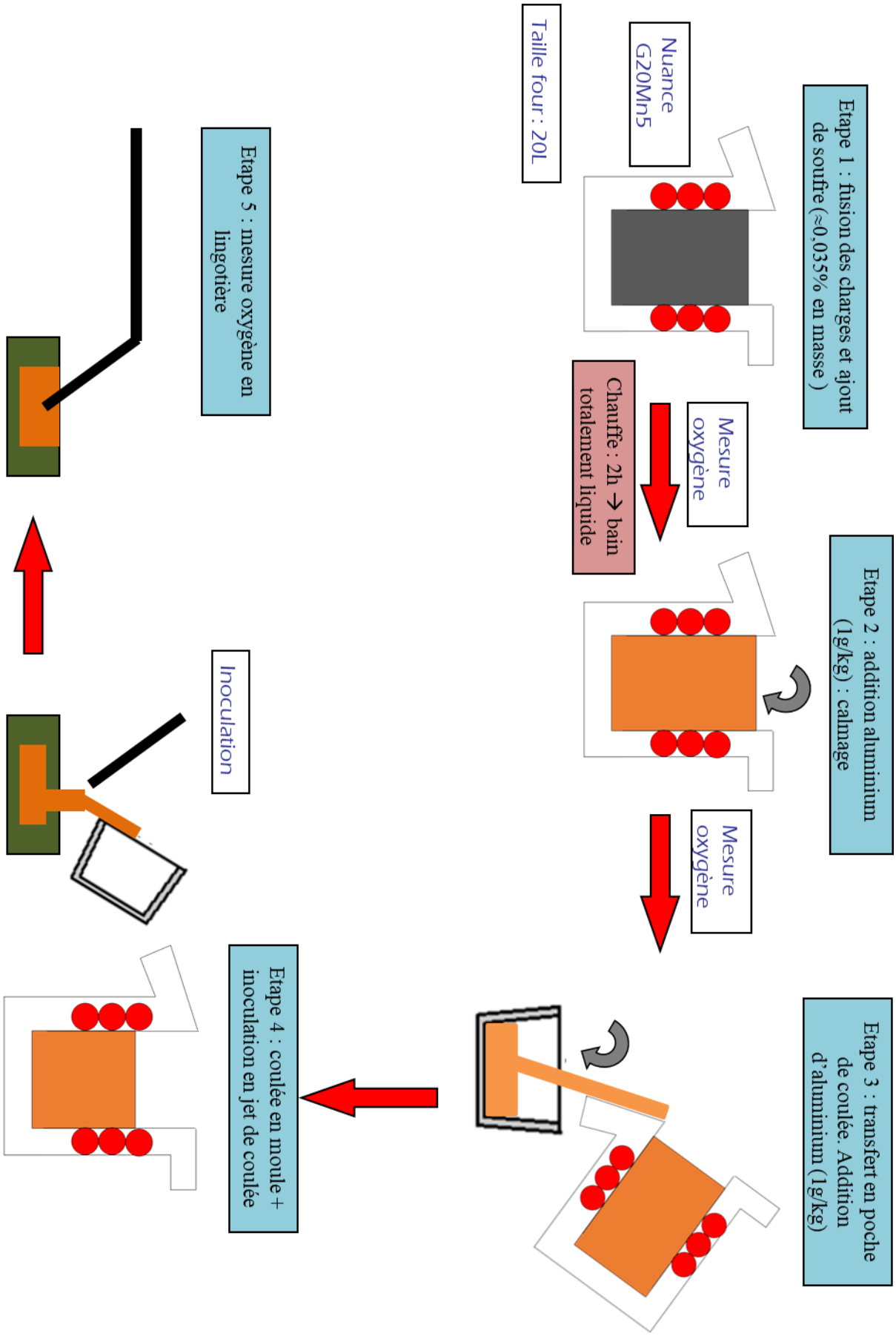



**Figure III-22 : Schéma du processus de fusion**

## III.4.2 Matériel fusion/coulée

Une fois les moules et le matériel prêt, le processus de fusion-coulée peut débuter (Figure III-22). Toutes les fusions ont été réalisées dans le même four. Il s'agit d'un four basculant à induction moyenne fréquence (3kHz), de puissance maximale de 100 kW et de capacité 20 litres. Le four est présenté sur la Figure III-23. Durant tout le temps de l'étude, le four ne sera utilisé que pour cet acier. Le four a donc été préparé pour fondre ce type de nuance. Le four est garni d'un réfractaire à base de magnésie. En général, pour des fours de cette taille, le garnissage est à base d'alumine mais suite à différents essais il s'est avéré que l'aluminium de garnissage migrait dans l'alliage liquide et augmentait la teneur en aluminium de façon trop importante. La nuance sortait de la norme d'où le choix d'un réfractaire en magnésie. Ce garnissage peut avoir une durée de vie d'environ 80 fusions d'après les données du fournisseur. Après la réalisation de ce nouveau garnissage à base de magnésie, un cycle de frittage qui a pour but d'assurer une bonne adhérence entre celui-ci et la paroi du four a été réalisé. Il consiste en un chauffage par palliers de températures avec des rampes de « montée » bien contrôlées ; la totalité du cycle prend 11 heures.



**Figure III-23 : Four de 20 litres**

Une fois la fusion terminée, la coulée ne se fait pas directement du four aux moules. Le métal est transféré dans une poche (Figure III-24) et c'est cette poche qui est amenée aux moules. Celle utilisée possède une capacité d'environ 4.5 litres. De ce fait un seul moule peut être coulé à la fois (un moule ≈ 3 litres d'acier). La poche est moins remplie pour correspondre à peu près à la quantité de métal nécessaire pour un moule afin d'éviter aux porteurs de poche d'avoir une charge trop lourde à lever.



**Figure III-24 : Transfert de l'acier liquide en poche de coulée**

Pour pouvoir couler, la poche est mise en place dans un brancard. Le maniement de ce dernier nécessite deux personnes : une contrôlant la coulée (débit, visée…) du côté du guidon et l'autre soutenant le poids de l'ensemble (Figure III-25). L'ensemble pèse à peu près 50kg. Afin d'éviter les pertes thermiques de l'alliage pendant le transfert du four à la poche de coulée et de surchauffer l'alliage dans le four, il est nécessaire de préchauffer la poche de coulée avant son utilisation. Ainsi pendant le processus de fusion, la poche de coulée est préchauffée par un bruleur et donc la température de l'acier au moment de la coulée est suffisante [3].

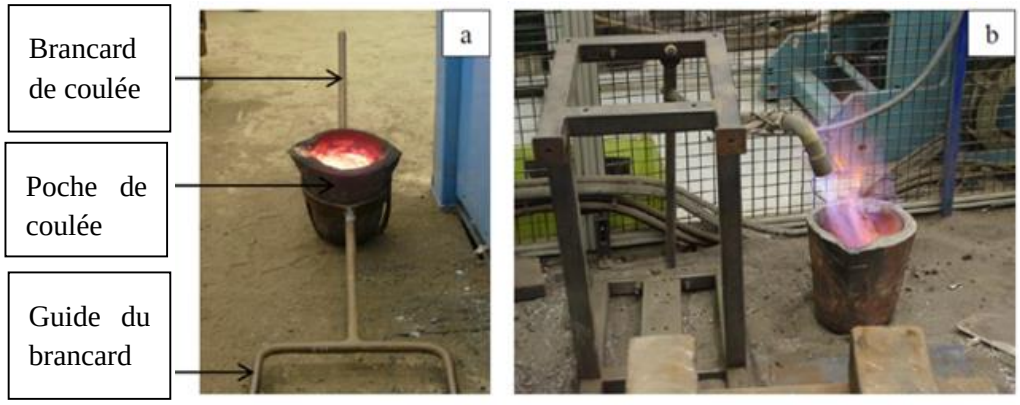



**Figure III-25 : Poche et brancard de coulée (a) et préchauffe de la poche de coulée (b)** [3]

## III.4.3 Les charges

L'alliage utilisé durant toute cette étude est le G20Mn5 fourni par SAFE Metal. Les charges sont des lingots déjà à la nuance requise. Il n'y a donc pas d'élaboration particulière de l'acier à faire contrairement aux méthodes industrielles qui n'utilisent qu'environ 50% des retours de coulée (masselotte, chenal de coulée…). Le choix d'utiliser uniquement des charges déjà à la nuance est principalement pris

car contrairement à l'industrie, les moyens de mesure servant à vérifier la nuance ne sont pas facile d'accès lors d'une fusion. Leur composition chimique est décrite dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1 : Composition chimique type des charges**

| C (%) | Mn (%) | Si (%) | S (%) | P (%) | Ni (%) | Cr (%) | Al (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,22 | 0,53 | 0,2 | 0,014 | 0,01 | 0,02 | 0,13 | 0,044 |

Ce métal ne contient pas d'impuretés ou de résiduels gênants tel que le titane, le zirconium, le lanthane…

# III.5 La désoxydation

La désoxydation est l'élimination de l'oxygène de l'acier où il se trouve principalement sous forme de gaz. Cette élimination se fait par l'ajout d'un réducteur ici l'aluminium, qui réagit avec l'oxygène pour le piéger et éviter des dégagements gazeux pouvant provoquer des porosités indésirables.

Une étude préliminaire a été faite pour déterminer le rendement de l'aluminium nécessaire à une désoxydation efficace. En effet, il est important que l'acier soit correctement désoxydé non seulement pour éviter les défauts inhérents à l'acier mais aussi pour s'assurer que les inoculants joueront bien le rôle d'inoculant et non pas de désoxydant [60]. Une campagne d'essais a donc dû être réalisée afin de pouvoir définir un protocole de désoxydation fiable et répétable qui sera utilisé pour la suite de cette étude. Pour cela, deux types de désoxydation ont été préalablement établis :

- Une désoxydation en four selon les procédés industriels utilisant 1 g/kg d'aluminium (0,1%), afin de calmer le bain.
- Une désoxydation en poche de coulée avec une addition de quantités variables d'aluminium.

Deux fusions ont ensuite été réalisées suivant un processus similaire à celui de la Figure III-22. Les conditions d'addition d'aluminium sont présentées dans le Tableau III-2.

**Tableau III-2 : Méthode d'introduction de l'aluminium dans l'acier**

| **Fusion 1** | | | **Fusion 2** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Essai | Addition d'Al | | Essai | Addition d'Al | |
| | Four (g) | Poche (g) | | Four (g) | Poche (g) |
| 1 | 0 | Fond 8,7 | 4 | 60 | 0 |
| 2 | 0 | Milieu 7,0 | 5 | 60 | Milieu 32 |
| 3 | 0 | Milieu 7,3 | 6 | 60 | Milieu 17,5 |
| | | | 7 | 60 | Milieu 8,4 |

Pour la fusion 1, l'aluminium a été ajouté uniquement en poche, ainsi l'étape 2 de la Figure III-22 n'est pas effectuée. Pour la première coulée, l'aluminium a été placé au fond de la poche et pour la deuxième et la troisième coulée, il a été ajouté au milieu de la poche.

Pour la fusion 2, de l'aluminium a été ajouté dans le four (étape 2, Figure III-22) et une seconde addition a été effectuée dans la poche pour les essais 5, 6 et 7. Pour l'essai 4, aucun ajout d'aluminium n'a été fait dans la poche donc l'étape 3 n'a pas été réalisée.

Le Tableau III-3 présente la quantité résiduelle d'aluminium dans l'acier. L'essai 1 (aluminium ajouté au fond de la poche), comparé aux essais 2 et 3, montre qu'il est préférable d'ajouter de l'aluminium au milieu de la poche car le rendement est plus élevé. De ce fait, cette méthode de désoxydation sera

abandonnée pour le reste de l'étude. L'essai 1 ne sera donc pas pris en compte dans les calculs menés dans ce paragraphe.

Dans le cas d'une addition unique dans le four (test 4), aucun résidu d'aluminium n'est détecté, celui-ci est totalement consommé. Ceci indique que seul l'aluminium ajouté dans la poche apparaît dans la quantité résiduelle.

**Tableau III-3 : Résultats des analyses spectrométriques des différents essais**

| | | C(%) | Mn(%) | Si(%) | S(%) | P(%) | Cr(%) | Al(%) | Al ajouté (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fusion 1 | 1 | 0.31 | 0.57 | 0.24 | 0.017 | 0.02 | 0.11 | 0.027 | 8,7 |
| | 2 | 0.26 | 0.54 | 0.22 | 0.016 | 0.017 | 0.11 | 0.044 | 7 |
| | 3 | 0.23 | 0.49 | 0.19 | 0.015 | 0.016 | 0.10 | 0.045 | 7,3 |
| Fusion 2 | 4 | 0.20 | 0.36 | 0.07 | 0.009 | 0.015 | 0.10 | 0.001 | 0 |
| | 5 | 0.23 | 0.41 | 0.11 | 0.013 | 0.017 | 0.10 | 0.120 | 32 |
| | 6 | 0.22 | 0.45 | 0.12 | 0.012 | 0.017 | 0.10 | 0.070 | 17,5 |
| | 7 | 0.22 | 0.45 | 0.12 | 0.011 | 0.017 | 0.10 | 0.040 | 8,4 |

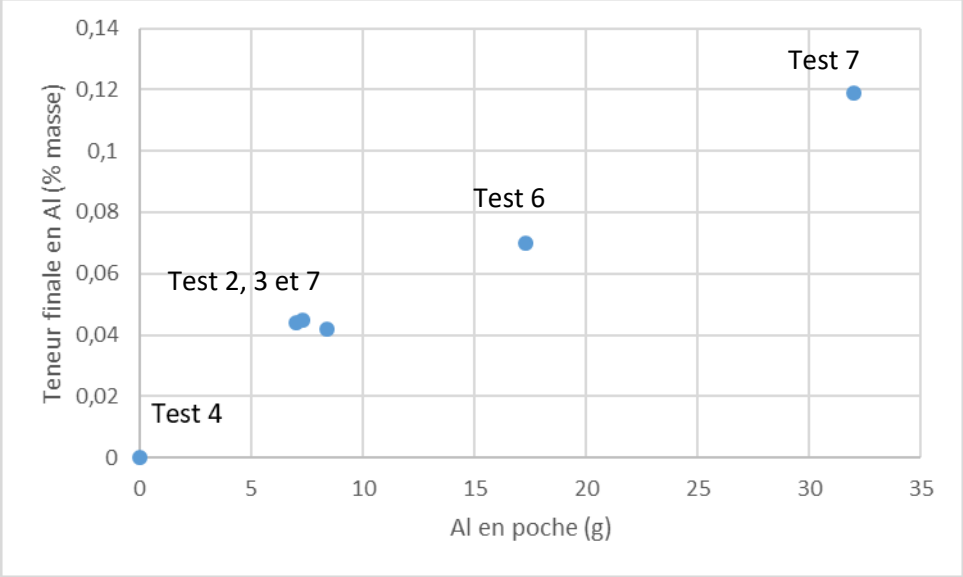



**Figure III-26 : Aluminium : quantité résiduelle en fonction de la quantité ajoutée en poche**

L'ajout d'aluminium dans le four est nécessaire pour calmer le bain. Il diminue également l'activité de l'oxygène, ce qui réduit les défauts tels que la porosité dans l'acier. Lors d'une addition en four, l'aluminium réagit complètement avec l'oxygène dans le four. La Figure III-26 montre que l'aluminium résiduel est proportionnel à l'aluminium ajouté dans la poche. Il est ainsi possible de déterminer le rendement de l'aluminium. Les résultats sont récapitulés sur la Figure III-27. Le rendement de l'aluminium est calculé selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{Al\ introduit + Al\ initial}{Al\ final}$$

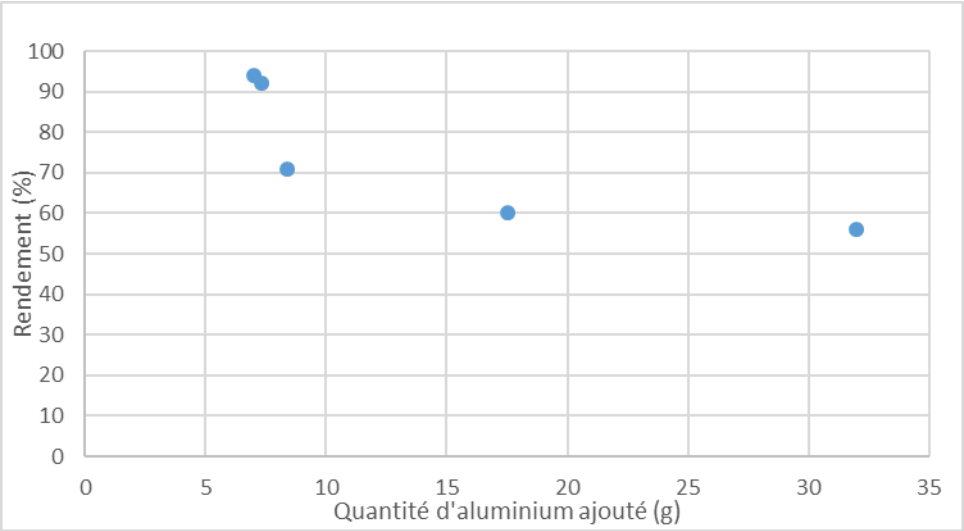



**Figure III-27 : Rendement de l'aluminium en poche de coulée**

Plus la quantité d'aluminium ajoutée est importante, plus le rendement diminue. La teneur visée (0,04%) est obtenue avec 7 g introduit en poche de coulée avec un rendement à 94%. Quand la quantité d'aluminium est fortement augmentée, le rendement diminue à 56% (cas de l'ajout de 32g en poche de coulée).

Cette étude préliminaire a permis de déterminer un protocole de désoxydation qui sera utilisée pour la suite de l'étude :

- Une addition en four à un taux de 1 g/kg soit une masse de 140 grammes pour une coulée de 20 litres en four de laboratoire, ceci afin de calmer le bain. L'aluminium sera complètement consommé avant le transfert en poche.
- Une addition en milieu de poche de coulée. La teneur visée en aluminium sera obtenue par une addition de 7g ; le rendement atteindra alors sa valeur maximale de 94%.

## III.6 Ajout de soufre

Le soufre est généralement un élément non souhaité dans l'acier. Il a tendance à diminuer la propreté inclusionnaire. Si le défaut, en l'occurrence le nombre d'inclusions dû au soufre, est augmenté alors il sera plus facile d'observer des différences significatives lors des tests cherchant à modifier la propreté inclusionnaire. C'est pourquoi dans cette étude la teneur en soufre est volontairement augmentée. Les teneurs habituelles en soufre dans l'acier faiblement allié sont inférieures à 0,02% en masse. Pour l'acier utilisé ici la teneur en soufre est de 0,015% en masse. Le soufre est ajouté sous forme de ferrosoufre ($FeS_2$) qui est composé à 66% de soufre. Il est toujours ajouté en début de fusion. Plusieurs quantités de soufre ont été ajoutées lors de différentes fusions afin de déterminer un rendement d'addition, comme cela a été fait précédemment pour l'aluminium. D'après la Figure III-28, le rendement a une répartition linéaire par rapport au soufre résiduel. Il existe certaines valeurs avec un rendement supérieur à 100%. Cela est dû à la teneur initiale en soufre de la charge plus élevée que 0,015% en masse. Le rendement étant une fonction affine du soufre, la teneur optimale en soufre est défini autour de 0,035% pour un rendement proche de 100%. Cette teneur est suffisante pour une modification de la microstructure. Il est donc possible de définir la quantité de $FeS_2$ à ajouter. Pour une charge en four de 130 kg il faut 40 g de $FeS_2$ pour augmenter la teneur en soufre à la valeur visée de 0,035%.

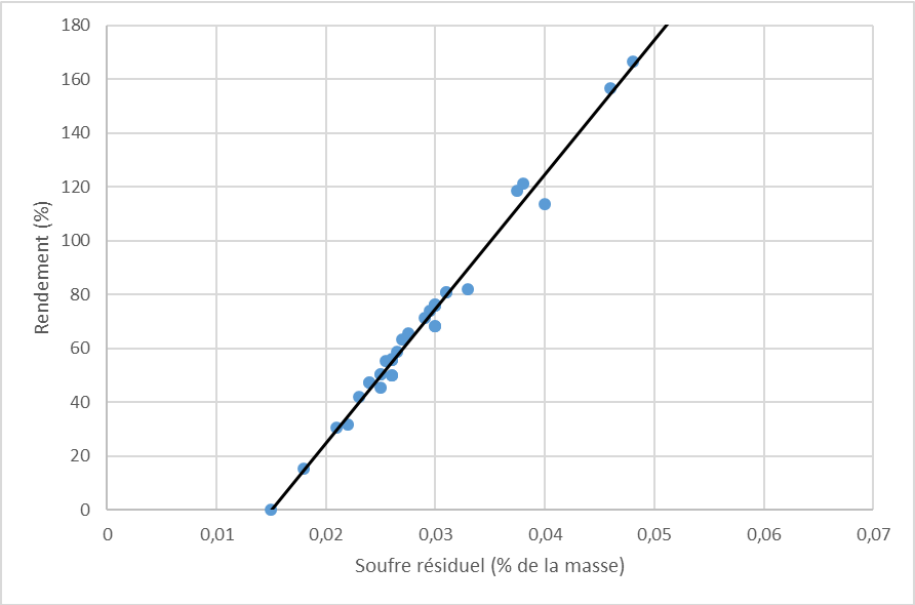



**Figure III-28 : Rendement d'addition du soufre lors de l'élaboration de l'acier en laboratoire**

## III.7 Inoculation

La dernière étape du protocole complet de fusion/coulée concerne l'inoculation (Figure III-29). Comme vu dans le chapitre II, il existe différentes façons d'inoculer : en four, en poche, en jet ou en moule. L'inoculation en four est trop précoce, le risque de perdre totalement les effets de l'inoculant avant d'arriver en moule est trop important. L'inoculation en moule présente le risque d'une mauvaise répartition de l'inoculant dans l'acier. Dans le cadre d'un travail de laboratoire l'inoculation en poche ou dans le jet de coulée semble être la solution la plus adéquate. L'inoculation en poche peut se faire de différentes façons notamment en fil fourré qui permet une introduction contrôlée et relativement uniforme de l'inoculant si elle est couplée à un brassage du métal en poche. Cette technique est utilisée chez SAFE Metal. Elle n'est pas adaptée pour des volumes de laboratoire. La solution retenue sera donc l'inoculation en jet de coulée. Ce mode d'inoculation est le meilleur compromis entre facilité d'introduction du produit, complexité de mise en œuvre et addition au plus proche de la coulée des pièces pour des essais à échelle réduite.

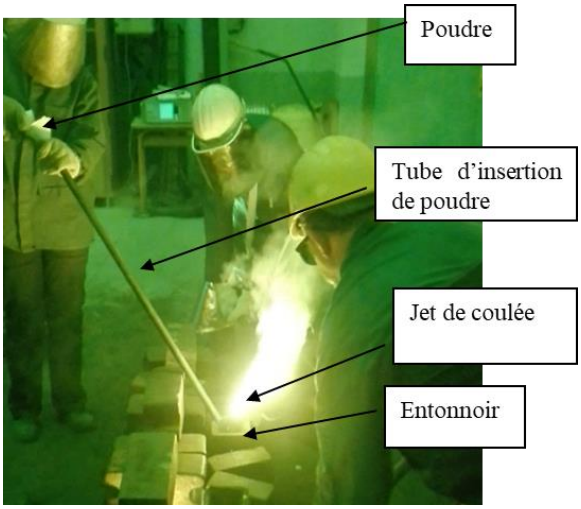



**Figure III-29 : Inoculation en jet de coulée**



**Figure III-30 : Tube d'inoculation et entonnoir de coulée**

La méthode d'inoculation en jet de coulée intervient au moment où l'acier est transvasé de la poche au moule. L'élément est ajouté en quantité contrôlée afin de ne pas modifier la nuance de l'acier. Il est inséré via un tube placé sur l'entonnoir préalablement collé sur le moule. L'élément est sous forme de poudre calibrée et doit être intégré correctement dans le jet de coulée pour que la poudre soit entrainée dans le moule et ne reste pas en surface de l'acier.

Pour rappel, l'ajout en jet de coulée est plus efficace car il permet d'éviter le phénomène d'évanouissement (dû à l'ajout d'élément en très faible quantité) tout en permettant de bien mélanger l'inoculant à l'acier. Et dans cet optique-là, une granulométrie adéquate comprise entre 0,2 et 2 mm pour des essais de laboratoire est utilisée.

La méthode choisie pour inoculer est une adaptation des méthodes d'inoculation existantes. Il existe des systèmes de trémies et des systèmes d'injection sous pression. Tous ces systèmes sont bien développés dans l'industrie. Dans le cas d'une inoculation en laboratoire, ces systèmes ne sont pas adaptés. Il a fallu créer un système plus facile à mettre en place. Une des conditions était de pouvoir se déplacer rapidement de moule en moule sans gêner les personnes à la coulée. Le choix s'est porté sur un tube en acier avec un entonnoir à une extrémité et une cale sur l'autre. La cale se positionne sur l'entonnoir de coulée décrit précédemment (Figure III-30). L'inoculant est introduit par l'entonnoir fixé sur le tube (blanc sur la Figure III-29). La granulométrie a son importance déjà à cette étape car l'inoculant ne doit pas rester bloqué dans l'entonnoir d'introduction. La cale du tube et le rebord de l'entonnoir de coulée permet d'envoyer l'inoculant directement dans le jet de coulée peu importe l'inclinaison du tube. L'angle d'inclinaison influe seulement sur la vitesse d'introduction de l'inoculant. La totalité de l'inoculant doit être introduit avant la fin du remplissage du moule afin que la poudre ne stagne pas dans la descente de coulée. Cela laisse une marge de manœuvre dans l'introduction de l'inoculant. Ce système permet de s'adapter en fonction de la vitesse de coulée pour une répartition optimale de l'inoculant dans l'acier. Il est léger et simple d'utilisation, il permet de se déplacer rapidement et de se positionner facilement sur les moules suivants.

# IV. METHODES DE CARACTERISATION

Après avoir décrit l'ensemble des processus d'élaboration des pièces coulées, ce chapitre sera consacré aux différentes méthodes de caractérisation utilisées lors de cette étude. Différents types d'analyses ont été nécessaires tout au long de ce travail ; elles ont été rassemblées en trois groupes :

- Les analyses chimiques, qui vont, entre autres, valider la nuance de l'acier
- L'analyse de la propreté inclusionnaire, qui permet d'observer les effets de l'inoculation sur les inclusions présentes dans l'acier
- L'analyse microstructurale, pour voir l'évolution de la taille de grain suite à l'inoculation.

# IV.1 Analyses chimiques

## IV.1.1 Analyse de la composition chimique de l'acier

Afin de connaître la composition chimique de l'acier, la spectrométrie étincelle a été utilisée. Cette technique de caractérisation est une des plus courantes dans les fonderies. Elle nécessite de prélever un échantillon dans le bain liquide. Après solidification et refroidissement, cet échantillon sous forme de médaille est analysé. L'ensemble des mesures par spectrométrie étincelle ont été faites à la fonderie SAFE Metal de Feurs et utilise un appareil Thermofisher ARL4460. C'est un composant essentiel dans l'étude d'où la nécessité de réaliser des analyses complètes et toujours sur la même machine pour éviter les disparités. Les principaux éléments mesurés sont le carbone, le manganèse, le silicium, le soufre, le phosphore, le nickel, le chrome et l'aluminium. Les mesures sont faites avant et après désoxydation pour caractériser le bain liquide (cf paragraphe III-5), donc prise de deux médailles. De plus chaque lingot obtenu a fait également l'objet d'une analyse par spectrométrie étincelle. Le principe de la spectrométrie étincelle a été décrit par Meilland [61] [62].

Cette analyse permet d'observer si la teneur en aluminium est suffisante pour chaque fusion ainsi que la teneur en soufre. Elle permet aussi de valider la nuance pour chaque échantillon.

Pour les éléments en faible quantité notamment ceux contenus dans les inoculants, la mesure au spectromètre étincelle est trop dispersive (Tableau IV-1), c'est pourquoi la technique ICP a été utilisée.

**Tableau IV-1 : Seuil de détection et surestimation des éléments détecté par spectromètre utilisé pour cette étude**

| | **C** | **Mn** | **Si** | **S** | **P** | **Al** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Seuil de détection (%) | 0,0025 | 0,0005 | 0,0015 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0006 |
| Surestimation max (%) | 0,05 | 0,095 | 0,035 | 0,05 | 0,01 | NA |

## IV.1.2 Analyse ICP

Cette analyse permet de mesurer de manière plus précise certains éléments dans l'acier, notamment les inoculants qui sont ajoutés en très faible quantité. Il s'agit du cérium, lanthane, zirconium, calcium et baryum. L'analyse est réalisée par un appareil de couplage plasma induit à haute fréquence (ICP). Il est associé à un spectromètre à émission optique ou de masse.

L'échantillon ionisé est ensuite analysé par un spectromètre soit à émission optique soit de masse. Dans le cas d'un spectromètre à émission optique, on utilise le fait que les électrons des atomes excités (ionisés), émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément

recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue analysé dans les mêmes conditions.

Pour la spectrométrie de masse, cette technique utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse. Les éléments sont déterminés selon leur masse. Pour plus de détails il est possible de se référer à l'étude menée par Bings et al.[63]

Notre laboratoire ne disposant pas de ce type d'analyse, elles ont été confiées à FerroPem partenaire du projet, laboratoire reconnu pour ses compétences dans ce domaine. Le spectromètre qu'ils utilisent détectent les éléments à partir de 5 ppm avec un intervalle de tolérance de plus ou moins 1 ppm.

## IV.1.3 Analyse de la teneur en azote

La prise d'échantillon pour mesurer l'azote se fait à la fin de la coulée en lingotière. L'échantillon a une forme d'aiguille de diamètre 4 mm et d'une dizaine de centimètres de longueur. Elle est découpée pour obtenir un échantillon de 1 gramme qui est la quantité d'acier analysé.

Les analyses ont été faites à SAFE Metal et le matériel utilisé est un EMGA620N de marque Horiba. Il permet de mesurer à la fois la teneur en oxygène et en azote. Dans cette étude, il est utilisé uniquement pour l'azote. L'azote est mesuré par la méthode de fusion sous gaz inerte. L'échantillon est placé dans un creuset en graphite et introduit dans un four à électrodes. L'échantillon est balayé avec un gaz inerte (argon) puis un fort courant passe au travers du creuset, ce qui crée une augmentation de température (au-dessus de 2500 °C). Tous les gaz produits dans le four, dont $N_2$, se libèrent dans le flux de gaz inerte qui est dirigé vers un catharomètre qui mesure la quantité d'azote par conductivité thermique. Le calibrage est effectué en se servant d'étalons certifiés qui fournissent des courbes de référence. Le signal émis par le détecteur est analysé en fonction des courbes de calibration et du poids précis de l'échantillon. Les mesures d'azote sont comprises entre 0 et 5000 ppm. La précision est d'environ 1 à 1,5 ppm.

Si la quantité d'azote est trop élevée il y a un risque de formation soit de porosités soit de nitrures, notamment de nitrures de titane (Figure IV-1) et donc de fragilisation l'acier. Il y a très peu voire pas de nitrure dans ce type d'acier, la mesure sert principalement à vérifier que les coulées se sont passées dans de bonnes conditions.

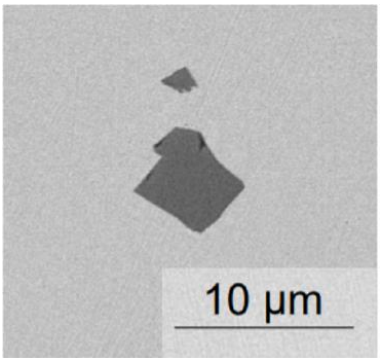



**Figure IV-1 : Inclusion de nitrure de titane**

## IV.1.4 Analyse de l'activité en oxygène du bain liquide

Lors du processus de fonderie, il est important de s'assurer d'avoir une teneur en oxygène acceptable. En effet, lors de la solidification du métal si la teneur en oxygène est trop élevée, des bulles de gaz peuvent rester piégées dans le métal créant des défauts fragilisant la matière.

La mesure de l'activité en oxygène est possible grâce à une sonde celox® de marque Heraeus. Cette sonde est composée de deux parties de mesure : un thermocouple donnant la température du bain d'acier et une cellule électrochimique. La cellule électrochimique est composée d'un électrolyte à base de magnésie et de zircone et permet le transfert des ions oxygène entre l'acier et un matériau de référence donnant un signal électrique. Les mesures de la cellule électrochimique et du thermocouple sont associées pour donner l'activité en oxygène de l'acier liquide. La formule et les précisions sont fournies par le constructeur.

$$\log a(0) = 1{,}36 + 0{,}0059 * \left(E + 0{,}54 * (T - 1500) + 0{,}0002 * E * (T - 1500)\right)$$

E en mV avec une dérive maximum de 1,2mV

T en °C avec une précision de 4°C

a(0) en ppm avec une précision de 1 ppm

La Figure IV-2 décrit la sonde Celox®.

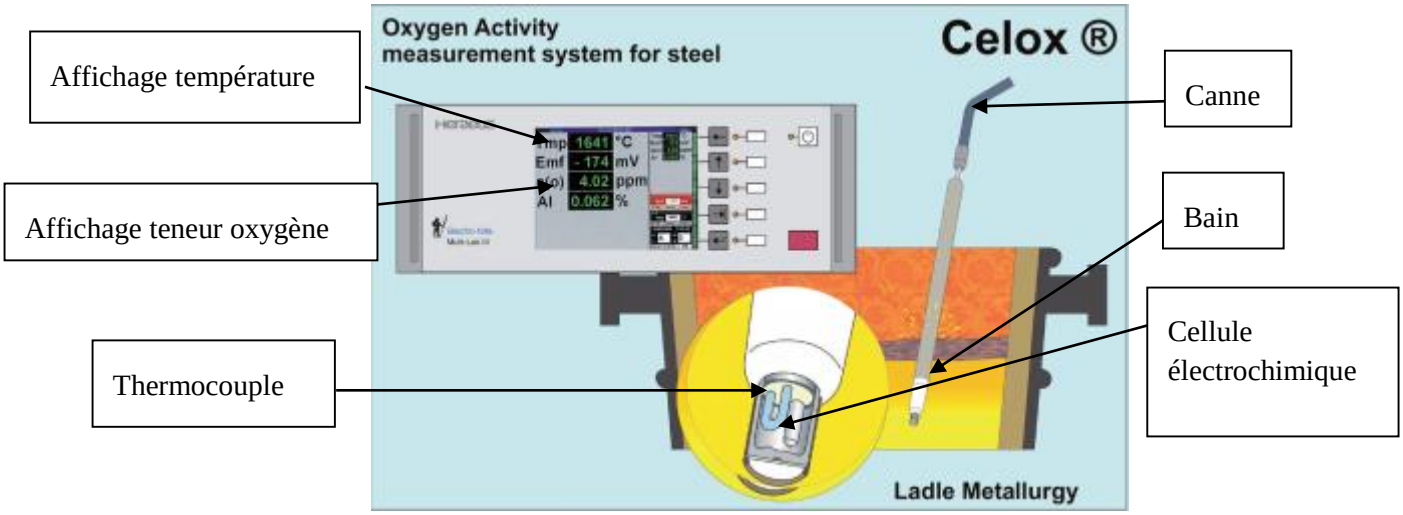



**Figure IV-2 : mesure à la sonde Celox® [64]**

Cette sonde est utilisée dans cette étude pour vérifier l'efficacité de la désoxydation et valider la procédure à chaque essai.

Pour rappel, il y a deux désoxydations de l'acier dans cette étude. Les deux sont faites par ajout d'aluminium, la première en four et la deuxième en poche de coulée juste avant la coulée de l'acier. Les prises de mesure se font autour de ces désoxydations c'est-à-dire deux en four, avant et après désoxydation, et une après désoxydation en poche. Pratiquement, la dernière mesure se fait en lingotière. En effet, la mesure directement en poche n'est pas possible du fait du trop petit volume d'acier en poche. Il y a un risque que l'alliage se solidifie trop tôt.

La prise de mesure en lingotière présente aussi l'avantage d'avoir la température de fin de coulée et la teneur en oxygène qui correspondent à celles en moule. Ces mesures permettent d'observer les effets des désoxydations qui sont présentées sur la Figure IV-3. Les résultats sont globalement homogènes quelles que soient les conditions de coulée. La diminution de la teneur en oxygène tout au long du processus montre l'efficacité de la désoxydation à l'aluminium.

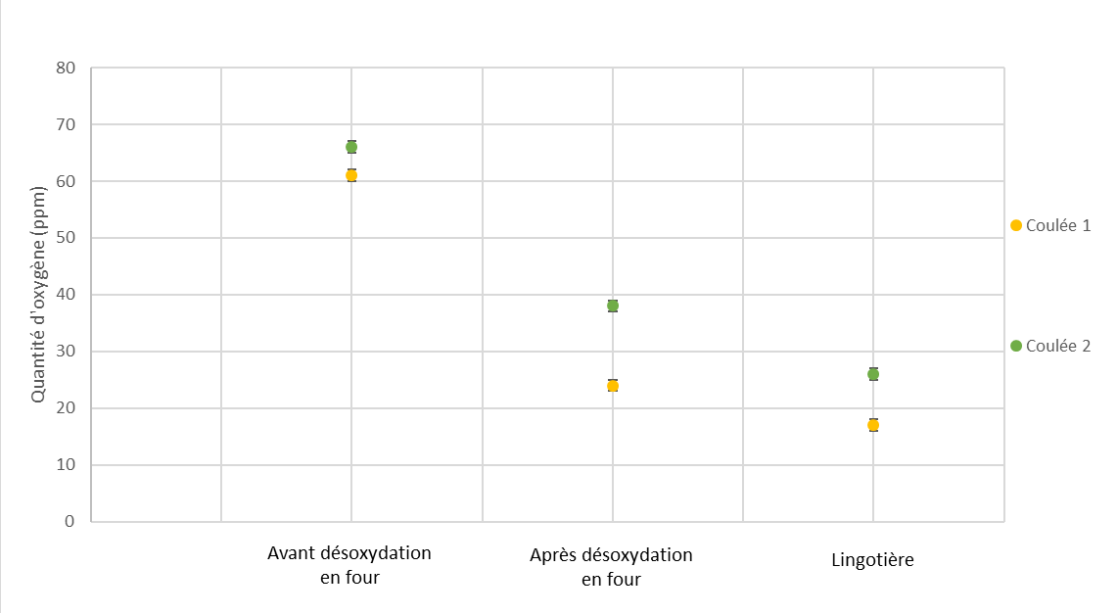



**Figure IV-3 : Evolution de la quantité d'oxygène pendant la fusion et la coulée**

La baisse de la quantité d'oxygène permet aussi de limiter l'apparition d'oxydes et donc de contrôler ce type d'inclusions.

# IV.2 La propreté inclusionnaire : analyses au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Suite à l'état de l'art présenté au chapitre II, l'inoculation des aciers semble avoir une réelle influence sur la population inclusionnaire de l'alliage. La caractérisation des inclusions présentes dans l'acier (taille, forme, chimie…) et décrites plus en détail dans ce paragraphe revêt donc un caractère primordial dans cette étude. La propreté inclusionnaire est mise en évidence par observation microscopique. Deux techniques d'analyse sont alors envisageables : la microscopie optique ou la microscopie électronique. Ce paragraphe se focalisera principalement sur la caractérisation de la population inclusionnaire par microscopie électronique automatisée en décrivant son principe de fonctionnement, ses limites et sa dispersion de mesure. Cette technique sera aussi comparée à la microscopie optique, classiquement utilisée pour le comptage inclusionnaire. La préparation des échantillons pour observation microscopique ne sera pas décrite en détail. Il s'agit d'une préparation métallographique classique : enrobage en résine carbone conductrice et polissage miroir (1 µm). Pour l'analyse de la population inclusionnaire, les échantillons ne sont pas attaqués.

## IV.2.1 Les inclusions observées

Les principaux types d'inclusions détectés sont les oxydes et les sulfures. Les oxydes sont petits, ronds et noirs et sont influencés par l'aluminium ajouté et l'aluminium résiduel. L'aluminium agira plutôt sur leur nombre. Si l'acier est correctement désoxydé, il y aura peu de formation d'oxydes [65] et ceux restant seront principalement des oxydes d'aluminium [32].

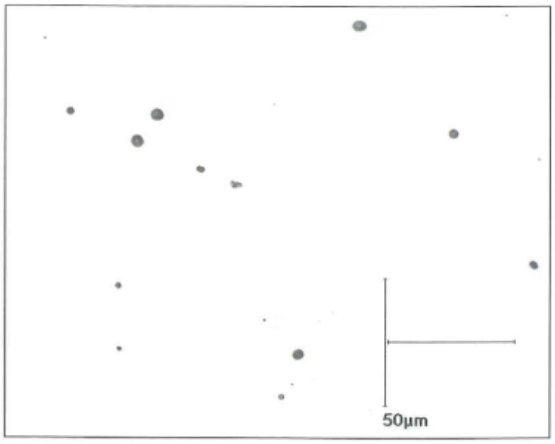



**Figure IV-4 : Exemple d'inclusions d'oxydes**

En ce qui concerne les inclusions à base de soufre, il en existe trois types [66]. Le type I (Figure IV-5) est sphérique, gris (en optique) et réparti aléatoirement. C'est le moins nocif des trois types vis-à-vis des propriétés mécaniques de l'acier. Le type II (Figure IV-6) est allongé, gris ou jaunâtre (en optique) et aligné plus ou moins de façon discontinue ; c'est le plus nocif pour l'acier car il peut provoquer des amorces de rupture et donc fragiliser l'acier. Le type III (Figure IV-7) est polyédrique, gris (en optique) et situé aux joints des grains de solidification.

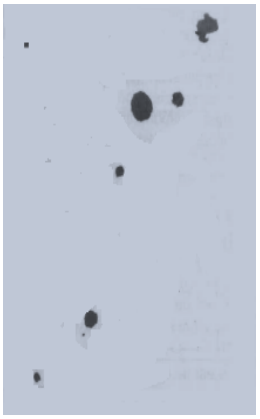


**Figure IV-5 : Exemple d'inclusion de sulfure type I, x800** [12]

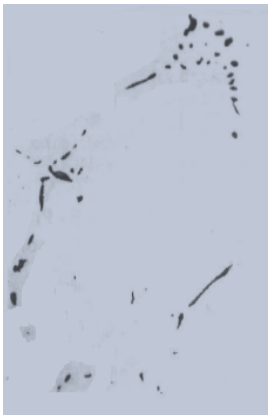


**Figure IV-6 : Exemple d'inclusion de sulfure type II, x500** [12]



**Figure IV-7 : Exemple d'inclusion de sulfure type III, x500** [12]

Les inclusions de sulfures sont influencées par la teneur en carbone et en aluminium résiduel, Le couple Al/C agira plutôt sur leur forme[67][21]. La Figure IV-8 montre que l'acier utilisé devrait majoritairement présenter des sulfures de type II.

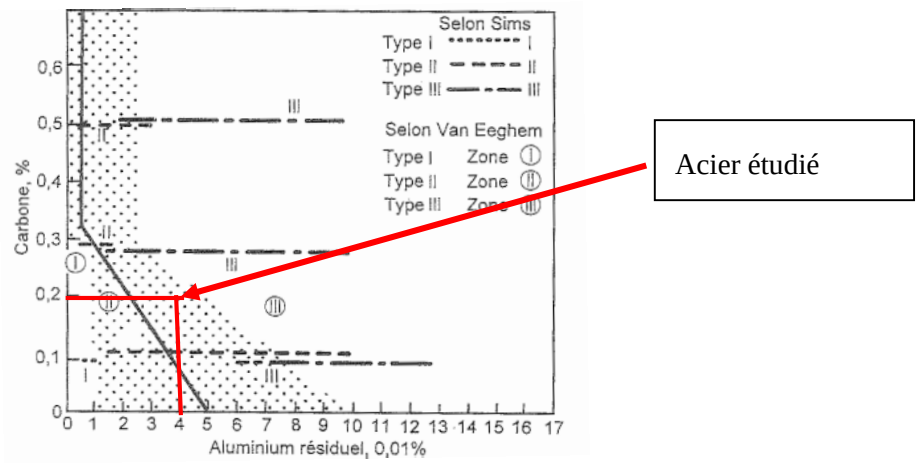



**Figure IV-8 : Influence de l'aluminium résiduel sur la morphologie des sulfures en fonction du carbone** [68]

Dans la pratique, l'action de l'aluminium sur la forme des sulfures est difficilement observable du moins sur l'acier étudié. En effet les trois types de sulfures sont présents et les types II ne sont pas forcément majoritaires. Pour définir la quantité et le type d'inclusions dans l'acier, deux techniques existent : la méthode optique et la méthode électronique.

## IV.2.2 Méthode optique

L'analyse par microscopie optique est la principale méthode utilisée en industrie. Un échantillon représentatif de la pièce est examiné. Une surface d'environ 200 mm² est enrobée dans une résine puis polie miroir jusqu'à obtenir des défauts résiduels inférieurs à un micromètre. Les inclusions apparaissent sombres sur fond clair. Le grossissement appliqué est de x500. Le nombre de champs examinés aléatoirement est de 20. Il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles à cause de l'influence de l'opérateur. Les inclusions de chaque champ sont classées selon la norme NF EN 10247. La nature des inclusions est définie par différenciation des couleurs de celles-ci ainsi que par leur forme (voir figure Figure IV-4 pour les oxydes et Figure IV-5, Figure IV-6 et Figure IV-7 pour les sulfures). Le comptage par cette méthode est long et fastidieux (1 à 2 heures) et l'opérateur doit rester concentré sur sa tâche durant toute l'analyse.

## IV.2.3 Méthode par microscopie électronique

Le microscope électronique à balayage va permettre d'observer la microstructure des pièces obtenues par procédé de fonderie et d'analyser la composition des particules. Le MEB FEG (Field Emission Gun) utilisé ici (JEOL JSM-7610F) est équipé de détecteurs pouvant effectuer une spectrométrie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS) qui va donner la composition chimique des zones analysées. La préparation des échantillons est similaire à celle de la méthode optique mais elle doit respecter quelques critères supplémentaires :

- La compatibilité avec le vide : les échantillons doivent le supporter sans se dégrader ni dégrader le MEB. Ils doivent aussi être le moins humide possible.
- La conductibilité électrique : il existe des résines époxy que l'on peut mélanger avec de la poudre de carbone pour obtenir un enrobage suffisamment conducteur. C'est cette résine qui sera utilisée pour cette méthode.
- La tenue au faisceau d'électrons : la puissance dégagée par le faisceau peut provoquer une fusion locale et une recristallisation, dégradant ainsi l'échantillon. Le problème est moindre dans le cas des métaux. Le choix de la tension sera de 10kV pour l'ensemble de l'étude.

Concernant l'analyse proprement dite, un logiciel intégré au MEB-FEG, AZtec, permet le comptage inclusionnaire par l'analyse d'image. Il fonctionne par différentiation des nuances de gris d'un échantillon pour définir la morphologie de l'inclusion. L'observation se fait en électrons rétrodiffusés pour avoir un contraste chimique. Il donne aussi sa composition chimique au centre de la particule grâce à l'analyse EDS. Le grossissement choisi est de x500 (identique à la méthode optique). Pour cela, une préparation métallographique méticuleuse est obligatoire. Le mouvement de la caméra et les analyses EDS sont automatisés grâce au logiciel associé. Les champs scannés sont enregistrés pour une éventuelle révision ultérieure.

### IV.2.3.1 Procédure d'analyse détaillée sous MEB-FEG

*Première étape*

La première étape de cette analyse est l'acquisition du premier champ (Figure IV-10). La taille du champ correspond à la taille de la méthode optique. Les niveaux de gris sont définis manuellement de manière à détecter un maximum de particules quel que soit leur type. Le champ étudié, tel que défini sur la Figure IV-10, doit être représentatif de l'échantillon total afin de détecter tous les types d'inclusions. Cette première étape est donc cruciale pour la réussite d'un comptage inclusionnaire automatisé.

Un seuil minimal de détection a été utilisé afin de limiter le temps d'analyse et la quantité de données. Une étude préliminaire sur des aciers inoculés au FeSi est mené en faisant varier le seuil de détection. Trois cas ont été réalisés et sont reportés sur la Figure IV-9 :

- Un seuil à 0,27 µm,
- Un seuil à 1µm
- Un seuil à 2 µm

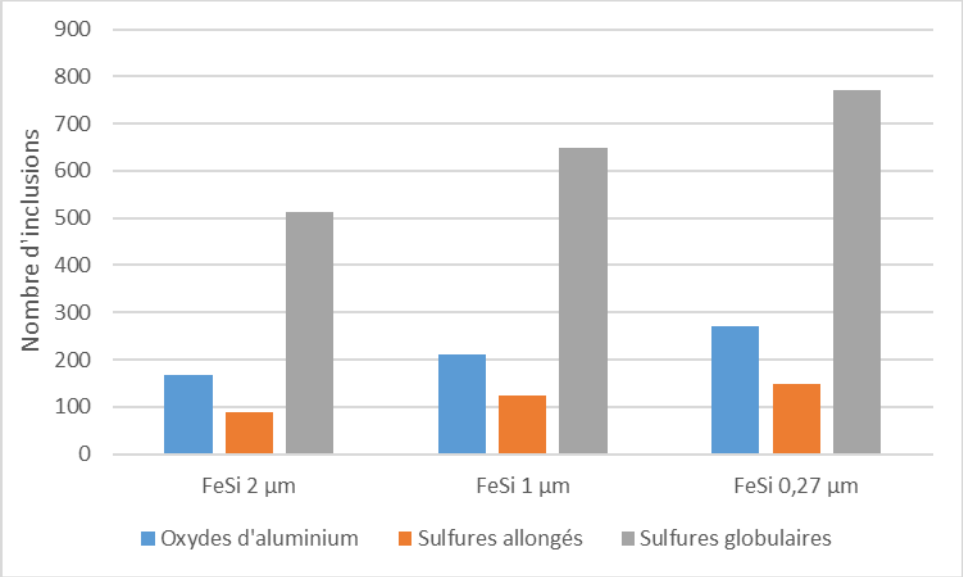



**Figure IV-9 : Analyses des inclusions à différents seuils de détection**

Pour un seuil à 1 µm, le nombre d'inclusions augmente d'environ 25% par rapport à un seuil à 2 µm avec un temps d'analyse augmenté d'une heure soit environ 20% du temps pour un seuil de 2µm. Pour un seuil à 0,27µm, environ 60% d'inclusions en plus sont détectées par rapport à un seuil à 2 µm avec un temps d'analyse augmenté d'environ deux heures. De plus, il s'avère que la quantité de particules détectées évolue linéairement avec le seuil de détection. Les ratios des différents types d'inclusions par rapport à la quantité globales de particules détectées restent constants. Il est donc possible de choisir un seuil de détection 2 µm qui présente le meilleur compromis temps/précision.

De plus, l'état de l'art montre que les particules avec un diamètre équivalent inférieur à 2 µm n'auront pas d'impact sur l'acier que ce soit au niveau de la microstructure ou des propriétés mécaniques[66]. C'est pourquoi le seuil minimal de 2 µm a été défini et utilisé pour l'ensemble de cette étude.

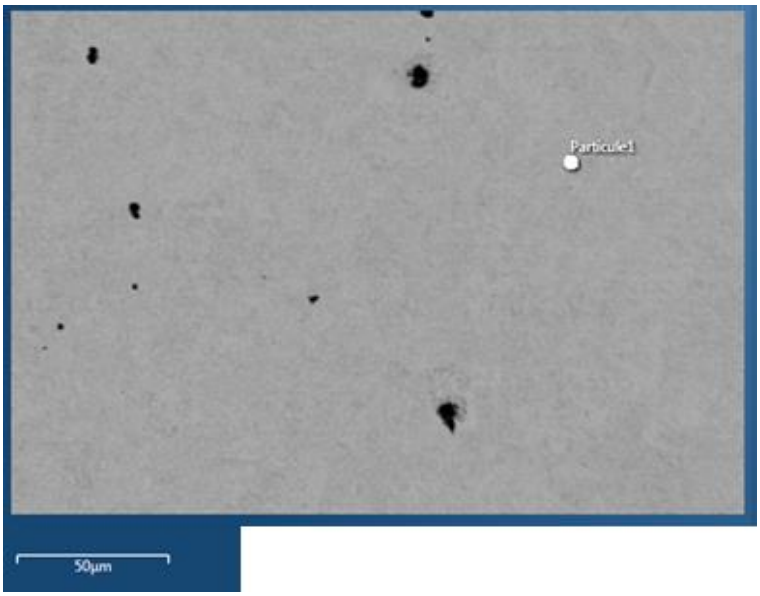



**Figure IV-10 : Exemple de champ élémentaire. Grossissement x500**

*Deuxième étape*

La deuxième étape est l'automatisation. Une surface d'analyse est définie par l'opérateur, ici 11 mm² soit 330 champs. La surface d'analyse de 11 mm² a été choisie en fonction de la littérature, afin de pouvoir se placer dans des conditions similaires à d'autres études d'analyse de propreté inclusionnaire par microscopie électronique [69]. Le logiciel divise cette surface en champs élémentaires (même champ élémentaire que pour les méthodes optiques) puis détecte et analyse chaque particule à l'intérieur de chaque champ élémentaire. Plusieurs surfaces peuvent être examinées comme le montre la Figure IV-11. Cela signifie que différents échantillons peuvent être analysés pendant l'automatisation. Sur la Figure IV-11 se trouve une surface dont l'analyse est finie (en vert) et une surface dont l'analyse est en cours. Les tailles des zones et surfaces ont été définies précédemment.

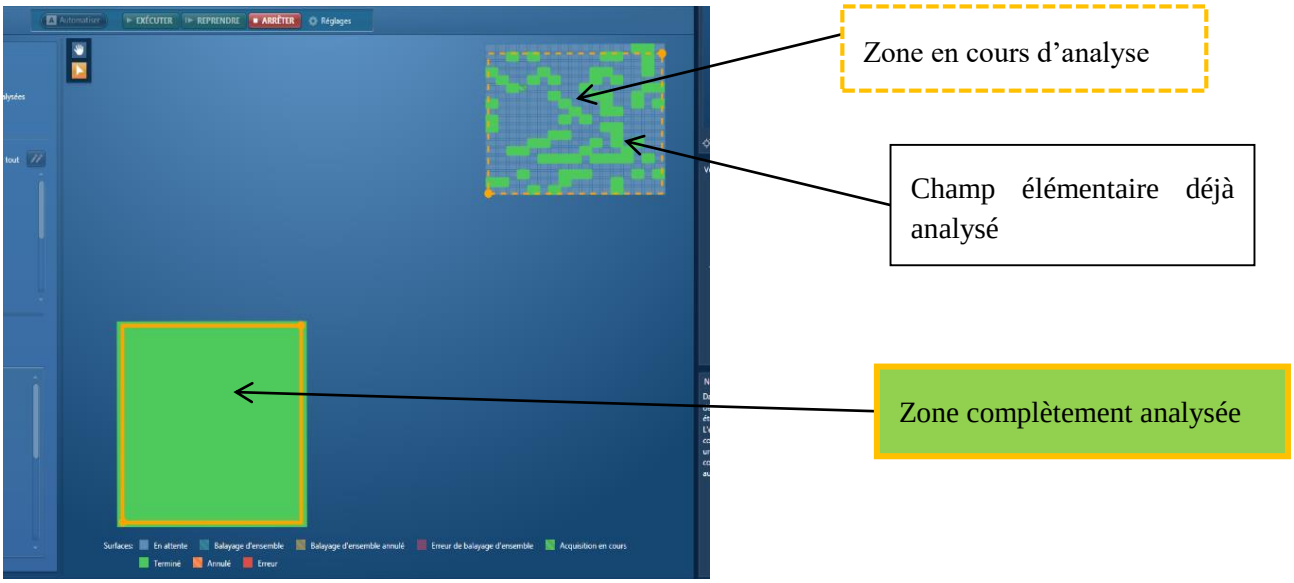



**Figure IV-11 : Surface étudiée aux différentes étapes d'analyse**

*Troisième étape*

La dernière étape est la classification des particules grâce aux analyses chimiques. La méthode de classification des particules est réalisée en fonction de leur composition chimique et de leur forme dans le cas des sulfures. La classification de la forme est faite grâce au facteur de forme déterminé par le logiciel (rapport grande diagonale sur petite diagonale). Malheureusement, le facteur de forme permet seulement de différencier le type II des autres types de sulfures. Les types I et III ne sont pas différenciés dans cette classification car le rapport de leurs diagonales est le même que l'inclusion soit globulaire ou polyédrique. Cette dernière est comparable à la classification utilisée dans les logiciels concurrents [69]. Elle s'appliquera à toutes les particules après analyse et est la même pour chaque surface évaluée.

Lors de la caractérisation de la population inclusionnaire, il est difficile de différencier une inclusion d'une porosité par microscopie optique. Le recours à la microscopie électronique couplée à une analyse EDS de chaque particule détectée permet cette différenciation. Cet avantage offert par la microscopie électronique permet, de plus, de ne pas surestimer la population inclusionnaire. Dans le cadre de cette étude, toute particule détectée présentant une teneur en fer supérieure à 70% sera classée comme une porosité.

Ensuite les critères suivants sont établis afin de classer chaque inclusion :

- Sulfure (Type I et III) : teneur en soufre supérieure à 15% et facteur de forme inférieur à 1,5 (tendance à être ronds)
- Sulfure Type II : teneur en soufre supérieure à 15% et facteur de forme supérieur à 1,5
- Oxyde d'aluminium : Teneur en aluminium supérieur à 15%, ce sont les types d'oxydes les plus courants de cet acier
- Oxydes de silicium : teneur en silicium supérieure à 15%. Critère appliqué après tous les autres critères.

### IV.2.3.2 Etude de l'influence du système de mesure sur le comptage inclusionnaire

Tout appareil de mesure possède une dispersion. Le but ici est d'analyser cette dispersion sur le MEB avec la méthode appliquée. Pour ce faire, une surface type d'un échantillon seulement désoxydé (ajout d'aluminium) est analysée. La surface est de 11mm². L'échantillon est préparé comme suit : mise en résine carbone et polissage. La surface est repérée avec une pointe diamant. L'échantillon est ensuite introduit dans le MEB-FEG. La surface est analysée 10 fois consécutivement, sans changement de réglage, puis l'échantillon est retiré du MEB. Cette opération est répétée 3 fois pour un total de 30 analyses de la surface. Une étude statistique est réalisée sur les résultats en fonction du nombre et du type d'inclusions. La distribution des particules doit être normale pour pouvoir appliquer les lois statistiques [70]. L'exemple des Figure IV-12 et Figure IV-13 montre effectivement une répartition normale des données selon le test de Shapiro Wilk [71] ce qui simplifie grandement les prochains calculs.

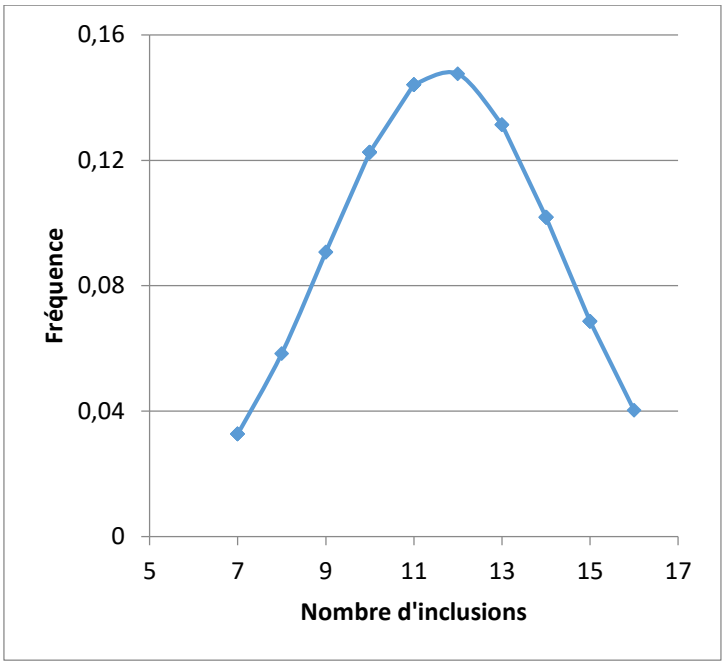



**Figure IV-12 : Distribution des oxydes**

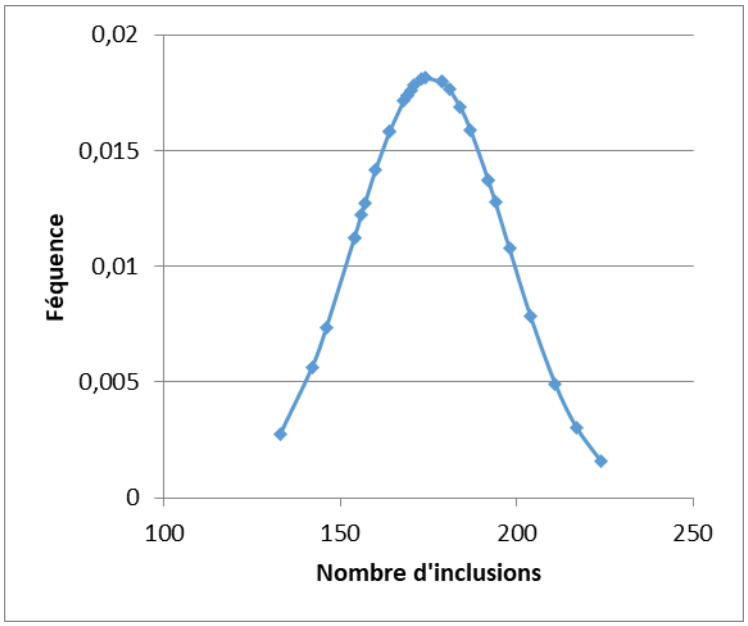



**Figure IV-13 : Distribution du total des sulfures**

Un calcul d'écart type (σ) est appliqué aux données. L'écart type sert à mesurer la dispersion desdites données et ainsi obtenir un intervalle de tolérance pour chaque type d'inclusion. Afin d'obtenir une précision suffisante il a été décidé de choisir un intervalle de tolérance de tolérance de 4σ permettant d'englober 95% des données mesurées. Le Tableau IV-2 récapitule la façon d'obtenir l'intervalle de tolérance. Les porosités sont prises en compte dans le calcul du total de particules.

**Tableau IV-2 : résultats de l'étude statistique sur le nombre et le type de particules analysées**

| | **Oxydes** | **Sulfures type II** | **Sulfures type I et III** | **Total des sulfures** | **Total des particules** |
|---|---|---|---|---|---|
| moyenne | 11,7 | 20,5 | 155 | 175 | 809 |
| σ=écart type | 2,7 | 4,2 | 17,9 | 20,8 | 36,7 |
| 4σ | 10,7 | 16,6 | 71,5 | 83,3 | 146, 9 |
| | m= 12±5 | m= 21±8 | m= 155±35 | m=175±41 | m= 809±73 |

La Figure IV-14 extrapole les intervalles de tolérances à partir du Tableau IV-2 et pour tous les nombres de particules.

Par exemple, si lors d'une l'analyse 500 particules sont détectées, l'écart type étant de l'ordre de 14% (Figure IV-15) cela signifie donc que le nombre réel de particules sera compris entre 430 (courbe bleue) et 570 (courbe orange)(Figure IV-14).

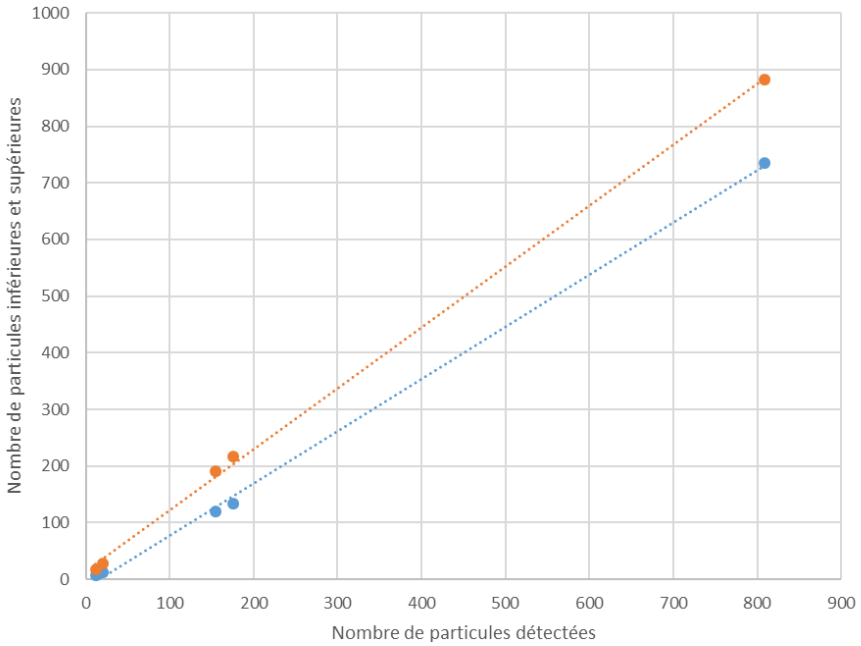



**Figure IV-14 : Intervalle de tolérance en fonction du nombre de particules**

De plus, la Figure IV-15 montre que plus le nombre de particules détectées est grand, plus l'écart type sera faible par rapport à la moyenne des particules détectées. La précision du nombre de particules détectées sera donc plus importante. Cette analyse statistique vient confirmer la nécessité de dégrader artificiellement la propreté inclusionnaire par ajout de soufre lors de la fusion de l'acier. En effet, cela permettra d'augmenter la quantité d'inclusions et donc de constater de manière plus précise l'effet de chaque inoculation sur la population inclusionnaire.

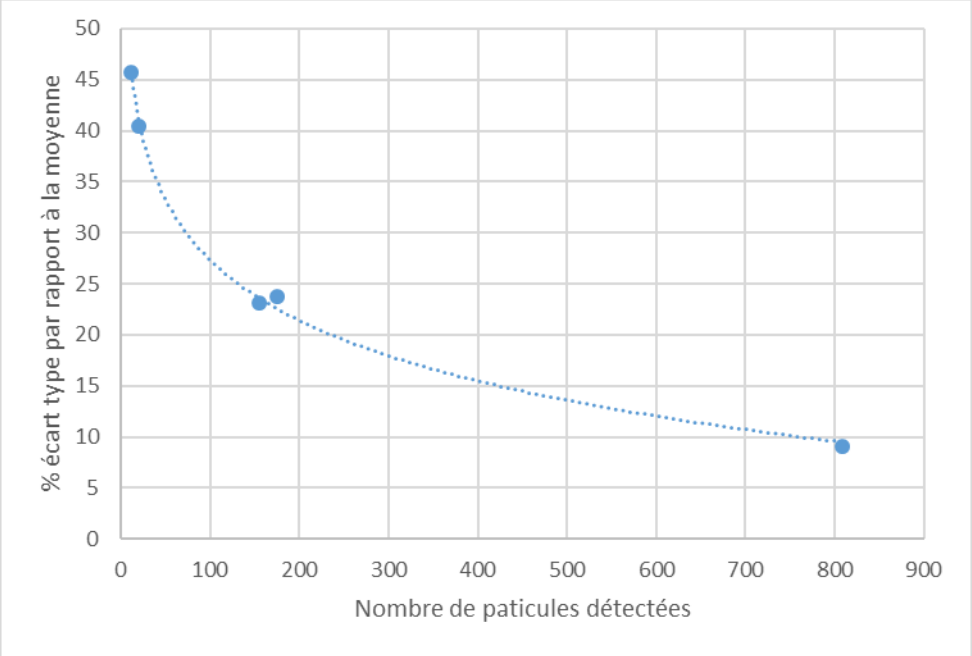



**Figure IV-15 : Evolution de l'écart type en fonction du nombre de particules**

Ces analyses statistiques étant faites, la comparaison entre les différents ensembles inclusionnaires est maintenant possible. Grâce aux intervalles de tolérance déterminés précédemment il sera alors possible d'observer si les différents éléments d'addition introduits dans l'acier apportent des différences significatives ou non.

## IV.2.4 Comparatif des deux techniques, optique et électronique

Une fois la méthode d'analyse automatisée par microscopie électronique décrite en détail, il est possible de la comparer à la méthode optique. Le Tableau IV-3 synthétise l'ensemble des caractéristiques propres à ces deux méthodes.

**Tableau IV-3 : Comparaison de temps entre la méthode optique et la méthode MEB**

| | **Surface analysée** | **Temps d'installation** | **Temps d'analyse** | **Type d'analyse** | **Ratio** | **Prix installation** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Electronique | 11 mm² | 30 min (chambre sous vide d'un FEG) | 4h | Automatique | 80 champs/h | €€€ |
| Optique | 0,67 mm² | 1 min | 1h | Manuelle | 20 champs/h | € |

Comme le système est automatisé pour l'analyse électronique, le gain de temps est important par rapport à une observation conventionnelle sous un microscope optique. La méthode optique est basée sur le comptage d'inclusions sur 20 champs aléatoires de même taille que sur la Figure IV-10. La zone couverte est alors moins large qu'avec le logiciel et la précision de détection des inclusions est subjective pour l'observateur. Pour 20 champs analysés en méthode optique, 80 seront analysés en méthode MEB. De plus la méthode MEB fournit la composition chimique de chaque particule. Cela réduit le risque de confondre une porosité avec une inclusion. Au regard de ces éléments, la propreté inclusionnaire sera analysée grâce à la méthode électronique lors de cette étude.

# IV.3 Analyse structurale de l'acier

Le but de cette analyse est d'observer si les différents traitements d'inoculation conduisent également à un effet sur la taille de grain. Pour ce faire il faut que les grains soient observables afin de pouvoir les compter. La méthode de comptage s'appuie sur la norme ISO 643 et la norme ASTM E112. L'acier brut de fonderie ne permet pas d'observer les grains (Figure IV-16). Un traitement de normalisation des échantillons est donc nécessaire.

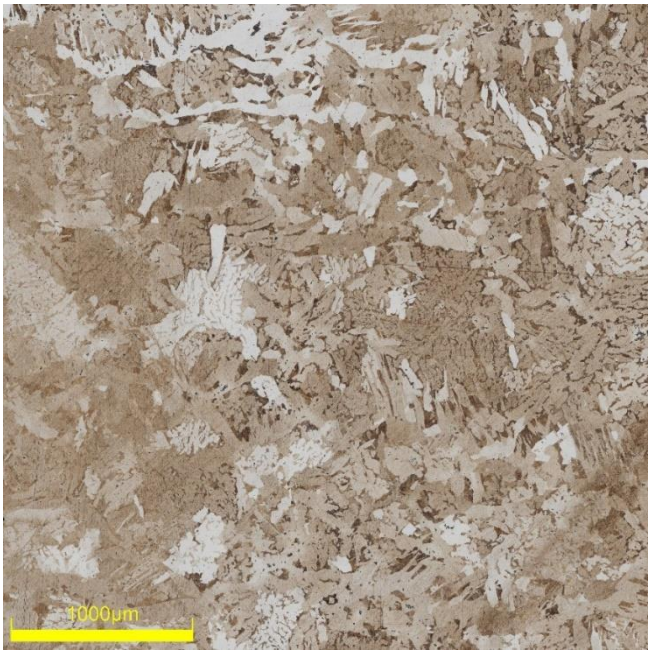



**Figure IV-16 : Acier brut attaque au Nital**

## IV.3.1 Normalisation de l'acier

Les normalisations se font sur les lingots bruts de coulée. Le but est de faire apparaitre les grains après une austénitisation de l'acier. Cette normalisation suit les caractéristiques de celles mise en œuvre par SAFE Metal.

Le lingot est placé dans un four sous vide pour éviter l'oxydation. Un thermocouple est placé au centre de la surface supérieure de la pièce à une profondeur de 10 mm. Ce thermocouple donne la température de la pièce qui permettra de réguler les différentes étapes du traitement.

Les différentes étapes du recuit de normalisation (Figure IV-17) sont:

- Montée en température de 20°C/min jusqu'à la consigne.
- Palier à 920°C pendant une heure
- Refroidissement :
    - Sous azote à une pression de 1 bar pendant 5 min (vitesse 1500°C/h)
    - Sous azote à une pression de 1,5 bar jusqu'à la température ambiante (vitesse 1890°C/h)

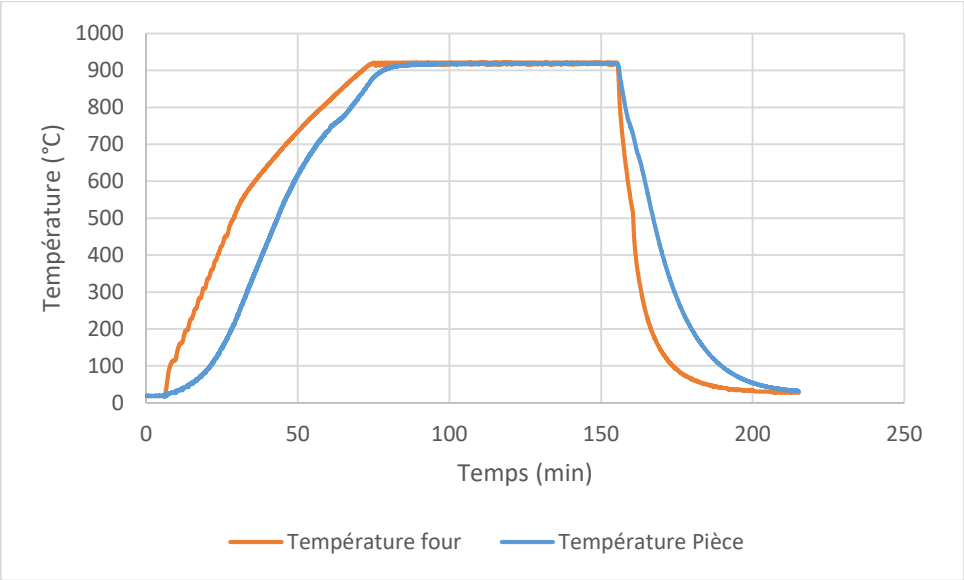



**Figure IV-17 : Recuit de normalisation**

La surface analysée est au cœur de la pièce (Figure IV-18) correspondant à la surface 1-2b adjacente à la zone 1-3b du plan de découpe du lingot (Figure III-12). Une attaque à 5% d'acide nitrique est nécessaire pour faire apparaître les grains et pouvoir les compter. Les Figure IV-18 et Figure IV-19 montrent l'apparition des grains après normalisation.

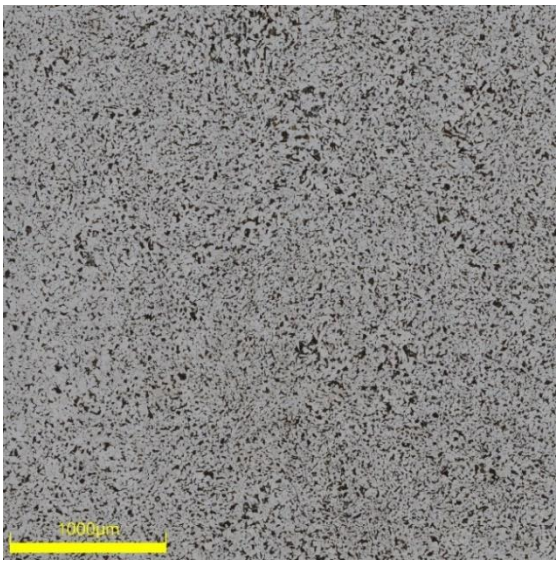



**Figure IV-18 : Acier après traitement de normalisation, faible grossissement. Attaque Nital (5%), surface de 11mm²**

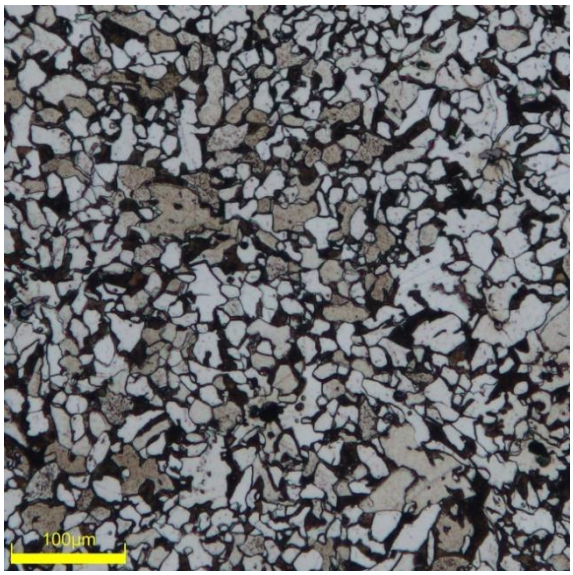



**Figure IV-19 : Acier après traitement de normalisation, grossissement x500. Attaque Nital (5%)**

## IV.3.2 Taille des grains

La définition de la taille des grains et la façon de les compter suivent les normes NF ISO 643 et ASTM E112.

La grosseur de grain est mise en évidence par l'examen micrographique d'une section polie de l'échantillon préparée par une méthode appropriée au type d'acier et à l'information recherchée. Plusieurs

méthodes existent pour obtenir la grosseur moyenne. Celle utilisée est caractérisée par la valeur moyenne du segment intercepté.

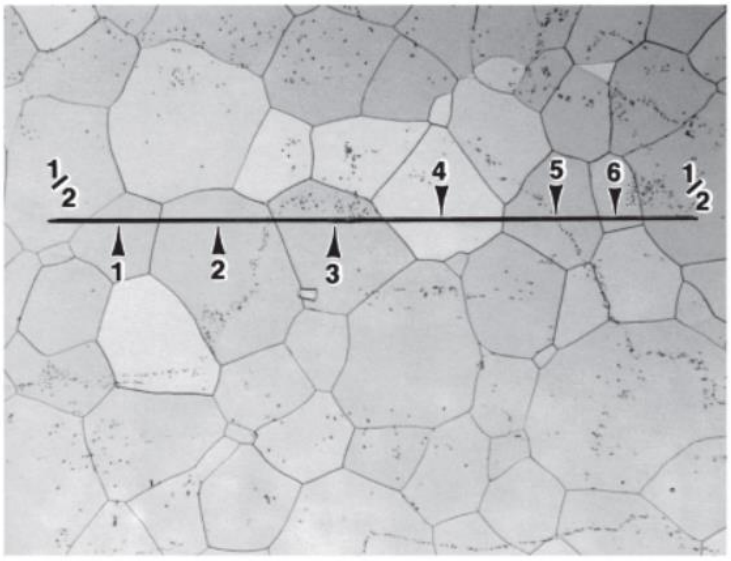



**Figure IV-20 : Illustration de la méthode des interceptes pour déterminer la taille des grains d'un acier (NF ISO 643)**

Le nombre d'interception (N) est compté sur une ligne droite. Sur la Figure IV-20 les flèches indiquent les 6 interceptions et les deux segments de ligne se finissant dans un grain. Ce qui donne :

$$N = 2\,x\,\frac{1}{2} + 6 = 7$$

Dans le cas de la structure analysée, trois segments sont reportés comme sur la Figure IV-21 pour compter les interceptes. Les segments horizontaux et verticaux mesurent 2 mm et le segment en diagonal mesurant 2,5mm.

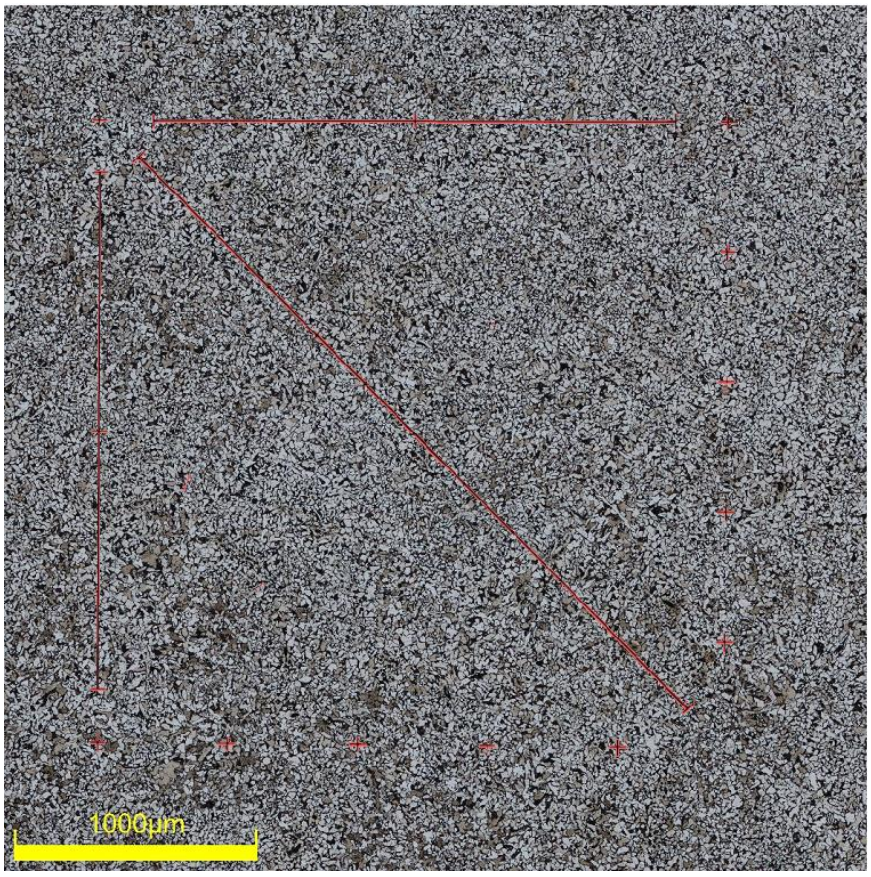



**Figure IV-21 : Modèle pour déterminer la taille des grains**

Après le comptage des interceptes, l'indice de grossissement des grains est défini grâce à la moyenne (M) des résultats trouvés sur les trois segments puis en appliquant la formule

$G = -3{,}2877 + 6{,}6439 * \log 10(\mathrm{M})$ [72]

Plus l'indice est élevé plus la taille des grains est faible. Ces indices vont pouvoir être comparés entre eux pour observer l'évolution de la taille des grains en fonction de l'inoculation.

# V. RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les différents résultats des analyses pratiquées sur l'acier inoculé avec différents inoculants. Les analyses subies sont chimiques, inclusionnaires, microstructurales et mécaniques. Elles permettent de montrer différentes tendances induites par le procédé d'inoculation.

# V.1 Essais :

Avant de mettre en place le plan d'essais qui sera décrit par la suite, un certain nombre de coulées a dû être réalisé. Ces expériences préliminaires avaient pour but de valider les protocoles de fusion, de désoxydation et d'ajout de soufre afin d'augmenter la quantité d'inclusions dans l'acier. Ces essais ainsi que leurs résultats respectifs ont été préalablement décrits dans le paragraphe III.6. Ces essais d'acier non inoculés à teneur en soufre augmentée serviront de base de référence pour constater l'influence de l'inoculation simple (FeSi75) ou complexe (Ba, Ca, Zr, La, Ce) sur la propreté inclusionnaire des alliages coulés. La teneur en soufre n'est pas constants mais les teneurs observées sont toujours suffisamment élevées pour augmenter les défauts liés à ce dernier (effet recherché).

## V.1.1 Les essais au ferrosilicium

Tous les inoculants ont pour base commune le ferrosilicium à 75% de Si. Son rendement est préalablement étudié. Une fusion est préparée avec une charge contenant environ 0,2% de silicium. L'apport en silicium (par l'intermédiaire du FeSi) sera limité à 0,12% de façon à obtenir au final une teneur de 0,32% de silicium dans l'acier. Le rendement d'introduction du silicium peut ainsi être calculé selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{Si\ introduit + Si\ initial}{Si\ final}$$

Le rendement d'addition du silicium a été calculé et est présenté sur la Figure V-1.

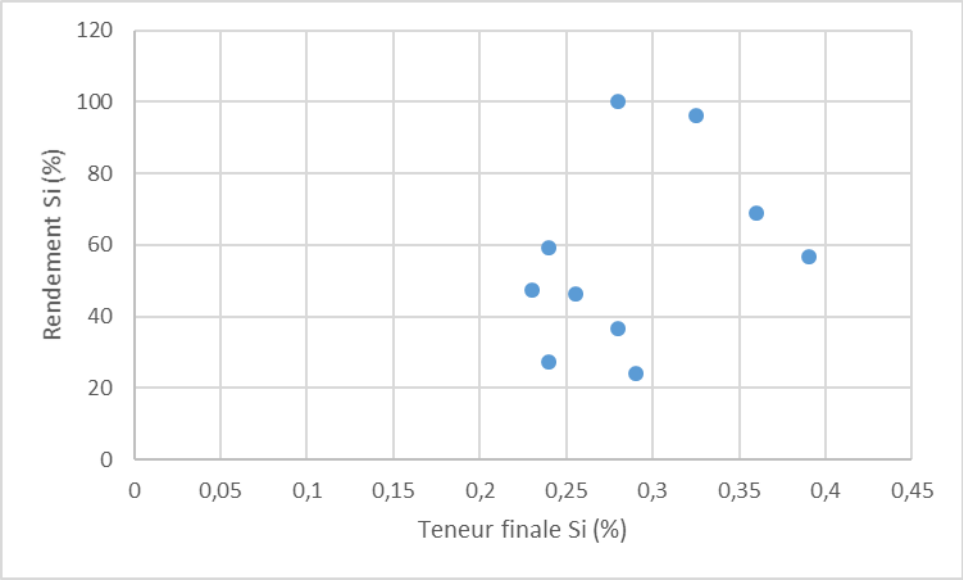



**Figure V-1 : Rendement du silicium (%)**

les essais ayant un rendement compris entre 65 et 85 %, correspondent aux rendements habituellement rencontrés pour l'inoculation des fontes au ferrosilicium [39]. Pour les autres essais des valeurs faibles sont observées, ce qui peut s'expliquer par le caractère évanescent de ce produit ou par une mauvaise introduction dans le jet de coulée lors des essais.

## V.1.2 Les essais d'inoculants complexes

Concernant la nature des inoculants, la littérature [27][73][30][25] préconise surtout l'utilisation des terres rares. D'autres éléments peuvent également servir d'inoculant comme le calcium ou le zirconium [13]. Le baryum est cité dans la littérature [74] comme inoculant pour les fontes et peut avoir un rôle de désoxydant et affiner les grains de l'acier.

Et enfin, deux inoculants déjà commercialisés sont aussi testés. Ils sont à base de cérium. Le wearseed™ est un produit pour les aciers d'usure et stainseed™ pour les aciers inoxydables. Leur but est d'affiner la taille des grains. Ils sont fournis par ELKEM. Les variations de teneur se font sur l'élément cérium contenu dans les deux produits. Ces produits contiennent aussi du chrome. En conséquence, les inoculants testés seront :

- Cérium (FeSiCe)
- Lanthane (FeSiLa)
- Calcium (SiCa)
- Zirconium (FeSiZr)
- Baryum (FeSiBa)
- EGR wearseed
- EGR stainseed

Trois teneurs massiques en éléments actifs seront testées pour chaque inoculant :

- Une teneur basse qui correspond aux teneurs d'inoculation classiques pour les fontes : 0,04% [75]
- Une teneur haute qui correspond à la limite basse des microalliages : 0,1%
- Une teneur médiane : 0,07%

Le calcul de la masse d'inoculant à ajouter lors de ces coulées a été fait dans le but d'obtenir une teneur massique en élément concerné (Ce, La, Zr…).

Les différentes séries d'essais sont décrites dans le Tableau V-1. La première série d'essais a pour but d'augmenter la teneur en soufre pour accentuer les défauts liés à ce dernier, notamment augmenter la quantité d'inclusions de sulfures de manganèse. La deuxième série d'essais permet de voir les effets du ferrosilicium (FeSi) sur l'acier, en effet le FeSi est la base de tous les inoculants utilisés.

Les séries 3 à 6 permettent de tester les différents produits précédemment cités. L'objet de la série 7 (essais de synthèse) est de mettre en œuvre tous les produits étudiés lors d'une même fusion afin que ceux-ci puissent être testés dans des conditions semblables.

Les séries 3, 4, 5, 6 et 7 correspondent à une fusion chacune.

**Tableau V-1 : Plan des essais**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1ère série d'essais** | **SOUFRE** | | | | | |
| Teneur visée (%) | 0,035% | 0,035% | 0,035% | | | |
| Dénomination | S1 | S2 | S3 | | | |
| **2ème série d'essais** | **Ferrosilicium (FeSi)** | | | | | |
| Teneur visée (%) | 0,12% | 0,12% | 0,12% | | | |
| Dénomination | Si1 | Si2 | Si3 | | | |
| **3ème série d'essais** | **LANTHANE (La)** | | | **CERIUM (Ce)** | | |
| Teneur visée (%) | 0,04% | 0,07% | 0,1% | 0,04% | 0,07% | 0,1% |
| Dénomination | La4-3 | La7-3 | La10-3 | Ce4-3 | Ce7-3 | Ce10-3 |
| **4ème série d'essais** | **Zr** | | | | | |
| Teneur visée (%) | 0,04% | 0,07% | 0,1% | | | |
| Dénomination | Zr4-4 | Zr7-4 | Zr10-4 | | | |
| **5ème série d'essais** | **BARYUM (Ba)** | | | **CALCIUM (Ca)** | | |
| Teneur visée (%) | 0,04% | 0,07% | 0,1% | 0,04% | 0,07% | 0,1% |
| Dénomination | Ba4-5 | Ba7-5 | Ba10-5 | Ca4-5 | Ca7-5 | Ca10-5 |
| **6ème série d'essais** | **Stainseed** | | | **Wearseed** | | |
| Teneur visée (%) | 0,04% | 0,07% | 0,1% | 0,04% | 0,07% | 0,1% |
| Dénomination | St4-6 | St7-6 | St10-6 | W4-6 | W7-6 | W10-6 |
| **7ème série d'essais** | **La** | **Ce** | **Zr** | **Ca** | **Ba** | **FeSi** |
| Teneur visée (%) | 0,07% | 0,07% | 0,07% | 0,07% | 0,07% | 0,12% |
| Dénomination | La7-7 | Ce7-7 | Zr7-7 | Ca7-7 | Ba7-7 | Si7-7 |

Lors de la première fusion les rendements d'introduction ne sont pas connus, ils seront considérés égaux à 100%.

# V.2 Méthodes d'analyses

## V.2.1 Analyses chimiques

Pour les analyses chimiques, quatre techniques d'analyse ont été utilisées, la spectrométrie étincelle, la teneur en azote, l'activité en oxygène et l'analyse ICP décrites au chapitre IV.

### V.2.1.1 Spectrométrie étincelle

Les premières analyses sont réalisées par spectrométrie étincelle. Elles permettent de constater la stabilité des différentes teneurs.

**Tableau V-2 : Composition chimique des essais au soufre**

| | C (%) | Mn (%) | Si (%) | S (%) | P (%) | Ni (%) | Cr (%) | Mo (%) | V (%) | Al (%) | Cu (%) | Zr ppm | Ti ppm | Ca ppm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S1 | 0,22 | 0,53 | 0,2 | 0,048 | 0,02 | 0,02 | 0,13 | 0,01 | 0,009 | 0,044 | 0,03 | 7 | 10 | 0 |
| S2 | 0,25 | 0,69 | 0,25 | 0,031 | 0,017 | 0,02 | 0,12 | 0,01 | 0,005 | 0,041 | 0,03 | 9 | 11 | |
| S3 | 0,26 | 0,66 | 0,24 | 0,03 | 0,017 | 0,02 | 0,13 | 0,01 | 0,005 | 0,043 | 0,03 | 10 | 11 | 2 |

Les essais au soufre ont été réalisés lors de fusion différentes d'où la variation de composition chimiques. Les éléments de base de l'acier tels que le carbone, le manganèse, le nickel et le chrome sont stables (voir Tableau IV-1). Le molybdène, le vanadium, le cuivre, le zirconium, le titane et le calcium sont en très faible quantité et ce pour tous les autres essais. Même s'il est possible de noter des différences entre les essais S1, S2 et S3, la composition chimique des aciers reste globalement stable, ce qui permet de considérer ce groupement de trois essais comme répétable.

Les aciers inoculés uniquement au ferrosilicium sont présentés dans le Tableau V-3. La teneur en silicium est très variable d'un essai à l'autre du fait de la variation de composition chimique de la charge initiale du four (teneur en silicium maximum de 0,4% pour du G20Mn5) mais aussi à cause du mode d'introduction en jet de coulée qui peut entrainer une variabilité de la quantité de silicium réellement ajouté lors de l'inoculation.

**Tableau V-3 : Composition chimique des essais au ferrosilicium**

| Essais | C (%) | Mn (%) | Si (%) | S (%) | P (%) | Al (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Si1 | 0,22 | 0,53 | 0,2 | 0,048 | 0,02 | 0,044 |
| Si2 | 0,24 | 0,52 | 0,28 | 0,046 | 0,018 | 0,04 |
| Si3 | 0,23 | 0,55 | 0,37 | 0.033 | 0,016 | 0,044 |

La troisième série d'essais a été réalisée lors d'une même fusion c'est-à-dire que la charge d'acier est la même pour tous les essais de la série. Les compositions chimiques sont récapitulées dans le Tableau V-4. Les teneurs des éléments d'addition par inoculation sont décrites dans le Tableau V-7. Pour rappel, ces éléments d'addition ont été mesurés par la technique ICP pour plus de précision du fait de leur faible quantité introduite.

**Tableau V-4 : Compositions chimiques des essais aux terres rares**

| Essais | C (%) | Mn (%) | Si (%) | S (%) | P (%) | Al (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| La4-3 | 0,30 | 0,725 | 0,255 | 0,0375 | 0,0215 | 0,0385 |
| La7-3 | 0,28 | 0,71 | 0,28 | 0,027 | 0,017 | 0,037 |
| La10-3 | 0,24 | 0,7 | 0,39 | 0,0275 | 0,0155 | 0,033 |
| Ce4-3 | 0,28 | 0,7 | 0,325 | 0,024 | 0,017 | 0,0385 |
| Ce7-3 | 0,27 | 0,69 | 0,36 | 0,0255 | 0,017 | 0,037 |
| Ce10-3 | 0,27 | 0,7 | 0,22 | 0,038 | 0,0185 | 0,0385 |

Les éléments de base de la nuance d'acier sont stables (carbone, manganèse, nickel, chrome, molybdène) et en adéquation avec la spécification du G20Mn5. Des dispersions sont observées sur le silicium (rendements non constants vu précédemment) et sur le soufre. Concernant ce dernier élément, la

variabilité de mesure est importante, mais la mesure de l'appareil peut varier jusqu'à .0,05%. Les mesures en soufre ne sont pas précise (voir Tableau IV-1).

Le même type d'analyse a été effectué sur l'ensemble des échantillons réalisés dans le plan d'essais et conduit aux mêmes conclusions.

Concernant ces premiers essais, la teneur en silicium n'est pas stable, d'une part du fait de son mode d'introduction lors de l'inoculation et d'autre part car la teneur introduite varie en même temps que celle de l'élément actif. En effet, pour augmenter la teneur en élément actif de 400 ppm à 1000 ppm, il est nécessaire d'augmenter la quantité d'inoculant à dissoudre dans le jet de coulée. La base des inoculants étant du ferrosilicium à 75% de silicium, cela revient mécaniquement à subir une augmentation de la teneur finale en silicium.

Concernant les essais de synthèse, les teneurs sont présentées dans le Tableau V-5. Les teneurs visées sont 700 ppm de l'élément actif en supposant un rendement d'introduction de 100%.

**Tableau V-5 : Composition chimique des essais de synthèse**

| Produit | C (%) | Mn (%) | Si (%) | S (%) | P (%) | Al (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| La7-7 | 0,24 | 0.90 | 0.45 | 0,035 | 0,016 | 0,055 |
| Ce7-7 | 0,24 | 0.97 | 0.44 | 0.038 | 0.017 | 0.055 |
| Zr7-7 | 0,23 | 0.86 | 0.47 | 0.030 | 0.016 | 0.055 |
| Ca7-7 | 0,25 | 0.85 | 0,45 | 0,035 | 0,016 | 0,049 |
| Ba7-7 | 0,23 | 0.85 | 0.47 | 0.028 | 0,016 | 0.044 |
| Si7-7 | 0,23 | 0.85 | 0.47 | 0.033 | 0,016 | 0.044 |

Comme pour les premiers essais les teneurs des éléments de base sont stables mais le manganèse est un peu plus élevé que dans les essais précédents. La teneur en silicium est stable elle aussi contrairement aux essais précédents. Les teneurs visées étant les mêmes pour tous les produits, cela peut expliquer en partie cette stabilité.

### V.2.1.2 Teneurs en azote

Les analyses par spectrométrie donnent une composition partielle des éléments présents dans l'acier. La teneur en certains gaz peut avoir une influence considérable sur la propreté inclusionnaire de l'acier. Le Tableau V-6 présente les valeurs des différentes teneurs en azote dans les échantillons. Cette mesure d'azote a été réalisée par fusion réductrice sur une aiguille prélevée en fin de coulée (voir chapitre IV).

**Tableau V-6 : Teneurs en azote des différentes fusions**

| Essais | Teneur en azote (ppm) |
|---|---|
| La4-3, La7-3, La10-3, Ce4-3, Ce7-3, Ce10-3 | 127 |
| Zr4-4, Zr7-4, Zr10-4 | 116 |
| Ba4-5, Ba7-5, Ba10-5, Ca4-5, Ca7-5, Ca10-5 | 113 |
| St4-6, St7-6, St10-6, W4-6, W7-6, W10-6 | 127 |
| La7-7, Ce7-7, Zr7-7, Ca7-7, Ba7-7 Si7-7 | 155 |

Dans les conditions industrielles, une teneur de 130 ppm correspond à une valeur à ne pas dépasser pour éviter la formation de bulles. Cela pourrait avoir une incidence sur certaines propriétés notamment en

augmentant la dureté [76][77] ainsi que la quantité de nitrures. Cette limite haute est toujours observée sauf pour l'essai de synthèse (7ème série) cependant aucun nitrure n'a été détecté lors des analyses de comptage inclusionnaire.

### V.2.1.3 Activité en oxygène

L'oxygène a aussi un impact sur l'acier. Son activité est mesurée directement dans l'acier liquide grâce à une sonde Celox, présentée dans le chapitre IV. Les mesures se font à trois moments différents lors de la fusion et de la coulée. La première est faite en four à la fin de la fusion des charges d'acier. Aucune désoxydation n'est encore faite. Les teneurs en aluminium sont dues aux résidus présents dans la charge. La seconde mesure est faite en four quelques instants après la première désoxydation donc après l'ajout d'aluminium. La troisième mesure est faite en lingotière donc après la deuxième désoxydation faite en poche. Cette mesure correspond à l'activité en oxygène dans les moules. Elle est faite en lingotière et non pas dans la poche ou dans les moules pour des raisons pratiques. Les résultats de toutes les mesures sont présentées sur la Figure V-2.

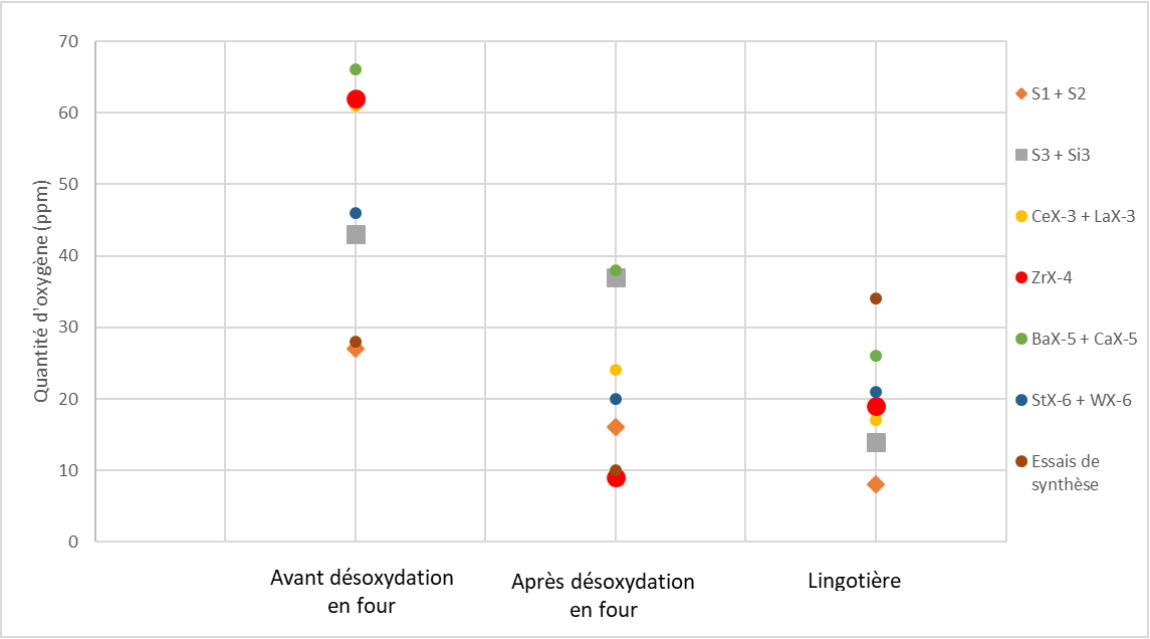



**Figure V-2 : Evolution de la quantité d'oxygène pendant la fusion et la coulée**

Les activités en oxygène décroissent au fil des désoxydations. Les activités les plus basses sont principalement mesurées en lingotière. Cette évolution de l'activité en oxygène de l'acier au cours du processus de fonderie est cohérente et vient valider le protocole de désoxydation de l'alliage mis en place. Cependant, pour certains essais, l'activité en oxygène augmente à nouveau en lingotière malgré l'étape de désoxydation à la poche. C'est par exemple le cas pour la fusion de synthèse dont l'activité en oxygène augmente à nouveau jusqu'à 34 ppm en lingotière. Ce phénomène peut s'expliquer par une réoxydation de l'alliage lors de la coulée en lingotière. En effet, le remplissage de la lingotière se fait « en chute » (directement par le haut) sans système d'alimentation entraînant un remplissage turbulent difficilement contrôlable et propice à la réoxydation.

La fusion de synthèse a des teneurs un peu plus élevées en gaz comme vu précédemment avec l'azote. Les conditions de coulée ne sont donc pas optimales pour une comparaison avec les essais précédents. Il faudra prendre en compte cette valeur un peu plus élevée pour le comptage des inclusions d'oxyde. Cependant l'activité en oxygène (34ppm) reste suffisamment basse pour pouvoir étudier les échantillons.

### V.2.1.4 Analyses ICP

Les dernières analyses chimiques concernent les analyses ICP des éléments d'inoculation. En effet ces éléments sont soit non mesurables par l'analyse par spectrométrie étincelle (lanthane, cérium, baryum) soit mesurés de manière imprécise (calcium et zirconium), d'où la nécessité d'effectuer des mesures supplémentaires. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-7. Ce tableau présente aussi les rendements d'introduction des éléments. Pour les premiers essais, une mesure est disponible par élément, et deux mesures sont présentées pour les essais de synthèse. Ce tableau présente les essais avec les teneurs visées à 0,07% pour chaque élément actif de l'inoculant afin d'effectuer des comparaisons.

**Tableau V-7 : Analyses ICP des échantillons inoculés à teneur visée de 0,07%**

| Teneur visée : 700 ppm (0,07%) | Mesure (ppm) | Rendement (%) |
|---|---|---|
| La7-3 | 20 | 3 |
| Ce7-3 | 150 | 21 |
| Zr7-3 | 310 | 44 |
| Ca7-3 | 58 | 8 |
| Ba7-3 | 8 | 1 |
| Ce7 | 150 | 21 |
| | 310 | 44 |
| Ca7 | 10 | 1 |
| | 21 | 3 |
| Zr7 | 530 | 76 |
| | 840 | 120 |
| La7 | 23 | 3 |
| | 22 | 3 |
| Ba7 | 10 | 1 |
| | 18 | 3 |

Les rendements d'introduction sont faibles sauf pour le zirconium et le cérium. L'acier étant prélevé sous forme de copeaux, la quantité est donc très faible et des disparités dans les teneurs peuvent apparaître même pour deux copeaux prélevés côte à côte. La zone de prise d'échantillon a donc un impact sur ces teneurs, ce qui explique la quantité de zirconium très élevée dans un cas, dépassant même les 700 ppm. Certes des traces de zirconium peuvent être présentes dans la charge d'acier, mais la prise d'échantillon a pu se faire aussi sur une zone à forte concentration en zirconium. Concernant le cérium, il y a aussi des disparités. Il n'y a pas de cérium dans la charge d'acier. Les disparités sont donc uniquement dues à la répartition du cérium introduit. Malgré les disparités, les ordres de grandeur restent les mêmes quel que soit l'inoculant. De plus, les rendements d'addition de chaque élément sont globalement répétables entre les premiers essais et celui de synthèse. Ces teneurs pourront apporter des éléments de réponse pour les disparités lors des analyses suivantes.

## V.2.2 Analyses des inclusions

### V.2.2.1 Nature des inclusions

La plupart des inclusions observées sont des sulfures de manganèse, des oxydes d'aluminium voire une combinaison des deux. Sauf indications contraires, elles seront désignées respectivement par sulfures et oxydes. Des inclusions types sont présentées sur la Figure V-5 et la Figure V-6.

Comme vu dans le chapitre IV, il existe 3 types de sulfures différents. Ces trois types sont présents dans l'acier en fonction de l'aluminium résiduel et de la teneur en carbone. Pour la nuance G20Mn5 (0,2% C et 0,04% Al), selon Van Eeghem [68], il y aurait une forte présence de sulfure de type III et selon Sims [68] il y aurait surtout des sulfures de type II et III. (Figure V-3)

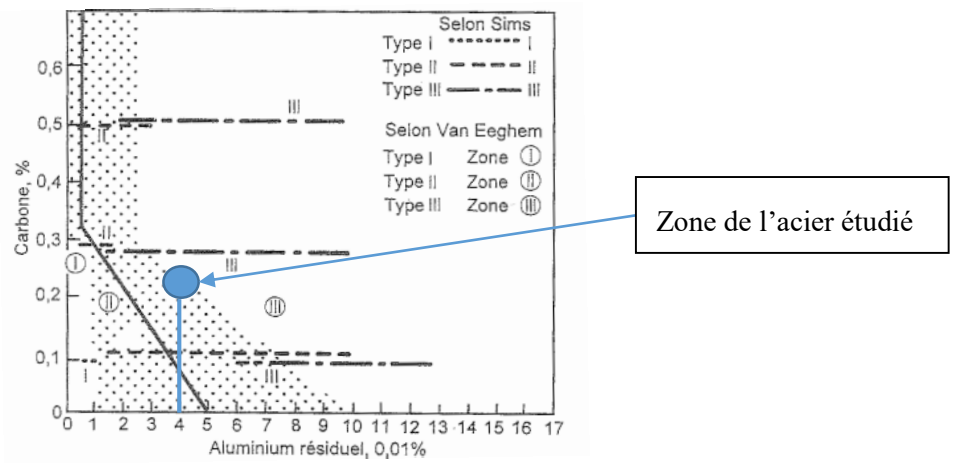



**Figure V-3 : Types de sulfure en fonction de la teneur en carbone et en aluminium** [68]

La détection automatique des particules ne permet de les classer qu'en deux types grâce au facteur de forme comme expliqué au chapitre IV. Le logiciel AZtec classe entre eux les sulfures globulaires mais ne fait pas la différence s'ils sont ronds (type I) ou polyédriques (type III). Ensuite, le logiciel AZtec classe entre eux les sulfures allongés (type II) mais détecte les inclusions alignées comme plusieurs inclusions unitaires plutôt que comme une seule de type II (Figure V-4). Il y a donc un biais dans la classification des sulfures. Il y a déjà 2 groupes au lieu de 3 et les inclusions ne sont pas forcément dans le bon groupe.

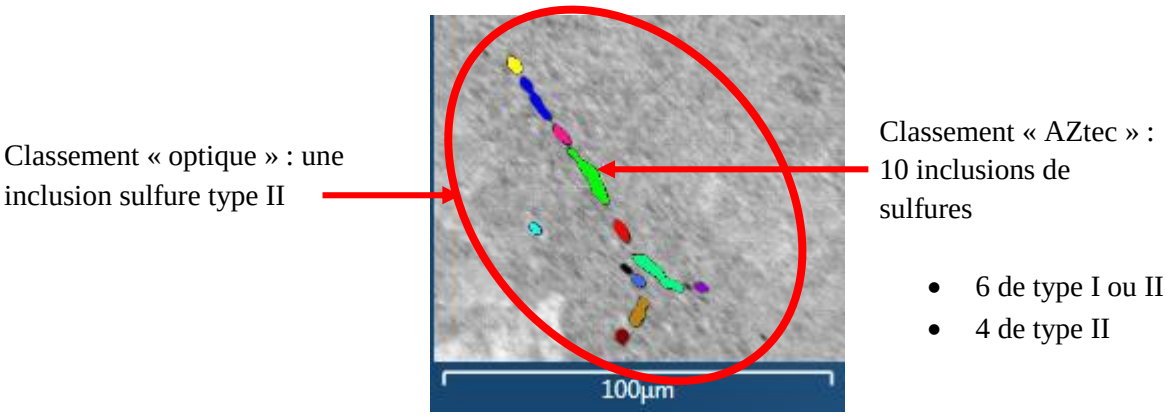



**Figure V-4 : Détection du nombre d'inclusions : biais des sulfures de type II**

Afin de quantifier ce biais de mesure, plusieurs surfaces ont été analysées automatiquement et manuellement par la méthode optique. Les résultats de ces analyses ont été comparés, amenant à deux conclusions principales concernant la classification des sulfures par la méthode électronique :

- La quantité de sulfures globale est surestimée d'environ 30%
- La quantité de sulfures de type II, les plus nocifs pour l'acier, est également surestimée d'environ 50%

Leur surévaluation ne portera que très peu préjudice à l'étude. De plus, il n'existe aucun moyen de se prémunir de cette erreur de classification des sulfures, hormis le recours systématique à la méthode optique.

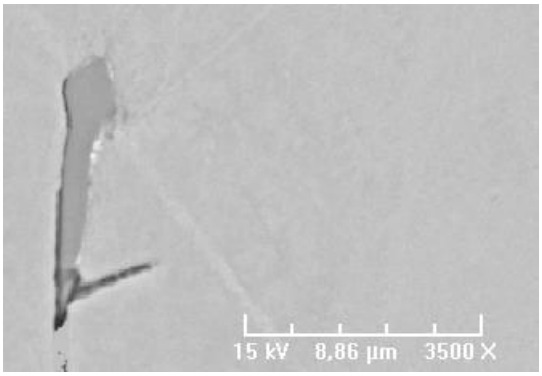



**Figure V-5 : Inclusion de sulfure de manganèse dans l'acier**

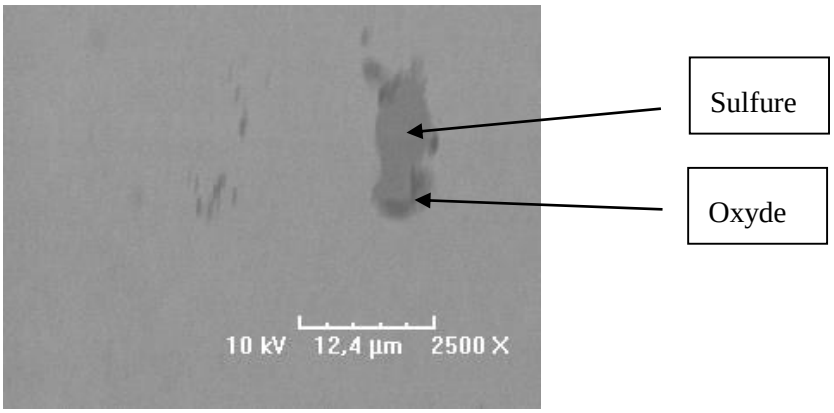



**Figure V-6 : Inclusion d'oxysulfure dans l'acier**

Les types d'inclusions apparaissant dans l'acier ne sont pas seulement des sulfures, des oxydes ou un mélange des deux mais certaines font aussi intervenir l'élément actif de l'inoculant. Dans le cas des terres rares, que ce soit le lanthane ou le cérium, l'élément actif se combine avec des sulfures et des oxydes et forme une inclusion complexe globulaire par effet de coalescence ou agglomération [78]. Ces inclusions sont généralement isolées et dépassent rarement 20µm. Ces formations d'inclusions correspondent aux données de la littérature [31][79]. Les inclusions ont été observées au MEB avec le détecteur BSE et sont présentées sur les figures suivantes (Figure V-7 à Figure V-12).

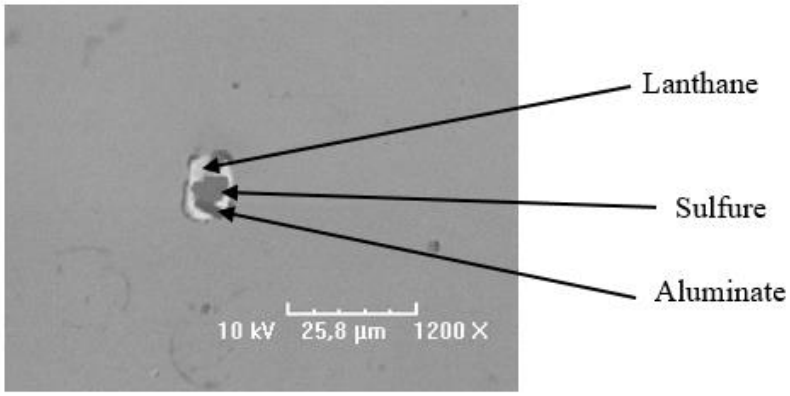



**Figure V-7 : Inclusion d'oxysulfure de lanthane**

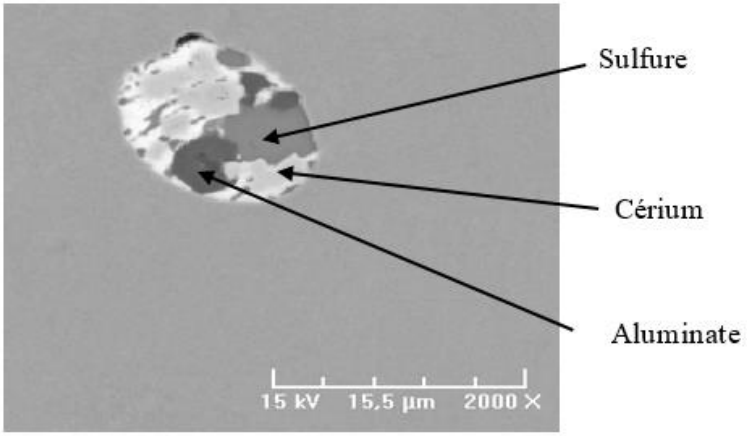



**Figure V-8 : Inclusion d'oxysulfure de cérium**

Concernant les essais inoculés au zirconium, les types d'inclusions apparaissant sont des oxydes de zirconium souvent associés à des sulfures présentant des aluminates en bordure. Les inclusions dépassent rarement 20µm mais elles se regroupent en amas comme cela est visible sur la Figure V-9 et la Figure V-10. Les amas peuvent être nocifs pour l'acier en provoquant des amorces de rupture.

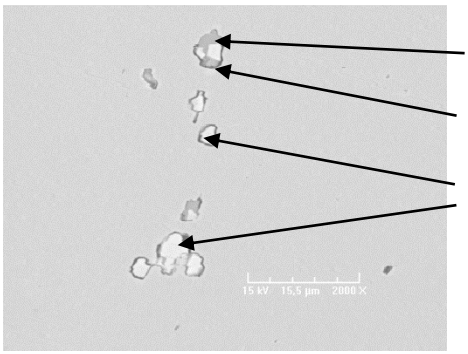



**Figure V-9 : Amas d'inclusions au zirconium**

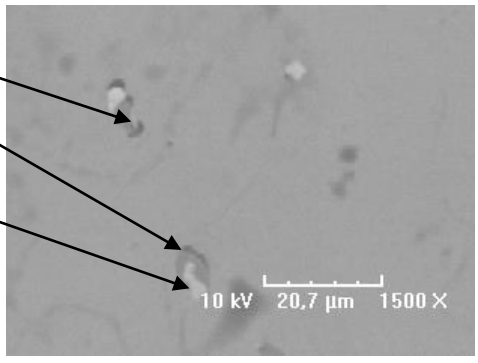



**Figure V-10 : Inclusions au zirconium**

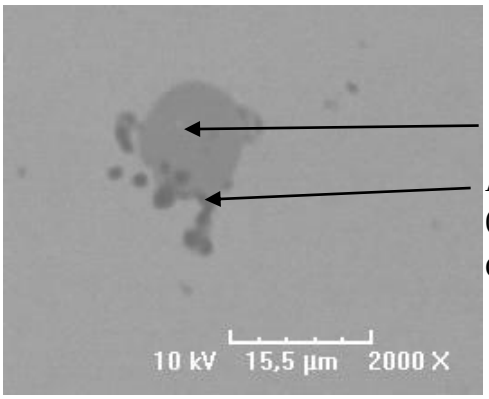



**Figure V-11 : Inclusion d'oxysulfure dans un acier inoculé au calcium**

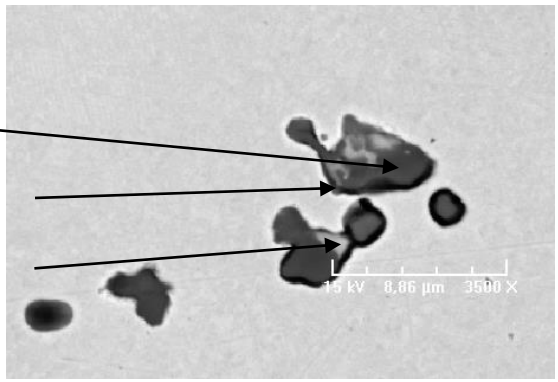



**Figure V-12 : Amas d'inclusions dans acier inoculé au calcium**

Les essais inoculés au calcium ne présentent que rarement des inclusions particulières. Ce sont généralement des sulfures et des oxydes voire les deux combinés comme c'est le cas sur la Figure II-11. Parfois les inclusions peuvent former des amas et un peu de calcium apparait dans ces inclusions ce qui est visible sur la Figure V-12. Les zones en gris foncé sont les aluminates, les zones en gris clair sont les sulfures et les zones blanches sont constituées de calcium, elles sont peu nombreuses. Les teneurs résiduelles en calcium étant faible, cela explique le peu d'inclusions contenant du calcium. Les inclusions contenant du calcium ont, comme le zirconium, tendance à se rassembler en amas qui peuvent être nocifs pour l'acier et provoquer des amorces de rupture. De plus, le calcium et le zirconium à cause de leur caractère désoxydant se retrouvent toujours combinés avec l'oxygène formant ainsi des oxysulfures [15].

Dans le cas des aciers inoculés au baryum, il n'y a pas d'apparition d'inclusion particulière dans l'acier. La teneur résiduelle en baryum étant faible, cela peut expliquer l'absence d'inclusion contenant du baryum. Les inclusions rencontrées sont des sulfures, des aluminates voire un mélange des deux comme c'est le cas sur la Figure V-6. Les amas observés correspondent aux sulfures de type II et sont présents dans tous les cas mais toujours en faible quantité.

### V.2.2.2 Nombre d'inclusions

Les inclusions présentes dans les essais de référence (S1, S2 et S3) sont essentiellement des sulfures des 3 types et des oxydes d'aluminium. Elles ont été comptabilisées et regroupées en fonction de leur nature (voir Figure V-13 et Figure V-14).

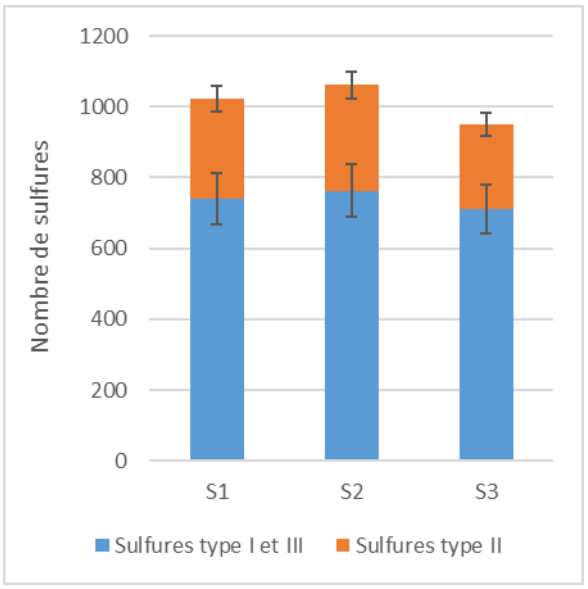



**Figure V-13 : Nombre d'inclusions de sulfures dans les essais de référence (S1, S2 et S3)**

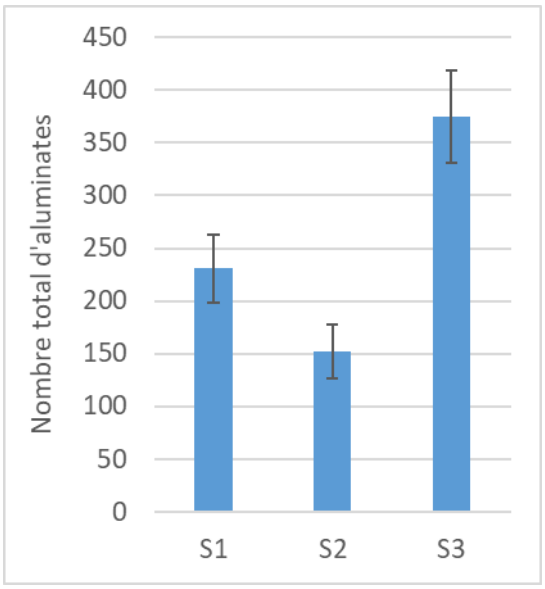



**Figure V-14 : Nombre d'inclusions d'oxydes d'aluminium dans les essais de référence (S1, S2 et S3)**

Les barres d'erreur présentes sur les figures sont calculées grâce à l'étude de fiabilité de la méthode de comptage inclusionnaire vue dans le chapitre IV. Ces barres d'erreur permettent d'établir que les quantités des différents types d'inclusion sont sensiblement les mêmes pour les trois essais. Ces résultats nous servirons de référence pour analyser les effets des différents inoculants. Pour statuer sur l'effet d'un produit, il faudra que les différences observées soient significatives par rapport à ces résultats, en tous cas supérieures aux incertitudes définies précédemment.

### V.2.2.3 Comparaison avec les inoculants

Les essais préliminaires servent de référence pour les quantités des inclusions. Des zones de référence ont été créées grâce aux essais présentés sur la Figure V-13 et la Figure V-14 et aux intervalles de tolérance déterminés dans le chapitre IV lors de l'étude statistique du système de comptage inclusionnaire. Grâce à cette étude, les intervalles de tolérance peuvent être déterminés en fonction du nombre de particules détectées. Ces intervalles de tolérance sont reportés sur les essais de référence (soufre ajouté) et vont déterminer une zone de référence. Ces zones de référence sont présentes sur la Figure V-15 et la Figure V-16. Par exemple dans la Figure V-15, la zone de référence est définie par les intervalles de tolérance des essais sans inoculation. L'intervalle de tolérance est appliqué à leur nombre de sulfures en fonction de leur teneur en soufre. La signification de cette zone est que si un essai est dans cette zone alors il n'y a pas de changement significatif. Si un essai est au-dessus de cette zone alors il y a une augmentation significative du nombre de sulfures et à l'inverse si un essai est en-dessous de la zone alors il y a une diminution significative du nombre de sulfures et donc amélioration de la propreté inclusionnaire de l'acier. Pour la Figure V-16, le principe est le même mais appliqué aux quantité d'oxydes.

Les essais de chaque inoculant représentés sont au nombre de 3 correspondant aux 3 teneurs différentes. Les résultats de la Figure V-15 et de la Figure V-16 concernent les séries d'essais 2 à 6. Ils seront comparés avec les essais de synthèse plus loin (voir Figure V-22). La Figure V-15, présentant le nombre d'inclusions à base de soufre en fonction de la teneur en soufre pour chaque inoculant testés, montre que :

- L'ajout de ferrosilicium n'a aucune influence

- L'ajout de cérium baisse légèrement la quantité d'inclusions à base de soufre (sauf pour un essai) ; pour rappel les produits wearseed et stainseed contiennent du cérium comme élément actif
- Les autres produits (Ba, La, Zr, Ca) baissent très sensiblement le nombre d'inclusions à base de soufre.

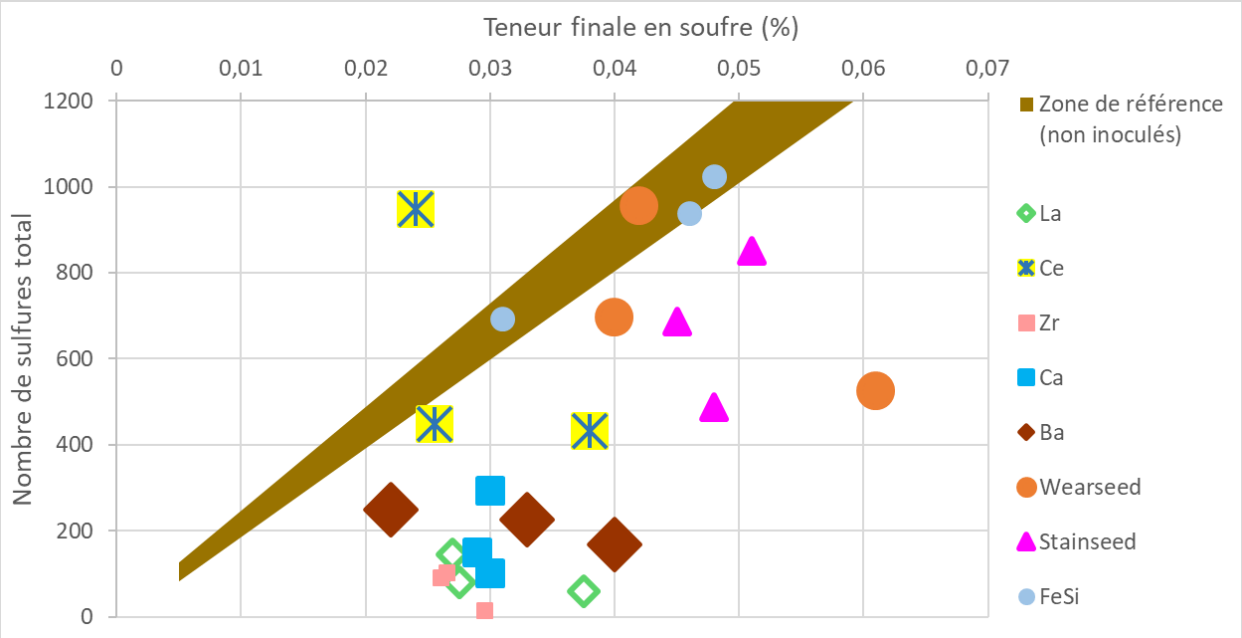



**Figure V-15 : Nombre total d'inclusions de sulfures en fonction du soufre résiduel et de l'inoculant**

Le cas des oxydes est présenté sur la Figure V-16. Une zone de référence a aussi été créée grâce aux données précédentes et il est possible de comparer la quantité des oxydes d'aluminium. Dans la plupart des cas inoculés, le nombre d'oxydes est inférieur à la zone de référence, ce qui signifie que l'inoculation a pour effet de baisser la quantité d'inclusions d'oxydes d'aluminium comme pour le cas des sulfures. Les quelques cas au-dessus de la zone de référence sont des essais contenant du cérium (wearseed et stainseed compris) ou du calcium. Mais d'autres cas contenant ces deux éléments ont diminué la quantité d'oxydes. Ces points sont donc soit des anomalies, soit liées à la quantité d'inoculant ajouté (rendement d'introduction plus ou moins élevé), soit une quantité d'oxygène dans l'acier trop importante. Pour les cas des wearseed et stainseed, les activités en oxygène ne sont pas plus élevées que pour les autres essais (21 ppm). Ce n'est donc pas la quantité d'oxygène qui est en cause ici.

Pour le cas du calcium, l'activité en oxygène était un peu plus élevée que pour les autres essais (28 ppm) mais reste dans des teneurs acceptables. Le calcium a un comportement particulier lors de son introduction comparée aux autres produits. En effet, il réagit au contact de l'acier en émettant une vive lumière blanche et peut agiter l'acier ce qui peut augmenter l'activité en oxygène juste avant la solidification. L'essai au calcium contenant le plus d'oxydes peut être dû à une réoxydation de l'acier particulièrement violente au moment de l'introduction de calcium, mais il n'y a pas moyen de vérifier cette hypothèse.

Il est à noter que l'inoculation au FeSi donne des résultats contenus dans la zone de référence, comme pour les sulfures. L'inoculation au lanthane et au zirconium conduit à des quantités d'aluminates particulièrement faibles.




**Figure V-16 : Nombre total d'inclusions d'oxyde d'aluminium en fonction de l'aluminium résiduel et de l'inoculant**

Comme vu précédemment, des inclusions plus complexes sont également présentes. Elles contiennent l'élément actif de l'inoculant. Leurs quantités sont présentées sur la Figure V-17. Les essais au FeSi ne contiennent que des sulfures de manganèse et des oxydes d'aluminium, ils ne sont donc pas représentés sur cette figure.

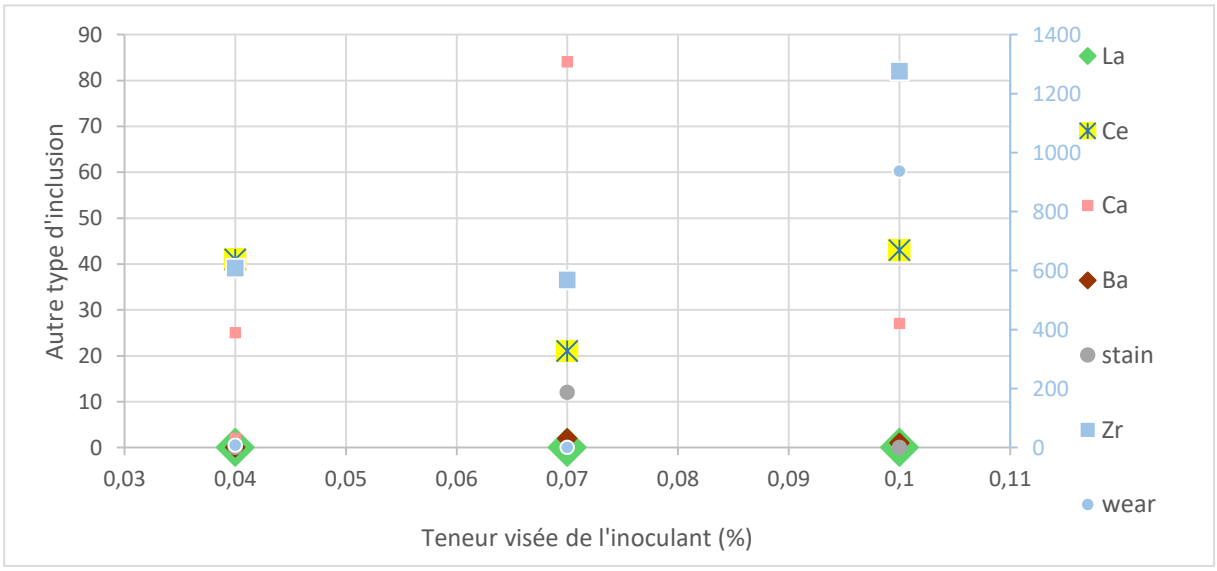



**Figure V-17 : Nombre d'inclusions autre que les oxydes et sulfures en fonction de l'inoculant et de sa teneur d'inoculation visée**

L'axe des ordonnées secondaire, à droite sur la Figure V-17 fait référence aux essais inoculés au Wearseed et au zirconium. Tous les autres sont sur l'axe des ordonnées principal, à gauche.

Peu d'inclusions contenant l'élément actif sont perçues sauf dans le cas du zirconium et du cérium pour le produit wearseed. Dans le cas de l'inoculation au zirconium, la thermodynamique [15] prédit que

son oxyde est plus stable que l'oxyde d'aluminium, c'est donc lui qui sera formé préférentiellement, ce qui est confirmé par l'analyse inclusionnaire présentée sur la Figure V-16 où les essais d'inoculation au zirconium montrent une teneur en aluminates nulle.

Au regard des résultats présentés, l'inoculation semble avoir un impact positif sur la population inclusionnaire en abaissant le nombre de particules présentes dans l'acier, et ce dans la grande majorité des essais. Afin de ne pas surcharger la Figure V-15 et la Figure V-16, aucune information relative au taux d'inoculation n'a été ajouté. L'objectif étant de se focaliser sur la quantité d'inclusions, chaque point correspond à un essai.

### V.2.2.4 Influence de la teneur de l'élément actif de l'inoculant

Après avoir montré l'influence de l'inoculation sur la quantité d'inclusions, ce paragraphe va se focaliser sur l'impact du taux d'inoculation sur la population inclusionnaire. La Figure V-18 et la Figure V-19 présentent la quantité respective de sulfures et d'oxydes détectés en fonction du taux d'inoculation pour les séries d'essais 3 à 6. Ces deux figures montrent qu'un optimum est atteint pour un taux de 0,07% en terme de diminution de nombre d'inclusions dans l'acier. Cette tendance semble toutefois être plus marquée pour les sulfures que pour les aluminates. Même si un seul essai à chaque teneur a été effectué pour chaque inoculant, il convient de noter que cette évolution se vérifie pour chacun des cinq inoculants testés. C'est pourquoi il a été décidé de choisir ce taux de 0,07% d'inoculant pour l'essai de synthèse en le considérant comme optimal pour la nuance d'acier G20Mn5.

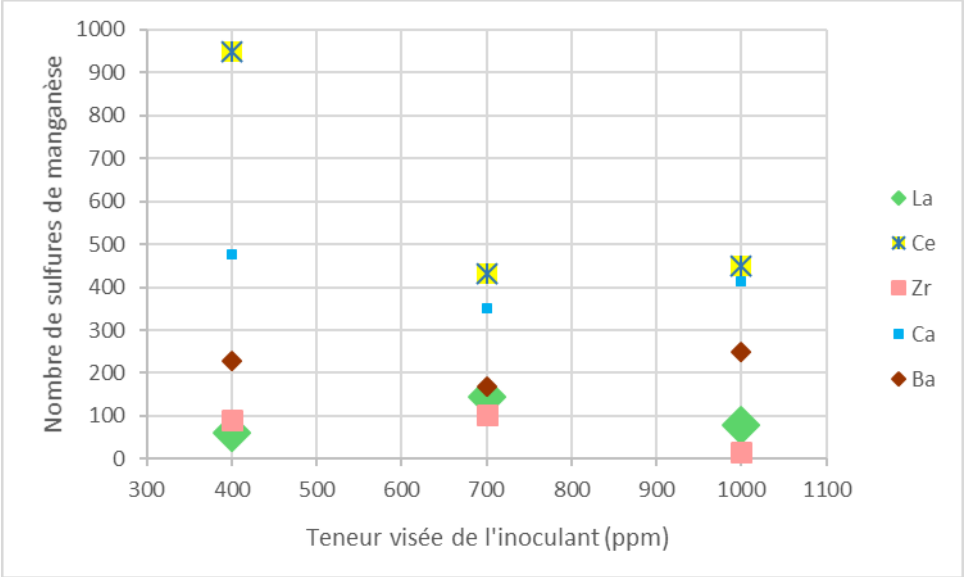



**Figure V-18 : Quantité de sulfures en fonction de la teneur visée de l'élément actif**

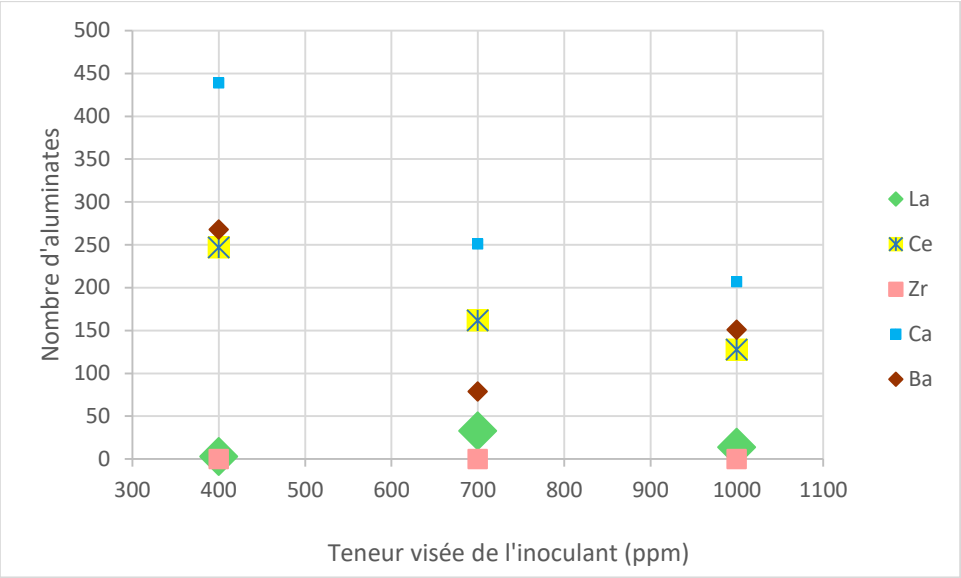



**Figure V-19 : Quantité d'aluminates en fonction de la teneur visée de l'élément actif**

### V.2.2.5 Essais de synthèse

Comme présenté précédemment, un essai de synthèse impliquant l'ensemble des inoculants a été mis en œuvre. Le but de cet essai est de confirmer (ou non) les tendances observées au cours des premiers essais en se plaçant dans les mêmes conditions pour tous les produits. Pour cet essai, une seule teneur en inoculant est testée : 0,07%. Dans ce cas-ci tous les essais ont été effectués lors de la même fusion pour pouvoir être comparés entre eux. La comparaison avec les essais de référence avec seulement le soufre ajouté n'est pas cette fois pas recherchée et a déjà été réalisée lors des séries 2 à 6. L'objectif de cet essai de synthèse est de comparer l'effet des différents inoculants à 0,07% en se prémunissant de la variation de composition chimique de l'acier inhérente aux différentes coulées.

Les quantités d'inclusions de sulfures des essais de synthèse sont présentées sur la Figure V-20. Le nombre de sulfures en fonction du type est donc détaillé. Sur cette figure les résultats ne concernent que la dernière fusion et les résultats sont donc comparés entre eux. Les barres d'erreur ont été déterminées par la méthode présentée au chapitre IV. Toutes variations supérieures à la dispersion de mesure représenté par les barres d'erreur seront considérées comme significatives. Par rapport à une inoculation au ferrosilicium, le lanthane et le cérium ainsi que le zirconium dans une moindre mesure diminuent légèrement le nombre total d'inclusions à base de soufre, les autres éléments conduisent globalement à peu de variations. L'effet le plus marquant concerne le lanthane qui semble privilégier la formation de sulfures allongés au détriment des sulfures globulaires, leur ratio étant approximativement de 50/50 alors que dans les autres cas les sulfures globulaires sont très largement majoritaires (4 à 5 fois) par rapport aux sulfures allongés. C'est effet n'était pas visible lors des premiers essais au lanthane (série 3) et semble contredire la littérature[43].

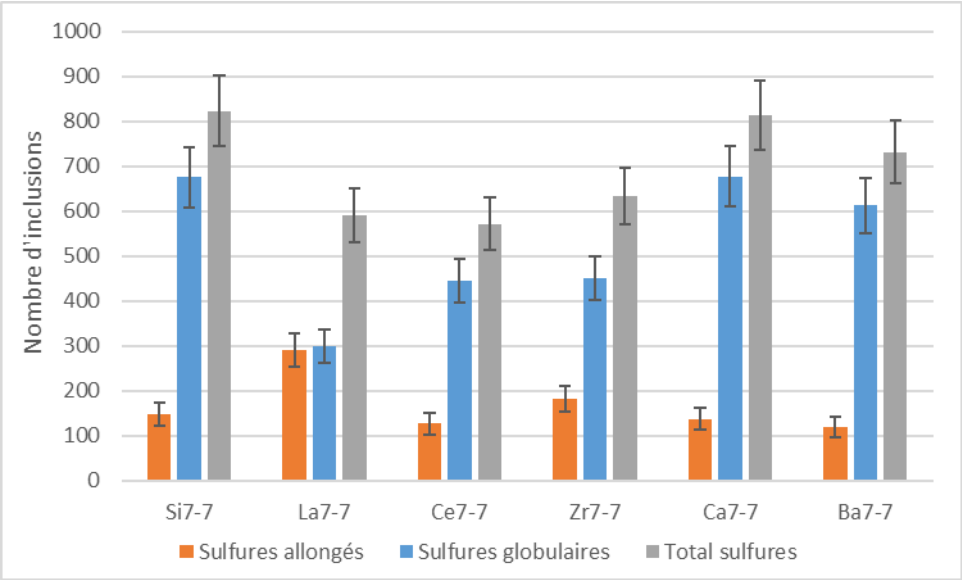



**Figure V-20 : Nombre de sulfures en fonction du type et de l'inoculant sur les essais de synthèse**

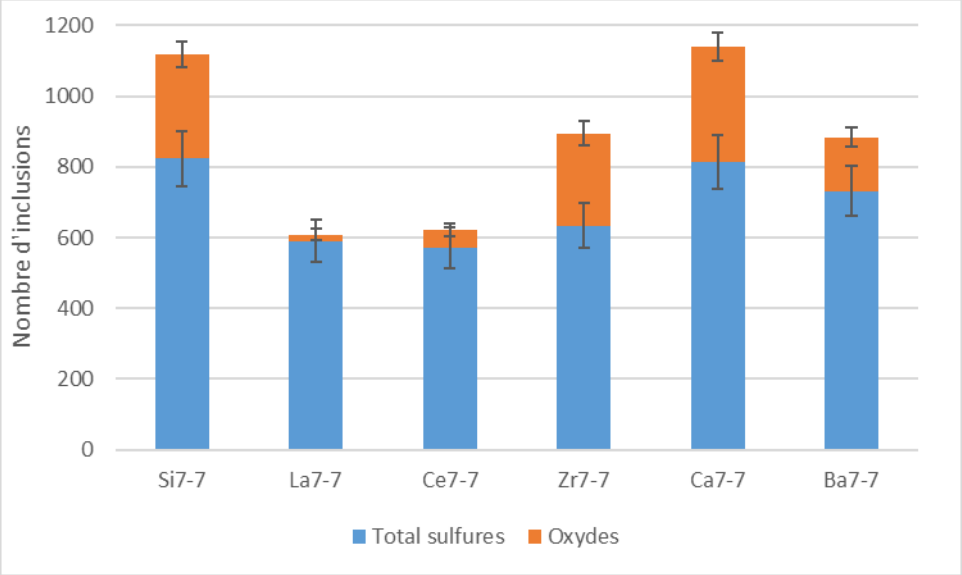



**Figure V-21 : Nombre d'inclusions des essais de synthèse.**

Le nombre d'inclusions totales des essais de synthèse est présenté sur la Figure V-21. Les inoculants semblent diminuer le nombre d'inclusions totales par rapport au FeSi sauf pour le calcium. Les deux inoculants les plus efficaces sont le lanthane et le cérium. Ils diminuent à la fois la quantité de sulfures et d'oxydes.

Après cette première analyse des résultats, les quantités d'inclusions sont comparées avec les premiers essais inoculés à une teneur de 0,07% (série d'essais 2 à 6). Même si les conditions d'élaboration des différents alliages sont proches, des variations (charge initiale, teneurs en soufre, rendement d'addition, température…) entre fusions sont observées. C'est pourquoi, il est difficile de conclure sur une éventuelle répétabilité concernant les inclusions à base de soufre entre les premiers essais et les essais de synthèse. La réalisation d'un essai de synthèse compilant tous les inoculants lors d'une même fusion s'est avérée important à réaliser. Néanmoins, les tendances obtenues lors des premiers essais se confirment sur l'essai de synthèse.

Concernant les inclusions à base d'oxygène, le paramètre intervenant principalement est l'activité en oxygène qui est maitrisée (voir chapitre III sur la désoxydation). Il est donc possible de comparer les premiers essais avec ceux de synthèse ( voir Figure V-22).

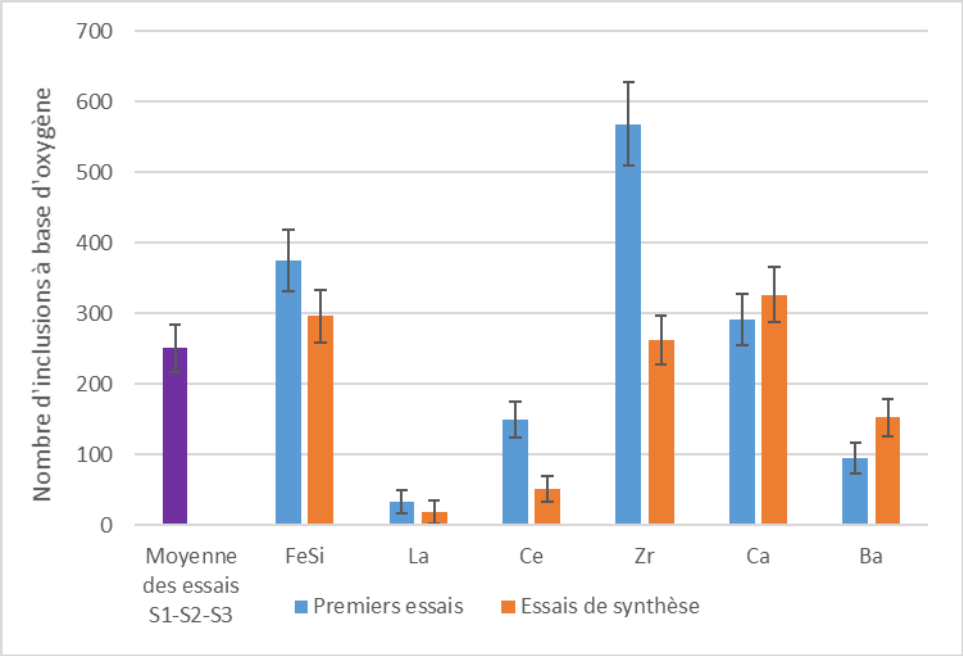



**Figure V-22 : Comparaison du nombre d'oxydes**

La quantité d'oxydes diminue lors de l'addition d'inoculant à base de lanthane, de cérium et de baryum. Pour les inoculations au FeSi, zirconium et calcium, il n'y a pas de diminution significative du nombre d'oxydes. Le zirconium et le calcium sont avant tout des désoxydants, ils vont donc se lier plus facilement à l'oxygène pour former plus d'oxydes que dans les autres cas d'inoculation.

Les inoculations au FeSi, au lanthane, au calcium et au baryum sont répétables selon les différents essais effectués. Les essais au cérium n'ont pas tout à fait le même ordre de grandeur mais la diminution du nombre d'oxydes est significative dans les deux cas. Dans le cas du zirconium, les ordres de grandeur sont aussi différents en fonction des essais. Cependant aucune diminution du nombre d'oxydes n'est observée.

Les diminutions les plus efficaces sont visibles avec l'ajout de lanthane puis de cérium et enfin le baryum. Pour résumer, les effets de l'inoculation sur le nombre d'inclusions :

- L'inoculation au FeSi seule est insuffisante pour observer une diminution globale des inclusions
- Les autres éléments actifs testés diminuent la quantité globale
- La teneur de 0,07% est la plus pertinente
- Certains éléments diminuent les sulfures : cérium, lanthane et zirconium
- Certains éléments diminuent les oxydes : cérium, lanthane et baryum

Le lanthane et le cérium diminuent à la fois le nombre de sulfures et d'oxydes. L'efficacité des terres rares comme inoculant entrevus lors de l'état de l'art [80][45] semble se confirmer sur l'acier G20Mn5.

## V.2.3 Taille des inclusions

La taille des inclusions a été mesurée grâce à l'analyse du logiciel AZtec. Celui-ci fournit la taille de chaque inclusion en définissant un diamètre équivalent. La répartition de ces tailles pour les premiers

essais est présentée sur la Figure V-23 pour les sulfures et sur la Figure V-24 pour les aluminates. Ces répartitions sont présentées en fonction de l'inoculant et de sa teneur visée.

Les « boîtes à moustache » présentes sur les figures sont décrites ainsi sur la Figure V-24 :

- Min : taille minimale des inclusions correspondant au seuil de détection de 2 µm fixé au chapitre IV
- Q1 : premier quartile représentant 25 % des inclusions ayant une taille inférieure à Q1
- Médiane représentant 50% des inclusions de part et d'autres de cette taille
- Q3 : troisième quartile représentant 75% des inclusions
- Max : taille maximale des inclusions

La taille des inclusions peut aussi avoir des effets sur les propriétés de l'acier, les plus petites présentent moins de risque de créer des amorces de rupture. En dessous de 10 µm, les inclusions sont considérées comme étant suffisamment petites pour ne pas créer de fragilisation [21].

La taille des sulfures (Figure V-23) est majoritairement en dessous du seuil de 10µm quel que soit l'inoculation. Ces données ne prennent pas en compte les amas, seulement les inclusions individuelles (voir biais des sulfures de type II). L'inoculation a donc peu d'influence sur la taille des inclusions à base de soufre.

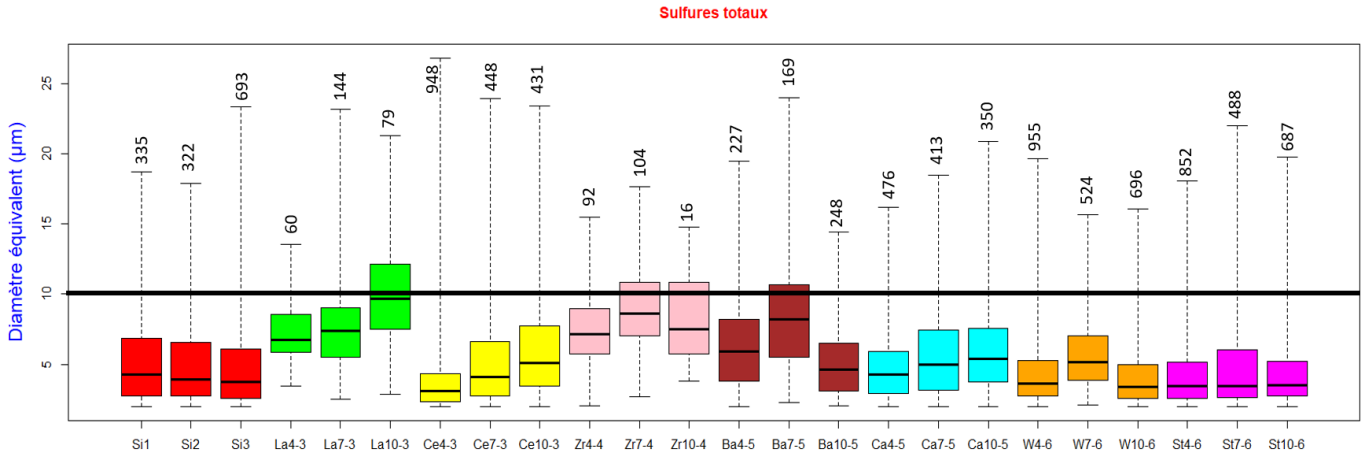



**Figure V-23 : Taille des sulfures**

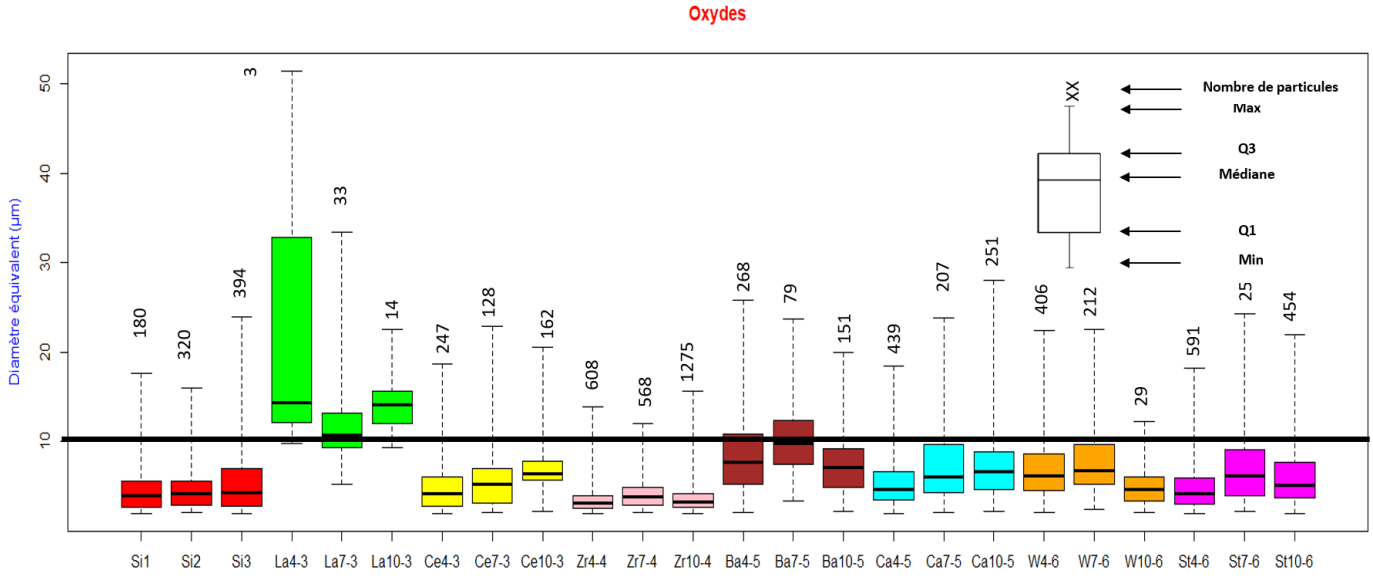



**Figure V-24 : Taille des aluminates**

Concernant la taille des oxydes d'aluminium (Figure V-24), les tailles restent relativement faibles, inférieures au seuil de 10µm. Dans le cas du lanthane, les tailles semblent plus élevées, cependant leur nombre est très faible. Dans le cas de l'inoculation au zirconium, comme vu précédemment, l'oxygène s'est combiné préférentiellement au zirconium, c'est pourquoi les oxydes en présence sont des oxydes de zirconium et non des aluminates à l'instar des autres cas. Globalement, l'inoculation a peu d'influence sur la taille des aluminates.

Le même traitement de données pour la taille des inclusions a été effectué sur l'essai de synthèse. Les résultats confirment ce qui a été montré lors des premières campagnes, à savoir que les diamètres équivalents ne dépassent que rarement les 10 µm quel que soit le type d'inclusions. L'exemple des sulfures pour la fusion de synthèse (série 7) est présenté sur la Figure V-25.

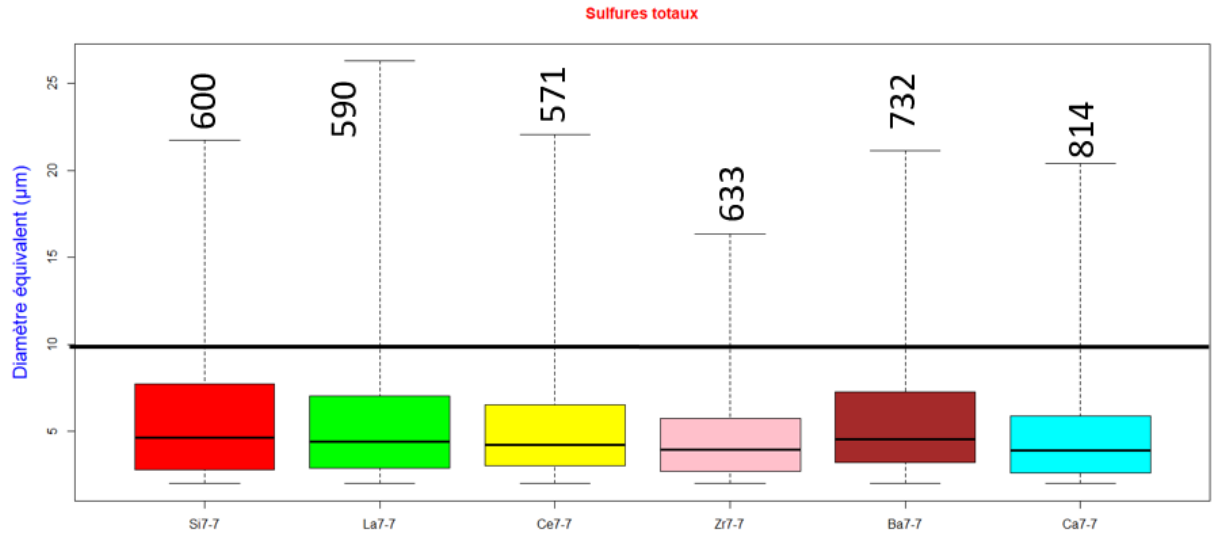



**Figure V-25 : Taille des sulfures pour les essais de synthèse**

La taille des inclusions quelle que soit leur nature varie peu. La quasi-totalité des inclusions ont un diamètre équivalent inférieur à 10 µm, ce sont donc des inclusions de relativement petites tailles.

Pour conclure ce paragraphe, l'inoculation n'apporte pas de modification sur la taille des inclusions par rapport à une inoculation au FeSi. Concernant les essais non inoculés au soufre ajouté, la taille des inclusions ne dépasse majoritairement pas les 10µm.

## V.2.4 Analyse de la taille des grains

Le procédé d'inoculation peut aussi avoir un effet sur la taille des grains [81][82]. Afin de bien mettre en évidence les phases ferritiques et perlitiques en présence dans cet acier, un recuit de normalisation est nécessaire. Le détail de la méthode est présenté dans le chapitre IV. La Figure V-26 représente les différentes tailles de grain. Les tailles de grains ont été déterminées pour tous les échantillons qui ont subi un traitement d'inoculation. L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure V-27 pour les séries d'essais 1 à 6 et sur la Figure V-28 pour la 7$^{ème}$ série d'essais (essais de synthèse).

Globalement, les inoculations au FeSi et au calcium n'ont pas que peu d'influence sur la taille des grains par rapport aux essais de référence (soufre 1$^{ère}$ série), tous les indices étant de l'ordre de 8,5. L'inoculation au zirconium semble conduire à un léger grossissement des grains avec des valeurs de G aux alentours de 8 ; cette conclusion reste à confirmer car pour l'essai de synthèse, une valeur de 8,5 est à nouveau obtenue. Par contre, l'effet du cérium semble plus évident avec des valeurs d'indice de grains aux alentours de 9 y compris pour les produits commerciaux wearseed et stainseed. Cependant, la répétabilité de l'influence du cérium sur la taille de grain est discutable au regard de l'essai de synthèse. Le lanthane,

dans une moindre mesure semble également conduire à une diminution de la taille des grains de manière répétable sur les différents essais.

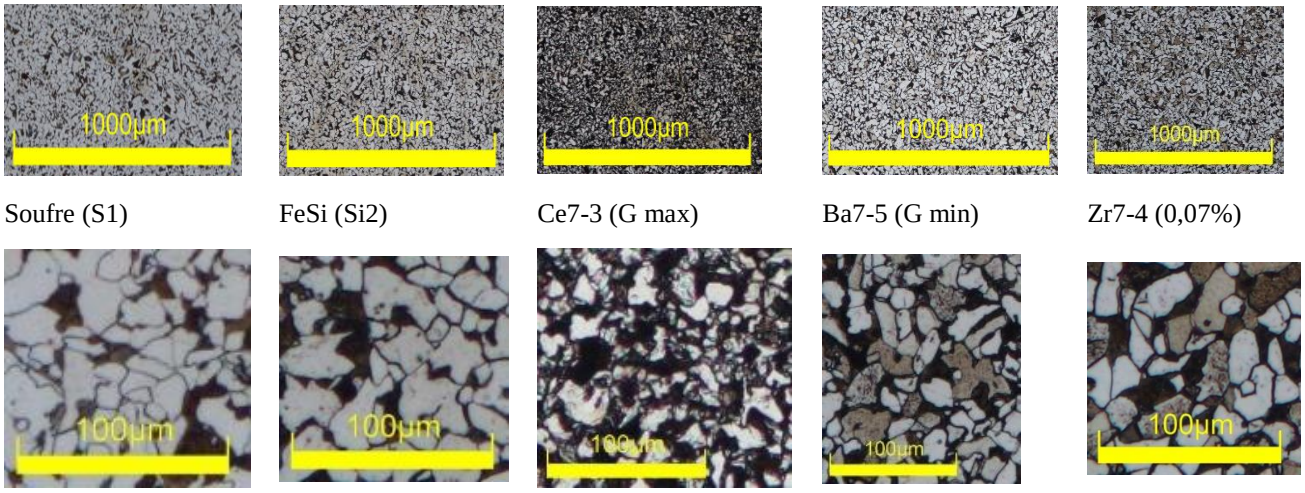



**Figure V-26 : Comparaison des différentes tailles de grain à différentes échelles**

Des micrographies illustrant ces effets sont présentées sur la Figure V-26. La première ligne représente une vue globale sur une surface correspondant à celle analysée au MEB (11mm²), la seconde ligne présente un zoom permettant de mieux mettre en évidence la structure métallographique et les tailles de grains respectives. Seuls sont présentés les essais de référence au soufre et au ferrosilicium ainsi que les produits conduisant aux résultats les plus marquants : Ce à 0,07%, Ba à 0,07% et Zr à 0,07%.

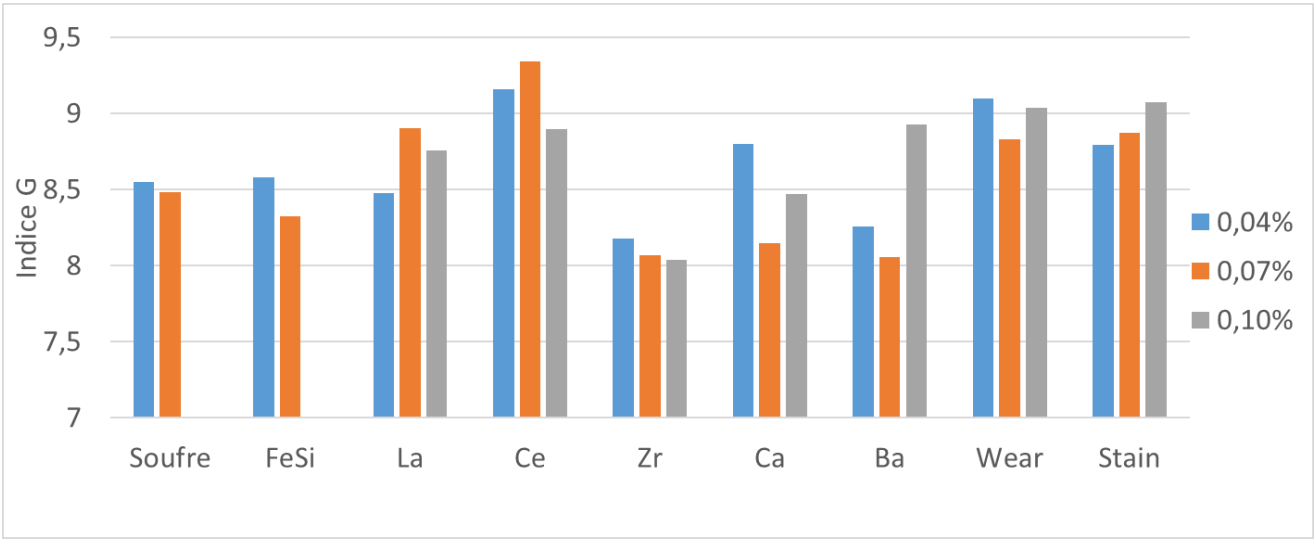



**Figure V-27 : Indice G en fonction de l'inoculant et de la teneur visée**

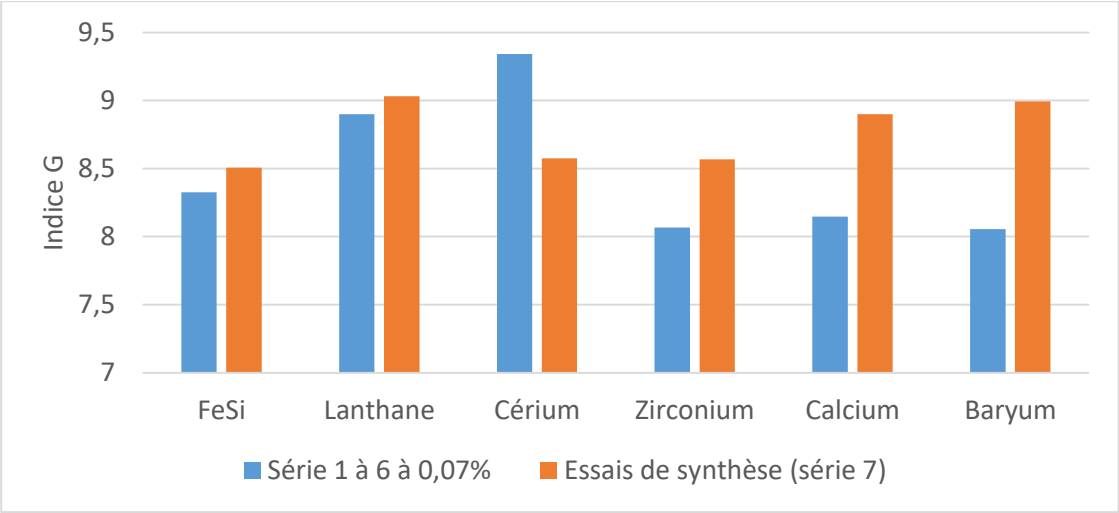



**Figure V-28 : Comparaison de la taille des grains entre les différentes fusions**

En conclusion de ce paragraphe, les terres rares (Ce et La) semblent les plus efficaces pour réduire la taille des grains. Cette conclusion a déjà été montrée dans la littérature [82][83][84][85]. Pour finir, le lanthane semble à privilégier car il conduit certes à une diminution plus faible que le cérium mais il est plus répétable.

## V.3 Essais mécaniques

Le principal objectif recherché de cette étude concernant l'inoculation de l'acier est d'améliorer ses propriétés mécaniques et surtout sa résistance aux chocs. Des essais de résilience ont donc été pratiqués sur les aciers inoculés. Pour ces essais, les échantillons ont au préalable subi un traitement thermique. Une partie des lingots décrits au chapitre III a subi une austénitisation à 920°C pendant 1 heure puis une trempe à l'eau et un revenu à 600°C pendant 2 heures. Ce traitement correspond à celui pratiqué par SAFE Metal. Puis, six éprouvettes de résilience entaillées en V ont été usinées dans chacun des lingots (dimension 10x10x55mm). Les essais de résilience ont été pratiqués selon la norme ISO 148 [86]. Les résultats présentés sur la Figure V-29 sont les moyennes des 6 mesures. Les résultats sont exprimés en joule. Les barres d'erreurs représentent les minimums et maximums des différents essais.

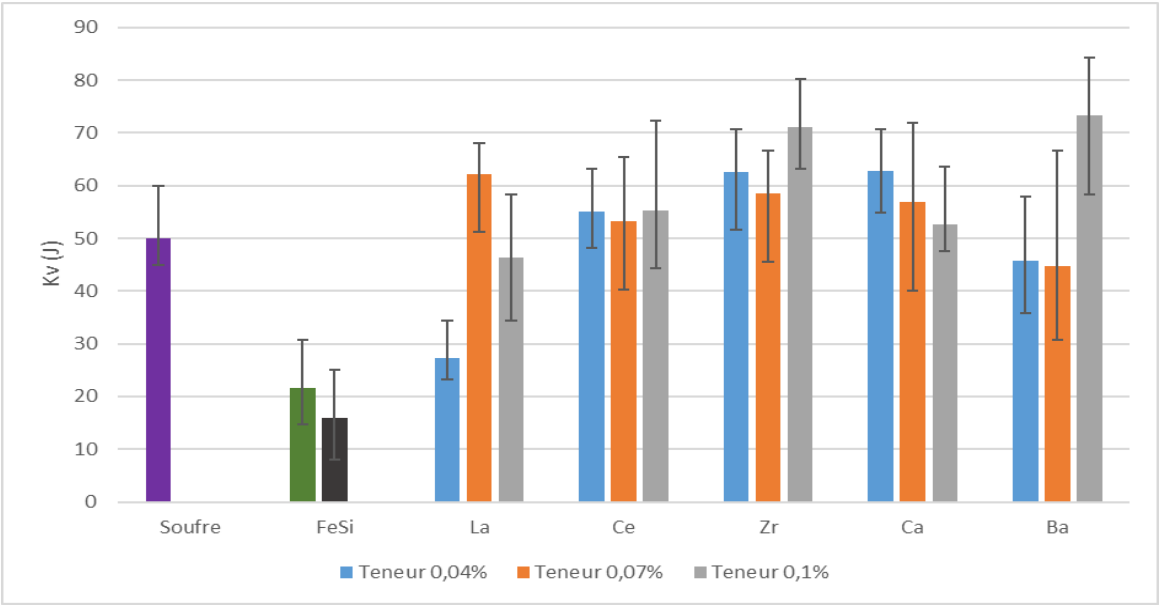



**Figure V-29 : Essais de résistance aux chocs en fonction de l'inoculant et de la teneur visée**

Globalement, tous les essais d'inoculation donnent des valeurs de résilience supérieures à celles obtenues avec la 1ère série d'essais (S1-S2-S3). A ce stade, il est difficile de tirer une tendance sur la teneur en inoculant qui donne les valeurs de résilience les plus élevées, car elle diffère selon les éléments ajoutés.

Les essais inoculés au FeSi présentent des résultats 3 fois moins bons que dans les autres cas d'inoculation. Ces résultats pourront être expliqués par l'observation des faciès de rupture dans le paragraphe V.4. La teneur à 0,07% sera retenue comme le meilleur compromis entre résultats métallurgiques et quantité inoculée. Enfin le gain de résilience entre un acier pollué artificiellement au soufre et les différents aciers inoculés ne semble pas significatif à ce stade de l'étude.

Le même travail (traitement thermique + usinage d'éprouvettes + essais de résilience) a été réalisé sur les lingots de la 7ème série d'essais. Les résultats sont comparés aux premiers résultats obtenus avec des teneurs en inoculant de 0,07% et sont présentés sur la Figure V-30. Sur cette campagne, six éprouvettes ont également été tirées de chacun des lingots.

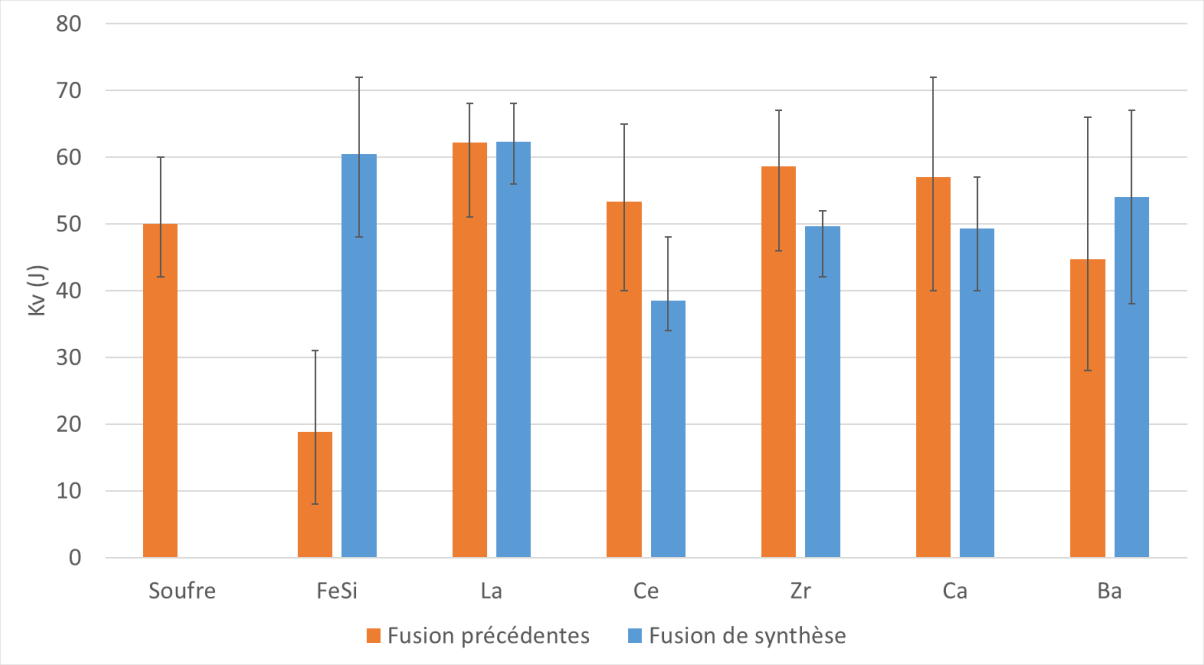



**Figure V-30 : Essais de résistance aux chocs de la fusion de synthèse en comparaison des fusions précédentes**

Les essais de synthèse permettent d'établir que :

- Les essais inoculés au FeSi peuvent donner des résiliences similaires aux autres essais inoculés.
- Les résultats des essais précédents sont confirmés sauf pour les essais inoculés au cérium.
- Globalement, l'inoculation permet une légère amélioration de la résilience
- Le lanthane semble être l'inoculant donnant les résultats les plus répétables, les moins dispersés mais surtout les plus prometteurs avec le gain de résilience le plus important.

Les teneurs en soufre ont volontairement été accentuées pour mettre en évidence l'effet potentiel des différents inoculants. Malgré cette « pollution au soufre », les valeurs de résilience obtenues en laboratoire sont globalement élevées puisque du même ordre de grandeur que ceux obtenus industriellement avec une teneur en soufre 3 fois plus faible [19]. Dans le cas d'une utilisation d'un AOD, certaines nuances d'acier faiblement allié ont le même ordre de grandeur de résistance aux chocs, comme le montre la première nuance du Tableau II-1. La résistance aux chocs dans ce cas–là est de 86 joules.

De plus, la littérature montre qu'avec un traitement thermique adapté, la résistance aux chocs pourrait être plus élevée avec une inoculation aux terres rares (Ce et La) [87].

## V.4 Observation des faciès de rupture

Les dispersions des essais de résistance aux chocs ont conduit à l'observation de faciès de rupture des éprouvettes de résilience afin de pouvoir en expliquer la cause. Pour cela, les faciès des éprouvettes traitées par chacun des inoculants ont été analysées. Les faciès montrent principalement des ruptures ductiles dont les profils typiques sont montrés sur la Figure V-31 et la Figure V-32. Tous les faciès de rupture ne seront pas présentés dans ce paragraphe mais seulement ceux montrant les caractéristiques particulières de chacun.

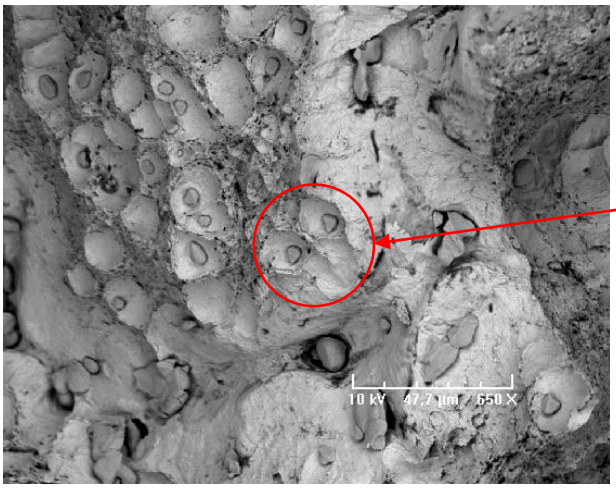


**Figure V-31 : Facies de rupture, essai de synthèse au FeSi (Si7-7), grossissement x650**

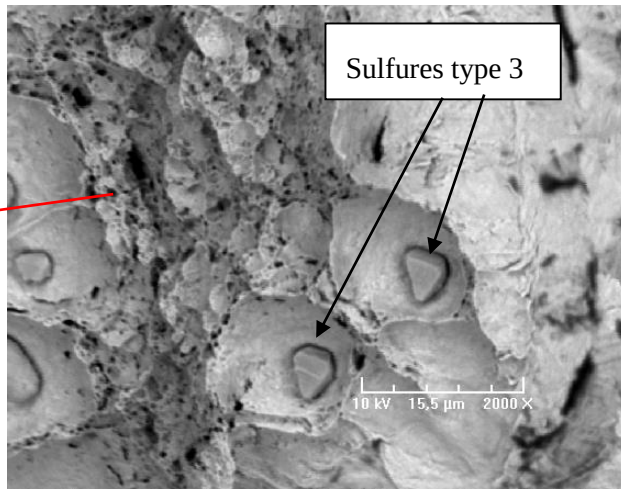



**Figure V-32 : Facies de rupture, essai de synthèse au FeSi (Si7-7), grossissement x2000**

Dans la plupart des cas, il est possible d'observer des ruptures ductiles à cupules. La présence de manganèse (principalement de type III) au centre des cupules prouvent leur implication dans le phénomène de solidification de l'acier en servant de sites de germination.

### V.4.1 Faciès de rupture des essais au FeSi

Les valeurs de la première campagne d'inoculation au ferrosilicium étant particulièrement basses par rapport aux autres résultats il a été décidé d'analyser les faciès pour déterminer la cause de cet écart important de résistance aux chocs. Les faciès de rupture sont présentés sur la Figure V-33 et la Figure V-34.



**Figure V-33 : Facies de rupture, premiers essais au FeSi (Si1), grossissement x650**

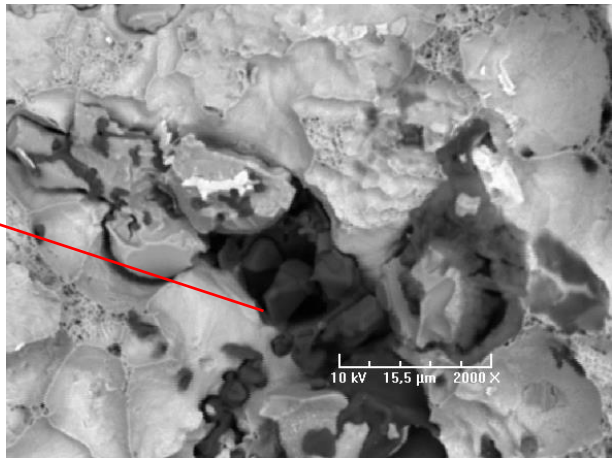


**Figure V-34 : Facies de rupture, premiers essais au FeSi (Si1), grossissement x2000**

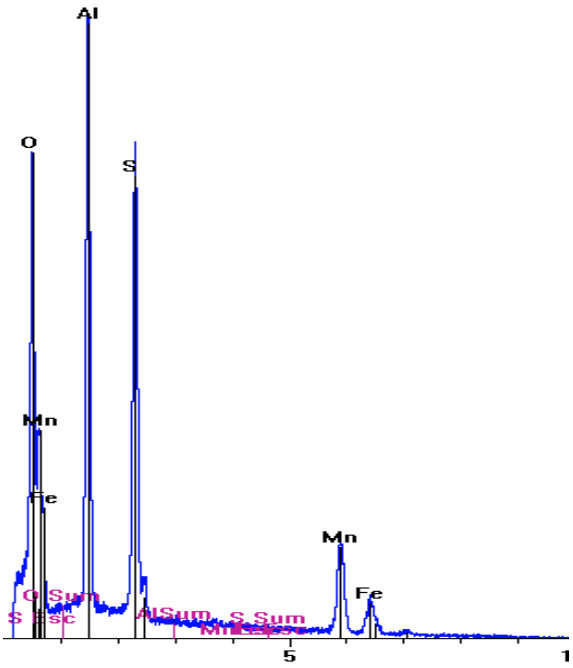



**Figure V-35 : Spectre de la pollution (tache noire) de l'acier inoculé au FeSi**

Il s'agit d'une rupture fragile avec une pollution d'oxyde (tache noire) donc la composition est confirmée sur la Figure V-35, par les résultats de l'analyse EDS. Cette présence d'oxydes conduisant à la fragilisation pourrait expliquer les faibles valeurs de résilience obtenues lors des premiers essais. Cette hypothèse a été confirmée avec l'essai de synthèse. En effet, lors de cet essai, cette pollution d'oxydes n'a pas été observée. Cela conduit à deux conséquences principales et corrélées : un faciès de rupture ductile conforme à la Figure V-31 et la Figure V-32 et donc des valeurs de résistances aux chocs cohérentes avec les autres essais.

## V.4.2 Faciès de rupture des essais au cérium/lanthane

Les faciès de rupture typiques des essais au cérium sont présentés sur la Figure V-36 et la Figure V-37. La rupture est ductile et présente des cupules. Beaucoup de sulfures de type II sont présents et peuvent fragiliser l'acier.

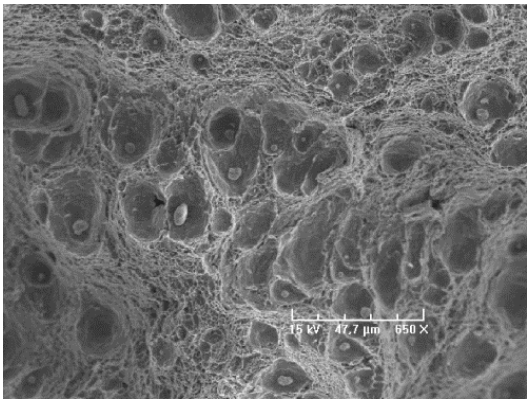



**Figure V-36 : Faciès de rupture, premiers essais au cérium (Ce7-3), grossissement x650**

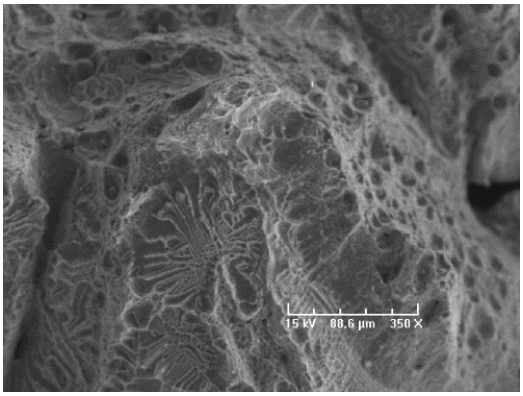



**Figure V-37 : Faciès de rupture, premiers essais au cérium (Ce7-3), grossissement x350**

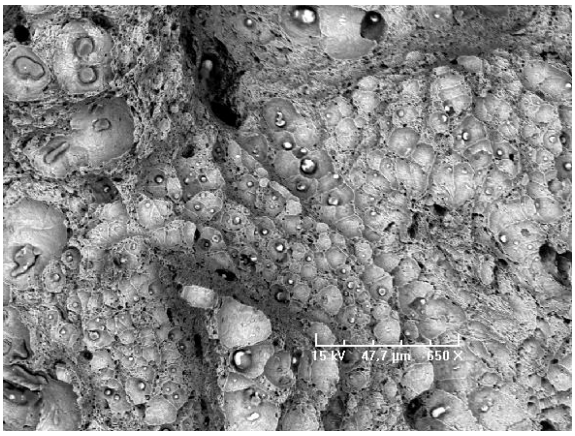



**Figure V-38 : Faciès de rupture, essais de synthèse au lanthane, grossissement x650**

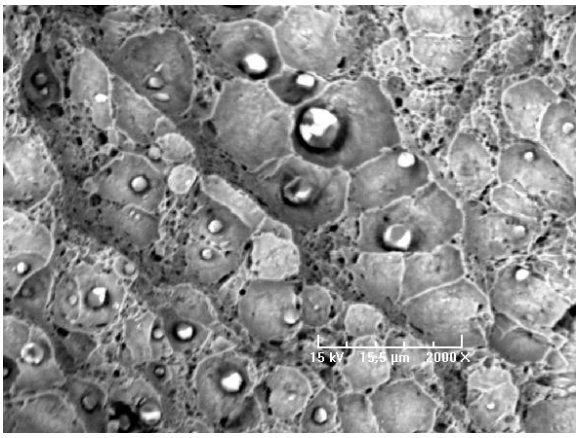



**Figure V-39 : Faciès de rupture, essais de synthèse au lanthane, grossissement x2000**

Les essais au lanthane sont présentés sur la Figure V-38 et la Figure V-39. La rupture est ductile avec présence de cupules. A l'intérieur des cupules se trouvent des inclusions complexes de sulfures et de lanthane. Ces inclusions sont globulaires, il n'y a pas de chapelet d'inclusion ou d'inclusion allongée.

Tout comme le cérium, ces essais présentent quelque fois une rupture ductile autour des sulfures de type II (Figure V-40 et Figure V-41), ce qui pourrait fragiliser l'acier. Cependant cette fragilisation n'a pas été relevée par les essais mécaniques.

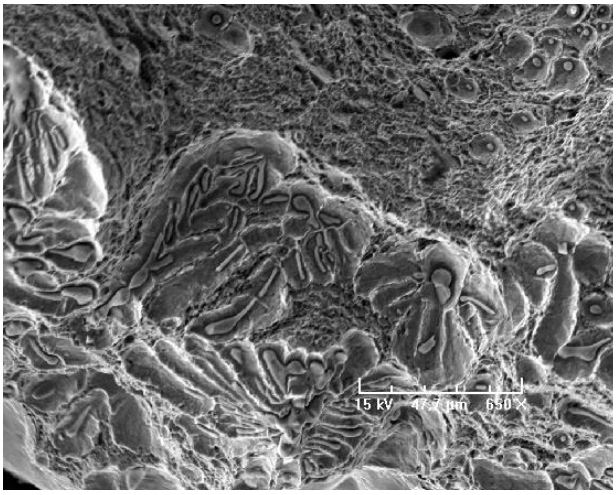



**Figure V-40 : Faciès de rupture, premiers essais au lanthane, grossissement x650**

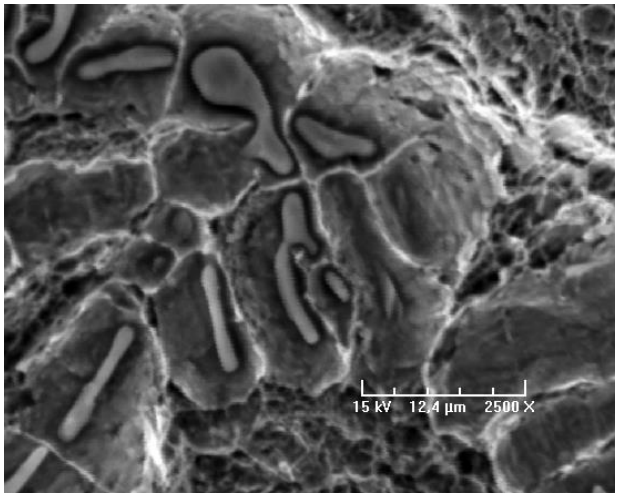



**Figure V-41 : Faciès de rupture, premiers essais au lanthane, grossissement x2500**

Les ruptures sont ductiles. La présence de sulfures de type II pourrait expliquer la baisse de la résistance aux chocs dans le cas du cérium pour les essais de synthèse. Même si le principe de l'inoculation permet en théorie de ne pas changer le type d'alliage, le fait d'ajouter du soufre, du ferrosilicium ou d'autres éléments peut entrainer un changement dans la germination et donc modifier le type d'inclusions présentes [12]. Une des hypothèses serait que les terres rares pourraient favoriser un type d'inclusions. Les sulfures de type II sont présents en grand nombre sur les essais de synthèse ce qui pourrait expliquer la fragilité plus importante lors de cet essai. La température de coulée de la fusion de synthèse a été plus basse que pour les autres coulées (environ 50°C). L'effet de globularisation des inclusions par inoculation aux terres rares, entrevus au chapitre II semble être réduit. L'abaissement de la température de coulée pourrait avoir un impact sur l'efficacité de l'inoculation, notamment en influençant l'homogénéisation et la dissolution des

produits d'inoculation lors de la coulée. L'effet de la température sur l'efficacité du traitement d'inoculation a déjà été mis en évidence notamment dans le cas des fontes.

## V.4.3 Faciès particulier : le cas de l'acier inoculé au baryum

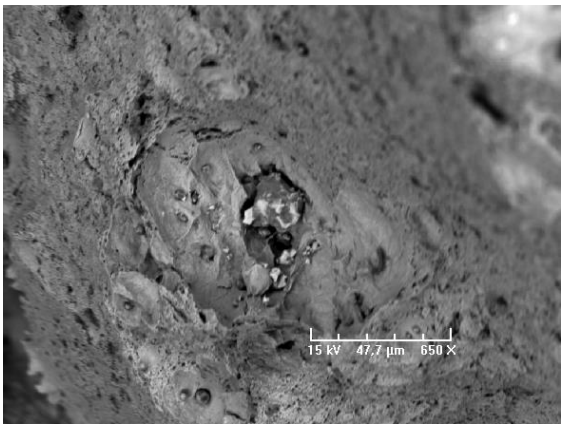



**Figure V-42 : Faciès de rupture, inclusion de baryum, grossissement x650**

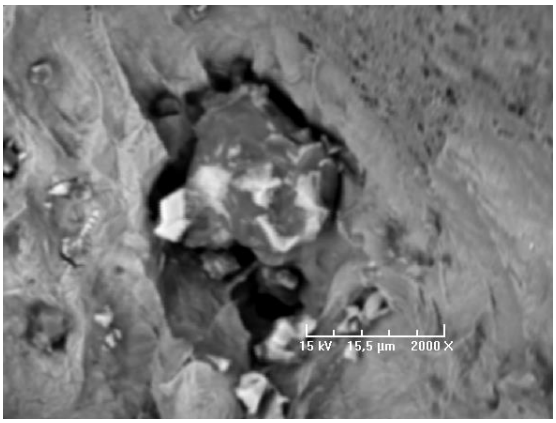



**Figure V-43 : Faciès de rupture, inclusion de baryum, grossissement x2000**

Les essais de synthèse présentent des inclusions de baryum qui n'étaient pas observables dans les premiers essais et n'ont pas été détectés au comptage inclusionnaire. Le baryum s'associe avec les sulfures, ils forment ainsi des inclusions plus complexes comme montré sur la Figure V-42 et la Figure V-43.

## V.4.4 Faciès particulier : le cas de l'acier inoculé au zirconium

La rupture des aciers inoculés au FeZr est ductile. Les inclusions d'oxysulfures de zirconium sont visibles dans les cupules et servent de centre de germination. La Figure V-44 et la Figure V-45 montrent ce faciès. Les points blancs sont des inclusions de zirconium. Elles sont présentes sous forme d'amas pouvant conduire à une fragilisation de l'acier, comme dans le cas de l'essai de synthèse.

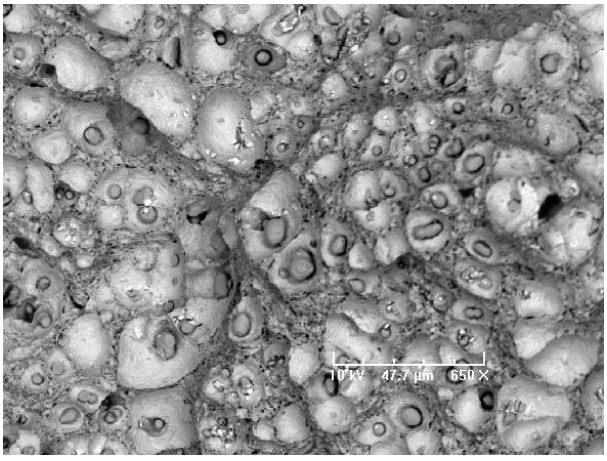



**Figure V-44 : Faciès de rupture des essais au zirconium grossissement x650**

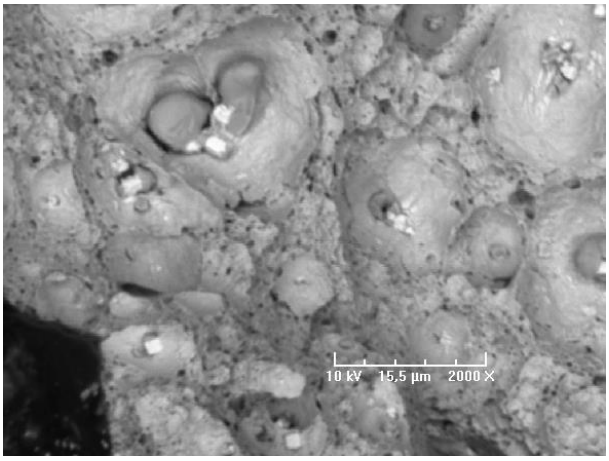



**Figure V-45 : Faciès de rupture des essais au zirconium grossissement x2000**

# VI. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude avait pour but de déterminer si l'inoculation d'un acier moulé faiblement allié pouvait impacter favorablement sa population inclusionnaire ainsi que ses propriétés mécaniques. Le processus d'inoculation devrait permettre la mise en place de techniques moins couteuses afin d'augmenter la résistance aux chocs de l'acier.

Les différentes techniques d'inoculation ont été étudiées. La méthode choisie pour cette étude est l'introduction en jet de coulée. Cette méthode est la plus efficace car elle permet l'introduction de l'inoculant le plus tard possible tout en étant diffusé dans tout l'acier. Cette méthode est recommandée que ce soit à l'échelle laboratoire ou à l'échelle industrielle. Si pour des raisons pratiques cette méthode n'est pas applicable, l'inoculation en poche est conseillée comme par exemple avec le fil fourré.

Les différents types d'inoculants testés ont été définis par les indications trouvées dans la littérature. Les éléments retenus sont le cérium, le lanthane, le zirconium, le calcium et le baryum. Ils sont comparés à une inoculation au ferrosilicium simple car c'est la base de tous les inoculants. Ils ont été testés à différentes teneurs et les lingots résultants ont subi plusieurs analyses. Ces dernières portaient sur la population inclusionnaire, la microstructure et la résistance aux chocs de l'acier. La valeur intermédiaire a été retenue soit 0,07% de l'élément actif en teneur visée, mais il faudrait probablement plus d'essais pour pouvoir affiner le choix de cette quantité.

L'observation de la population inclusionnaire a permis de voir les effets de l'inoculation. En plus des oxydes d'aluminium et des sulfures de manganèse, l'inoculation fait apparaître des inclusions complexes principalement composées de sulfure de l'élément actif de l'inoculant. Dans le cas des terres rares ces inclusions sont globulaires et relativement bien réparties. Dans les cas du zirconium et du calcium ces inclusions sont regroupées en amas pouvant être nocifs pour l'acier. Dans le cas du baryum, il n'y a pas d'inclusions complexes observables en microscopie. La quantité des inclusions en général diminue avec une inoculation aux terres rares. Dans le cas du zirconium, celui-ci a tendance à s'associer à l'oxygène plutôt qu'avec les sulfures. C'est pourquoi il y a très peu d'aluminates dans les essais inoculés au zirconium. Il joue un rôle de désoxydant avant celui de l'inoculant. Il peut néanmoins diminuer le nombre de sulfures. Les effets du baryum ne sont pas concluants sur les sulfures mais il diminue le nombre d'oxydes. Concernant le nombre et la répartition des inclusions, le cérium et le lanthane semblent les plus intéressants.

En revanche, la taille des inclusions n'est pas influencée quel que soit la nature de l'inoculant.

L'observation de la microstructure montre que la taille des grains est influencée par l'inoculation. La taille des grains est réduite par l'ajout de terres rares (lanthane et cérium). La variation de la taille des grains est moins évidente pour les autres inoculants.

Le but de cette étude était d'augmenter la résistance aux chocs de l'acier. Tous les cas ne sont pas répétables, bien que les valeurs soient élevées pour un acier enrichi en soufre. Le lanthane est stable dans la plupart des analyses et montre une résistance élevée aux chocs. Le cérium n'est pas répétable dans toutes les analyses mais ses résultats tendent à montrer que le cérium peut montrer de bonnes résistances aux chocs. Le zirconium présente des inclusions en amas ce qui fragilise l'acier. Cependant le zirconium peut présenter des résistances aux chocs élevées. Le calcium et le baryum présentent des résultats identiques. Bien que l'inoculation au ferrosilicium puisse présenter une résistance aux chocs élevée, il est quand même nécessaire d'y ajouter un autre élément afin d'éviter les cas où l'acier serait trop fragile.

Concernant les faciès de rupture, il est clairement observable que les inclusions sont des sites de germination, la rupture se faisant le long de ces inclusions. Toutes les ruptures sont ductiles sauf dans les premiers essais au ferrosilicium. L'inoculation au ferrosilicium seul présente donc un risque de fragilisation de l'acier.

Afin de confirmer les tendances qui se dessinent au travers de cette étude, il sera intéressant de mener quelques essais complémentaires.

Une inoculation au fil fourré conformément aux méthodes éprouvées industriellement permettrait probablement d'obtenir des rendements en inoculants plus constants et conduirait certainement à des résultats moins dispersés.

Une fusion avec un four de plus grosse capacité permettrait de réaliser des lingots plus gros, permettant ainsi d'obtenir un nombre conséquent d'éprouvettes de résilience. La taille actuelle ne permet d'usiner que six éprouvettes ce qui est un nombre faible pour définir une valeur de résilience avec précision.

Enfin rappelons que la teneur en soufre de toutes les fusions à volontairement été exagérée afin de mettre en évidence l'effet potentiel de chacun des inoculants testés. Avec ces teneurs hautes en soufre les valeurs de résilience obtenues sont au moins aussi bonnes (sinon plus dans certains cas) que les valeurs actuelles obtenues industriellement, il conviendrait maintenant de tester les meilleurs résultats avec une teneur en soufre conventionnelle.

# VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] H. Nakae, “Influence of inoculation on solidification in cast iron,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 7–11, 2008.

[2] P. Ferro, A. Fabrizi, R. Cervo, and C. Carollo, “Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 213, no. 9, pp. 1601–1608, 2013.

[3] A. Vaucheret, “Etude du vieillissement des fontes à graphite lamellaire en vue de l’amélioration de leur usinabilité,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2012.

[4] A. G. Kuliev, M. V. Voloshchenko, S. R. Mamedov, and S. M. Aliev, “Complex inoculation of steels for production of casing castings for equipment to seal aperture openings Journal,” *Chem. Pet. Eng.*, vol. 13, no. 9, pp. 30–32, 1978.

[5] O. S. Komarov, V. I. Volosatikov, and I. B. Provorova, “Complex inoculation of steel,” *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 55, no. 3–4, pp. 163–166, 2013.

[6] T. V Denisova, M. A. Vyboishchik, T. V Tetyueva, and A. V Ioffe, “Changes in the structure and properties of low-carbon low -alloy pipe steels upon inoculation with REM,” *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 54, no. 9–10, pp. 530–534, 2013.

[7] G. Lesoult, “Solidification - Cristallisation et microstructures,” *Tech. l’Ingenieur*, vol. 33, no. 0, 1986.

[8] D. M. Stefanescu, “Length-Scale in Solidification Analysis.,” in *Science and Engineering of Casting Solidification*, Springer, Boston, MA, 2002.

[9] D. M. Stefanescu and R. Ruxanda, “Solidification Structure of Steel and Cast Iron,” *ASM Handb. Metallogr. Microstruct. vol.9*, pp. 97–106, 2004.

[10] FOSECO, “Solidification Des Pieces En Fonte L ’ Influence De L ’ Inoculation,” no. Inoculin 540.

[11] A. Sauveur, *The Metallography of Iron and Steel*. 1912.

[12] A. Pokorny and J. Pokorny, “Inclusions non métalliques dans l’acier,” *Tech. l’Ingenieur*, vol. 33, no. M220, pp. 1–43, 1998.

[13] J.-M. Masson, “Élaboration de l’acier moulé - Analyse des processus métallurgiques,” *Tech. l’Ingenieur*, no. M3624, 2007.

[14] M. Pr, “Aciers à outils Élaboration et transformation,” *Tech. l’Ingenieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–10, 1980.

[15] A. Rist, M.-F. Ancey-Moret, C. Gatellier, and P.-V. Riboud, *Équilibres Thermodynamiques En Sidérurgie*, vol. 33, no. 0. 1974.

[16] E. Hofmann and W. Siefer, “Kennzeichnung signifikanter Kriterien der Sekundärmetallurgie und ihre Ubertragung auf den primärmetallurgischen Bereich mit dem Ziel einer wirtschaftlichen Herstellung von Stahlguss sehr hohen Reinheitsgrades im Freiluftofen,” *Giessereiforschung*, vol. 45, no. 2 & 3, pp. 44-50 et 82-91, 1993.

[17] B. Koch, H. Kühn, W. Ries, and R. Schmidt, *Stahl und Eisen 106 No 19*. 1986.

[18] P. Cunat, “Affinage des aciers inoxydables,” *Tech. l’Ingenieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–7, 1980.

[19] J.-P. Aymard, D. Grangeat, M.-T. Leger, and J.-M. Depoix, “Qualité comparée d’aciers moulés élaborés au convertisseur AOD et par d’autres procédés,” *Fonderie et fondeurs d’aujourd’hui*, vol. 88, pp. 24–33, 1989.

[20] E. Wagner, M. Klamendra, and M. Sinha, *Casting Plant and Technology 1 No 4*. 1985.

[21] L. Zhang and G. St, “State of the Art in the Control of Inclusions during Steel Ingot Casting,” *Mater. Metall. Trans.*, vol. 37, 2006.

[22] J. Le Coze and J. Saleil, “La propreté des aciers : une longue conquête scientifique et technologique de la sidérurgie,” *Matériaux Tech.*, vol. 103, no. 5, p. 508, 2015.

[23] Y. Ito, N. Masumitsu, and K. Matsubara, “Formation of Manganese Sulfide in Steel,” *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, vol. 21, no. 7, pp. 477–484, 1981.

[24] R. Tuttle, “UNDERSTANDING THE MECHANISM OF GRAIN REFINEMENT IN PLAIN CARBON STEELS,” *Int. J. Met.*, vol. 7, no. 4, pp. 7–16, 2013.

[25] H. L. Liu, C. J. Liu, and M. F. Jiang, “Effect of rare earths on impact toughness of a low-carbon steel,” *Mater. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 306–312, 2012.

[26] L. Chen, X. Ma, L. Wang, and X. Ye, “Effect of rare earth element yttrium addition on microstructures and properties of a 21Cr-11Ni austenitic heat-resistant stainless steel,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 4, pp. 2206–2212, 2011.

[27] F. Pan *et al.*, “Effects of Rare Earth Metals on Steel Microstructures,” *Materials (Basel).*, vol. 9, no. 6, p. 417, 2016.

[28] H. L. Liu, C. J. Liu, and M. F. Jiang, “Effects of Rare Earths on the Austenite Recrystallization Behavior in X80 Pipeline Steel,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 129–131, pp. 542–546, 2010.

[29] S. K. Paul, A. K. Chakrabarty, and S. Basu, “Effect of rare earth additions on the inclusions and properties of a Ca-Al deoxidized steel,” *Metall. Trans. B*, vol. 13, no. 2, pp. 185–192, 1982.

[30] P. E. Waudby, “Rare earth additions to steel,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 23, no. 1, pp. 74–98, 1978.

[31] W. G. Wilson and A. McLean, *Desulfurization of iron and steel and sulfide shape control*. 1980.

[32] Sébastien Bourdreux, “Lecture et utilisation des diagrammes d’Ellingham Application à la pyrométallurgie,” Université Blaise pascal - Clermont-Ferrand, 2003.

[33] L. Chunlong, W. Yunsheng, C. Jianjun, L. Chengjun, and M. Jiang, “Effects of rare earth on structure and mechanical properties of clean BNbRE steel,” *J. rare earths*, vol. 23, no. 4, p. 470, 2005.

[34] AFNOR, “Méthode de détermination de la teneur en inclusions non métalliques des aciers corroyés NF A04-105,” 1986.

[35] AFNOR, “Contrôle par magnétoscopie, NF EN 1369,” p. 23.

[36] AFNOR, “Produits sidérurgiques - Méthode macrographique de mise en évidence et description de l’hétérogénéité chimique du fil machine en acier effervescent,” *NF A04-112*, 1980.

[37] J. Maka, “Evaluation de la propreté inclusionnaire par ultrasons,” *Comm. des communautés Eur.*, pp. 1–46, 2005.

[38] M.-L. Zani-Demange, “Contrôle non destructif: la tomographie fait un pas vers la mesure,” *Mesures*, no. 802, pp. 30–34, 2008.

[39] A. Rémy, “Élaboration des fontes,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2015.

[40] Elkem, “Cast Iron Inoculation.”

[41] P.-M. Cabanne and M. Gagné, “Sorelmetal: inoculer une fonte GS : pourquoi? comment?,” *RIO TINTO IRON Titan.*, no. 115, 2010.

[42] CTIF, “Inoculation & traitement de la fonte liquide -,” *CYCLATEF*, pp. 1–9, 2002.

[43] V. A. Golubtsov, L. G. Shub, A. A. Deryabin, and R. G. Usmanov, “Treating steel outside the furnace more efficiently,” *Metallurgist*, vol. 50, no. 11–12, pp. 634–637, 2006.

[44] G. L. Gurskii *et al.*, “Combined effect of alloying and inoculation on the properties of rail steel,” *Metallurgist*, no. 2, pp. 20–22, 1979.

[45] C. J. Liu, Y. H. Huang, and M. F. Jiang, “Effects and Mechanisms of RE on Impact Toughness and Fracture Toughness of Clean Heavy Rail Steel,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 18, no. 3, pp. 52–58, 2011.

[46] A. . Fallis, “Improving the quality of rail steel,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.

[47] T. V Tetyueva, A. V Ioffe, M. A. Vyboishchik, S. A. Knyaz, E. A. Trifonova, and A. O. Zyryanov, "Effect of inoculation, microalloying and heat treatment on corrosion resistance and mechanical properties of steel 15Kh5M," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 54, pp. 504–511, 2013.

[48] V. G. Milyuts *et al.*, "Effect of complex inoculation of a high-strength shipbuilding steel on the composition and morphology of nonmetallic inclusions," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 5, no. 6, pp. 554–561, 2014.

[49] M. Dupeux, "Fer et alliages ferreux," in *Aide Mémoire - Science des Matériaux*, 3rd ed., DUNOD, 2005, pp. 202–203.

[50] B. M. Drapkin, G. M. Kimstach, D. A. Urtaev, and I. G. Kimstach, "A study of the graphitization process in the annealing of inoculated hypereutectoid steel," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 44, no. 3–4, pp. 108–110, 2002.

[51] A. S. Chaus, "Microstructural and properties evaluation of M2 high speed steel after inoculating addition of powder W and WC," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 9, pp. 1105–1115, 2014.

[52] Z. Xipeng *et al.*, "Effect of ferrovanadium inoculation on microstructure and properties of high speed steel," *China Foundry*, vol. 5, no. 2, pp. 95–98, 2008.

[53] C. Shi, G. Cheng, Z. Li, and P. Zhao, "Solidification Structure Refining of 430 Ferrite Stainless Steel With TiN Nucleation," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 15, no. 3, pp. 57–60, 2008.

[54] C. Van Der Eijk, J. Walmsley, O. S. Klevan, and O. Grong, "Grain refinement of fully austenitic stainless steels using a Fe-Cr-Si-Ce master alloy," in *59th Electric Furnace and 19th Process Technology Conferences*, 2001.

[55] Moscow Power Engineering Institute, N. S. Ereshchanovskii, and I. E. Zabludovskii, "Effect of inoculants on the crystallization and sulfur distribution in cast austenitic steel," *Metalloved. i Termich. Obrab. Met.*, no. 4542, pp. 33–37, 1959.

[56] V. A. Golubtsov, "Trial addition of inoculants to the steel stream during bottom-pouring," *Metallurgist*, vol. 47, no. 9–10, pp. 357–360, 2003.

[57] C. technique des industries de la fonderie CTIF, *Masselottage en moulage sable*. 1994.

[58] G. BELLANGER, "Remplissage des pièces moulées en sable. Notions fondamentales," *Tech. l'ingénieur*, vol. m3566, 2006.

[59] CTIF, "Le remplissage des empreintes de moules en sable," *Ed. Tech. des Ind. la fonderie*, 1984.

[60] P. H. Lindon, "The deoxidation of steel with simple and complex deoxidisers," The University of Aston in Birmingham, 1967.

[61] R. Meilland, "Spectrométrie d ' émission optique à source étincelle Spectrométrie d ' émission optique à source étincelle ( partie 1 )," *Tech. l'Ingenieur*, no. P2755 V2, 2005.

[62] R. Meilland, "Spectrométrie d ' émission optique à source étincelle Spectrométrie d ' émission optique à source étincelle ( partie 2 )," *Tech. l'Ingenieur*, no. P2756 V1, 2005.

[63] N. H. Bings, J. O. Orlandini Von Niessen, and J. N. Schaper, "Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry - Critical review," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 100, pp. 14–37, 2014.

[64] I. R. Maes, "Celox ® for on-line process control in modern steelmaking The masters when it comes to control techniques," *HERAEUS Electro-nite Broch.*, pp. 1–44.

[65] G. Zhang and K. Chou, "Deoxidation of Molten Steel by Aluminum," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 22, no. 10, pp. 905–908, 2015.

[66] ETIF, "Méthode micrographique de détermination de la teneur en inclusions non métalliques des aciers moulés," *NF EN 10247*, 2007.

[67] J. C. Yarwood, M. C. Flemings, and J. F. Elliott, "Inclusion formation in the Fe-O-S system," *Metall. Trans.*, vol. 2, no. 9, pp. 2573–2582, 1971.

[68] M.-T. LEGER and J.-P. AYMARD, *Manuel des aciers moulés*. 1996.

[69] E. Hénault, “Method of Automatic Characterization of Inclusion Population by a SEM-FEG / EDS / Image,” *JEOL News*, vol. 41, no. 1, pp. 1–3, 2006.

[70] O. Castéra, “La loi normale,” *Univ. paris ouest*, pp. 1–43, 2012.

[71] S. S. Shapiro and M. B. Wilk, “An analysis of variance test for normality (complete samples),” *Boimetrika*, vol. 52, no. 3/4, pp. 591–611, 1965.

[72] ASTM E112-10, “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size,” *ASTM Int. West Conshohocken, PA*, 2010.

[73] J. Lan, J. He, W. Ding, Q. Wang, and Y. Zhu, “Effect of Rare Earth Metals on the Microstructure and Impact Toughness of a Cast 0 . 4C – 5Cr – 1 . 2Mo – 1 . 0V Steel,” vol. 40, no. 12, pp. 1275–1282, 2000.

[74] Y. Li, Z. Jiang, and Y. Liu, “Strengthening mechanism of steels treated by barium-bearing alloys,” *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, vol. 15, no. 3, pp. 220–226, 2008.

[75] Elkem, “Technical Information 4 Inoculation Practices,” no. 911, pp. 4–5, 1997.

[76] V. Tvergaarrd and A. Needleman, “An analysis of the temperature and rate dependence of Charpy V-notch energies for a high nitrogen steel,” *Int. J. Fract.*, vol. 37, pp. 197–215, 1988.

[77] D. A. Witmer and R. M. Willison, “Effect of Nitrogen on the Mechanical Properties of Drawing-Quality Aluminum-Killed Sheet Steel,” no. April, 1970.

[78] K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida, and T. Nishizawa, “The Control of the Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification,” *ISIJ Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 402–408, 1995.

[79] W. M. Garrison and J. L. Maloney, “Lanthanum additions and the toughness of ultra-high strength steels and the determination of appropriate lanthanum additions,” vol. 403, pp. 299–310, 2005.

[80] K. S. Prosvirin, V. V. Shevelev, I. N. Zigalo, V. S. Orgiyan, N. V. Levoshich, and Y. A. Pavlenko, “Improving the quality of rail steel,” *Metallurgist*, vol. 23, no. 5, pp. 324–325, 1979.

[81] E. Dahle, “Grain refinement of high alloyed steel with cerium addition,” Norwegian University of Science and Technology, 2011.

[82] C. Van der Eijk, F. Haakonsen, S. K. Ole, and G. Øystein, “Development of Grain Refiner Alloys for Steels,” *AISTech 2011 Proc.*, vol. 2, pp. 559–566, 2011.

[83] O. Grong, L. Kolbeinsen, C. van der Eijk, and G. Tranell, “Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys,” *Isij Int.*, vol. 46, no. 6, pp. 824–831, 2006.

[84] O. Grong and O. S. Klevan, “Method for grain refining of steel, grain refining alloy for steel and method for producing grain refining alloy,” US 7,226,493 B2, 2007.

[85] R. Tuttle, “Effect of rare earth additions on grain refinement of plain carbon steels,” *Int. J. Met.*, vol. 5, no. 17 2, 2012.

[86] AFNOR, “Matériaux métalliques - Essai de flexion par choc sur éprouvette Charpy - Partie 1 : méthode d’essaiNo Title,” *NF EN ISO 148-1*, 2017.

[87] J. Kasińska, “Influence of rare earth metals on microstructure and inclusions morphology G20Mn5 cast steel,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 37–42, 2018.

0 :

**Etude et optimisation de la solidification d'aciers faiblement alliés lors du process de fonderie par inoculation**

**Résumé** :

L'objectif de ce travail consiste à améliorer les propriétés mécaniques, en particulier la résilience, d'un acier faiblement allié à bas carbone (0,2%) sans mise en œuvre d'infrastructures onéreuses. Pour cela, un processus d'inoculation, déjà appliqué à certaines nuances de fontes, est transposé à notre nuance d'acier. Il consiste à ajouter des éléments en très faibles quantités dans l'acier liquide pour en modifier le processus de solidification donc la microstructure et par conséquent les propriétés de l'acier (dont la résilience).

L'ajout d'éléments en très faibles quantités ne modifie pas la nuance d'acier. Ces éléments (sous forme de poudre et en général de la famille des terres rares) doivent être ajoutés en fin de fusion du métal. Les effets de ces éléments se verront sur la microstructure notamment au niveau des inclusions et de la taille des grains. Le « bon candidat » est un élément qui conduira à une répartition homogène d'inclusions de petites tailles et de forme sphérique.

Les processus de fonderie ont été adaptés au laboratoire. Un four 150 kg était à disposition et il a fallu mettre en place le système d'inoculation. Les analyses réalisées sont la composition chimique, le comptage inclusionnaire, la taille des grains et des mesures de résilience.

Pour tous les produits testés, il a été montré que l'inoculation diminue le nombre d'inclusions. Elle n'a que peu d'effet sur la taille des inclusions et celles-ci deviennent plus complexes en contenant plusieurs éléments chimiques. La taille des grains est aussi diminuée dans la plupart. La résistance aux chocs n'est pas augmentée de façon flagrante et des études plus poussées sont nécessaires.

**Mots clés :** acier faiblement allié, inoculation, propreté inclusionnaire

**Study and optimization of the solidification of low alloyed steels during the foundry process by inoculation**

**Abstract :**

The objective of this work is to improve the mechanical properties, in particular the impact toughness, of low carbon low alloy steel (0.2%) without the implementation of expensive infrastructures. For this, an inoculation process, already applied to certain grades of cast iron, is transposed to our steel grade. It consists of adding elements in very small quantities in the liquid steel to modify the solidification process and therefore the microstructure and consequently the properties of steel.

The addition of elements in very small quantities does not modify the grade of steel. These elements (in the form of powder and in general of the rare earth family) must be added at the end of the melting of the metal. The effects of these elements will be seen on the microstructure, particularly in terms of inclusions and grain size. The "good choice" is an element that will lead to a homogeneous distribution of inclusions of small sizes and spherical shape.

The foundry processes were adapted to the laboratory. A 150 kg furnace was available and it was necessary to set up the inoculation system. The analyses performed are chemical composition, inclusion count, grain size and resilience measurements.

For all products tested, it has been shown that inoculation decreases the number of inclusions. It has little effect on the size of the inclusions and they become more complex by containing several chemical elements. The grain size is also decreased in most of the case. The impact resistance is not blatantly increased and further investigations are needed.

**Keywords** : low alloy steel, inoculation, inclusion cleanliness



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY