

Lire  
le début  
de la thèse

## Annexe 1. Compositions chimiques complètes des échantillons étudiés

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
<i>Echantillons moulés en sable</i>																			
<i>KB_Ref</i>	3,85	0,014	1,91	<b>0,025</b>	-	-	0,031	<b>0,012</b>	0,198	0,035	0,061	0,052	0,032	0,008	0,007	-	0,0006	-	-
<i>KB_Al_1</i>	3,85	0,014	1,94	<b>0,024</b>	-	-	0,029	<b>0,112</b>	0,194	0,035	0,060	0,052	0,031	0,008	0,004	-	-	-	-
<i>KB_Al_2</i>	3,85	0,014	2,09	<b>0,024</b>	-	-	0,027	<b>0,221</b>	0,194	0,035	0,059	0,053	0,032	0,007	0,003	-	-	-	-
<i>Echantillons centrifugés inoculés</i>																			
<i>Centrif_Ref</i>	3,85	0,014	1,92	<b>0,010</b>	-	-	0,035	<b>0,006</b>	0,154	0,028	0,059	0,053	0,029	0,006	0,006	-	-	-	-
<i>Centrif_Al_1</i>	3,85	0,014	1,95	<b>0,012</b>	-	-	0,035	<b>0,101</b>	0,154	0,029	0,059	0,054	0,029	0,006	0,004	-	-	-	-
<i>Centrif_Al_2</i>	3,85	0,014	2,00	<b>0,010</b>	-	-	0,035	<b>0,201</b>	0,157	0,029	0,059	0,054	0,029	0,006	0,003	-	-	-	-
<i>S_Mg_1</i>	3,85	0,014	1,94	<b>0,008</b>	-	-	0,015	0,004	0,167	0,034	0,063	0,056	0,033	0,008	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_2</i>	3,85	0,014	2,28	<b>0,006</b>	-	-	0,015	0,004	0,172	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_3</i>	3,85	0,014	2,20	<b>0,010</b>	-	-	0,015	0,004	0,174	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,008	-	-	-	-
<i>S_Mg_4</i>	3,85	0,014	2,22	<b>0,013</b>	-	-	0,015	0,005	0,174	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_5</i>	3,85	0,014	2,17	<b>0,016</b>	-	-	0,015	0,006	0,174	0,033	0,063	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_6</i>	3,85	0,014	2,14	<b>0,017</b>	-	-	0,015	0,008	0,172	0,033	0,063	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_7</i>	3,85	0,014	2,18	<b>0,018</b>	-	-	0,015	0,007	0,175	0,033	0,064	0,055	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_8</i>	3,85	0,014	2,10	<b>0,019</b>	-	-	0,015	0,008	0,172	0,034	0,063	0,056	0,032	0,008	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_9</i>	3,81	0,003	2,01	<b>0,004</b>	-	-	0,008	0,002	0,115	0,023	0,064	0,024	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
<i>S_Mg_10</i>	3,81	0,003	2,04	<b>0,006</b>	-	-	0,008	0,003	0,114	0,023	0,063	0,024	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
<i>S_Mg_11</i>	3,81	0,003	2,11	<b>0,016</b>	-	-	0,008	0,006	0,113	0,023	0,061	0,024	0,022	0,004	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_12</i>	3,81	0,003	2,61	<b>0,010</b>	-	-	0,010	0,003	0,127	0,025	0,072	0,025	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
<i>S_Mg_13</i>	3,81	0,003	2,30	<b>0,013</b>	-	-	0,010	0,006	0,119	0,023	0,063	0,026	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_14</i>	3,81	0,003	2,30	<b>0,014</b>	-	-	0,010	0,008	0,120	0,022	0,064	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_15</i>	3,81	0,003	2,41	<b>0,017</b>	-	-	0,010	0,007	0,119	0,022	0,063	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
<i>S_Mg_16</i>	3,81	0,003	2,53	<b>0,017</b>	-	-	0,010	0,007	0,127	0,024	0,071	0,025	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-

\* : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.

\*\* : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP

Annexe 1. Compositions chimiques complètes des échantillons étudiés

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
S_Mg_17	3,81	0,003	2,23	<b>0,023</b>	-	-	0,010	0,010	0,119	0,023	0,063	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_Mg_18	3,81	0,003	2,13	<b>0,024</b>	-	-	0,010	0,011	0,119	0,023	0,063	0,027	0,021	0,004	0,007	-	-	-	-
S_RE_1	3,85	0,014	1,95	-	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>	0,015	-	0,179	0,036	0,063	0,055	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_2	3,85	0,014	1,95	-	<b>0,006</b>	<b>0,003</b>	0,014	-	0,174	0,035	0,063	0,055	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_3	3,85	0,014	1,95	-	<b>0,008</b>	<b>0,004</b>	0,014	-	0,176	0,036	0,063	0,054	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_4	3,85	0,014	1,95	-	<b>0,011</b>	<b>0,006</b>	0,014	-	0,174	0,035	0,063	0,055	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_5	3,85	0,014	2,34	-	<b>0,016</b>	<b>0,008</b>	0,012	-	0,200	0,035	0,066	0,057	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_6	3,85	0,014	2,09	-	<b>0,024</b>	<b>0,012</b>	0,012	-	0,197	0,034	0,064	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_7	3,85	0,014	2,20	-	<b>0,025</b>	<b>0,012</b>	0,012	-	0,196	0,033	0,065	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_8	3,85	0,014	2,11	-	<b>0,027</b>	<b>0,014</b>	0,012	-	0,201	0,034	0,065	0,057	0,034	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_9	3,85	0,014	2,10	-	<b>0,029</b>	<b>0,016</b>	0,012	-	0,203	0,035	0,066	0,057	0,034	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_10	3,85	0,014	1,99	-	<b>0,032</b>	<b>0,016</b>	0,012	-	0,196	0,035	0,065	0,057	0,035	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_11	3,85	0,014	2,08	-	<b>0,033</b>	<b>0,017</b>	0,012	-	0,199	0,034	0,064	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_12	3,85	0,014	2,03	-	<b>0,034</b>	<b>0,017</b>	0,012	-	0,201	0,035	0,065	0,057	0,034	0,008	0,008	-	-	-	-
S_RE_13	3,85	0,014	2,41	-	<b>0,056</b>	<b>0,033</b>	0,015	0,004	0,163	0,032	0,065	0,056	0,031	0,008	0,007	-	-	-	-
S_RE_14	3,85	0,014	2,49	-	<b>0,100</b>	<b>0,054</b>	0,014	0,006	0,161	0,032	0,066	0,060	0,033	0,008	0,007	-	-	-	-
S_RE_15	3,85	0,014	2,55	-	<b>0,134</b>	<b>0,069</b>	0,015	0,008	0,161	0,032	0,064	0,057	0,032	0,009	0,007	-	-	-	-
S_RE_16	3,85	0,014	2,63	-	<b>0,160</b>	<b>0,074</b>	0,015	0,010	0,163	0,033	0,062	0,055	0,031	0,010	0,007	-	-	-	-
S_RE_17	3,81	0,003	2,20	-	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	0,009	-	0,118	0,023	0,064	0,025	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_18	3,81	0,003	2,17	-	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>	0,009	-	0,118	0,023	0,064	0,024	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_19	3,81	0,003	2,15	-	<b>0,005</b>	<b>0,003</b>	0,009	-	0,115	0,022	0,062	0,024	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_20	3,81	0,003	2,12	-	<b>0,007</b>	<b>0,004</b>	0,009	-	0,118	0,024	0,070	0,023	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_21	3,81	0,003	2,14	-	<b>0,010</b>	<b>0,005</b>	0,009	-	0,119	0,024	0,070	0,023	0,022	0,004	0,008	-	-	-	-
S_RE_22	3,81	0,003	2,10	-	<b>0,014</b>	<b>0,008</b>	0,009	-	0,117	0,023	0,063	0,025	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_1	3,85	0,014	2,02	<b>0,012</b>	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	0,012	0,005	0,200	0,035	0,066	0,057	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_2	3,85	0,014	2,12	<b>0,012</b>	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	0,011	0,004	0,206	0,036	0,071	0,054	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_3	3,85	0,014	2,23	<b>0,009</b>	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>	0,011	0,003	0,200	0,035	0,071	0,054	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-
Mg+RE_4	3,85	0,014	2,14	<b>0,008</b>	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>	0,012	0,003	0,199	0,034	0,065	0,056	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-

\* : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.

\*\* : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP

Annexe 1. Compositions chimiques complètes des échantillons étudiés

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
<b>Mg+RE_5</b>	3,85	0,014	2,35	<b>0,003</b>	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>	0,012	-	0,198	0,034	0,066	0,055	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
<b>Mg+RE_6</b>	3,85	0,014	2,44	<b>0,003</b>	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>	0,012	-	0,197	0,034	0,065	0,055	0,033	0,008	0,008	-	-	-	-
<b>Mg+RE_7</b>	3,81	0,003	2,25	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	0,008	0,003	0,113	0,022	0,062	0,023	0,023	0,004	0,007	-	-	-	-
<b>Mg+RE_8</b>	3,81	0,003	2,37	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	0,008	0,003	0,115	0,023	0,063	0,024	0,023	0,004	0,008	-	-	-	-
<b>Poisons_1</b>	3,85	0,014	2,02		-	-			0,207	0,036	0,055	0,052	0,032	0,008	0,005				
<b>Poisons_2</b>	3,85	0,014	2,08		-	-			0,204	0,036	0,060	0,054	0,033	0,008	0,005				
<b>Poisons_3</b>	3,85	0,014	2,04		-	-			0,206	0,036	0,061	0,054	0,033	0,008	0,006				
<b>Poisons_4</b>	3,85	0,014	1,93		-	-			0,191	0,033	0,055	0,050	0,031	0,007	0,004				
<b>Poisons_5</b>	3,85	0,014	2,12		-	-			0,204	0,036	0,061	0,054	0,033	0,008	0,005				
<b>Poisons_6</b>	3,85	0,014	1,99		-	-			0,196	0,036	0,059	0,054	0,033	0,008	0,003				
<b>Poisons_7</b>	3,85	0,014	2,00		-	-			0,196	0,035	0,060	0,053	0,032	0,008	0,003				
<b>Poisons_8</b>	3,85	0,014	2,03		-	-			0,197	0,035	0,061	0,055	0,033	0,008	0,003				
<b>Poisons_9</b>	3,85	0,014	1,83		-	-			0,191	0,033	0,055	0,051	0,031	0,007	0,002				
<b>Poisons_10</b>	3,85	0,014	1,93		-	-			0,195	0,035	0,061	0,054	0,033	0,008	0,003				
<b>Poisons_11</b>	3,85	0,014	1,99		-	-			0,208	0,036	0,061	0,053	0,032	0,008	0,005				
<b>Poisons_12</b>	3,85	0,014	1,97		-	-			0,209	0,037	0,061	0,053	0,033	0,008	0,005				
<b>Poisons_13</b>	3,85	0,014	1,94		-	-			0,207	0,037	0,061	0,053	0,032	0,008	0,005				
<b>Poisons_14</b>	3,85	0,014	1,92		-	-			0,204	0,034	0,055	0,050	0,031	0,008	0,004				
<b>Poisons_15</b>	3,85	0,014	2,02		-	-			0,203	0,036	0,061	0,053	0,032	0,008	0,005				
<b>Poisons_16</b>	3,85	0,014	2,03		-	-			0,189	0,033	0,059	0,054	0,031	0,007	0,003				
<b>Poisons_17</b>	3,85	0,014	2,00		-	-			0,186	0,033	0,060	0,054	0,031	0,007	0,003				
<b>Poisons_18</b>	3,85	0,014	1,88		-	-			0,193	0,033	0,055	0,051	0,031	0,007	0,002				
<b>Poisons_19</b>	3,85	0,014	2,01		-	-			0,185	0,032	0,059	0,054	0,030	0,007	0,002				
<b>Poisons_20</b>	3,85	0,014	2,02		-	-			0,184	0,032	0,060	0,055	0,031	0,007	0,002				
<b>Poisons_21</b>	3,85	0,014	1,91		-	-			0,197	0,033	0,055	0,052	0,031	0,007	0,002				
<b>Poisons_22</b>	3,85	0,014	2,12		-	-			0,201	0,036	0,062	0,053	0,032	0,008	0,004				
<b>Poisons_23</b>	3,85	0,014	2,17		-	-			0,182	0,030	0,053	0,050	0,034	0,010	0,007				
<b>Poisons_24</b>	3,85	0,014	2,21		-	-			0,179	0,030	0,053	0,050	0,034	0,010	0,007				

\* : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.

\*\* : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP

Annexe 1. Compositions chimiques complètes des échantillons étudiés

Référence	% C *	% S *	% Si	% Mg	% Ce	% La	% Ti	% Al	% Mn	% Cr	% P	% Cu	% Ni	% Mo	% V	% Bi	% Sb	% Sn	% Pb**
<b>Poisons_25</b>	3,85	0,014	2,23	0,011 – 0,027	-	-	0,013 – 0,188	0,006 – 0,320	0,190	0,032	0,051	0,052	0,035	0,011	0,007	0 – 0,0037	0 – 0,014	0 – 0,080	0 – 0,025
<b>Poisons_26</b>	3,85	0,014	2,13		-	-			0,180	0,030	0,047	0,048	0,033	0,010	0,007				
<b>Poisons_27</b>	3,85	0,014	2,13		-	-			0,181	0,030	0,049	0,049	0,090	0,010	0,007				
<b>Poisons_28</b>	3,85	0,014	1,99		-	-			0,214	0,037	0,058	0,053	0,033	0,008	0,005				
<b>Poisons_29</b>	3,85	0,014	1,84		-	-			0,171	0,032	0,057	0,052	0,031	0,007	0,007				
<b>Poisons_30</b>	3,85	0,014	1,86		-	-			0,179	0,032	0,060	0,052	0,031	0,006	0,008				
<b>Poisons_31</b>	3,85	0,014	1,83		-	-			0,185	0,033	0,060	0,053	0,032	0,007	0,008				
<b>Poisons_32</b>	3,85	0,014	1,84		-	-			0,182	0,033	0,059	0,052	0,031	0,007	0,008				
<b>Poisons_33</b>	3,85	0,014	1,86		-	-			0,181	0,033	0,059	0,053	0,031	0,007	0,008				
<b>Poisons_34</b>	3,85	0,014	1,84		-	-			0,183	0,033	0,060	0,053	0,032	0,007	0,008				
<b>Poisons_35</b>	3,85	0,014	1,90		-	-			0,181	0,033	0,059	0,052	0,031	0,006	0,008				
<b>Poisons_36</b>	3,85	0,014	1,89		-	-			0,176	0,032	0,060	0,052	0,031	0,007	0,008				
<b>Poisons_37</b>	3,85	0,014	2,42		-	-			0,192	0,034	0,060	0,051	0,031	0,007	0,007				
<b>Poisons_38</b>	3,85	0,014	1,99	-	-	0,200	0,035	0,061	0,053	0,032	0,007	0,008							
<b>Poisons_39</b>	3,85	0,014	2,01	-	-	0,206	0,035	0,060	0,053	0,032	0,007	0,008							
<b>Echantillons centrifugés non inoculés</b>																			
<b>Non_ino_1</b>	3,85	0,014	1,91	<b>0,009</b>	-	-	0,027	0,006	0,179	0,032	0,061	0,054	0,031	0,007	0,007	-	-	-	-
<b>Non_ino_2</b>	3,85	0,014	1,77	<b>0,013</b>	-	-	0,018	0,006	0,194	0,034	0,061	0,053	0,032	0,008	0,009	-	-	-	-
<b>Non_ino_3</b>	3,85	0,014	2,17	<b>0,024</b>	-	-	0,029	0,010	0,196	0,036	0,063	0,052	0,032	0,008	0,008	-	-	-	-

\* : Le carbone et le soufre sont mesurés sur la fonte de base par spectrométrie infrarouge, les autres éléments sont quantifiés par ICP sur pièces.

\*\* : Pour le plomb, les teneurs indiquées sont celles visées, il n'a pas été possible de le détecter en ICP

## Annexe 2. Bilans massiques en éléments

Pour décrire l'interaction de certains éléments avec le graphite lors de sa croissance il peut être utile de réaliser des bilans massiques en éléments afin d'estimer la quantité qui sera piégée sous forme d'inclusions et celle qui sera encore libre en solution dans le liquide/la matrice. Les bilans en magnésium et cérium effectués au niveau de la transition GL/GS sont présentés ici.

### **Magnésium**

Deux hypothèses sont faites pour effectuer ce bilan :

- Le magnésium ne réagit qu'avec le soufre pour former des sulfures de formule MgS.
- Pour une fonte GS, tout le soufre est piégé sous forme de MgS.

Le bilan en soufre s'écrit donc :

$$w_S^0 = w_S^{\text{MgS}} \cdot f^{\text{MgS}} \quad (\text{A2.1})$$

où  $w_i^0$  représente la teneur globale en élément i,  $w_i^\varphi$  la teneur en élément i dans la phase  $\varphi$  et  $f^\varphi$  la fraction massique de la phase  $\varphi$ .

Le bilan en magnésium s'écrit :

$$w_{\text{Mg}}^0 = w_{\text{Mg}}^{\text{MgS}} \cdot f^{\text{MgS}} + w_{\text{Mg}}^{\text{libre}} \cdot (1 - f^{\text{MgS}}) \quad (\text{A2.2})$$

où  $w_i^{\text{libre}}$  représente la teneur résiduelle en élément i dans le liquide pour assurer la sphéroïdisation du graphite. Sachant que la fraction de sulfures de magnésium  $f^{\text{MgS}}$  est très faible, le bilan en magnésium peut être simplifié en :

$$w_{\text{Mg}}^0 = w_{\text{Mg}}^{\text{MgS}} \cdot f^{\text{MgS}} + w_{\text{Mg}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.3})$$

En remplaçant la fraction  $f^{\text{MgS}}$  à l'aide de l'équation A2.1, on obtient :

$$w_{\text{Mg}}^0 = w_S^0 \cdot \frac{w_{\text{Mg}}^{\text{MgS}}}{w_S^{\text{MgS}}} + w_{\text{Mg}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.4})$$

Les teneurs des différents éléments dans les sulfures sont calculées comme suit :

$$w_{\text{Mg}}^{\text{MgS}} = \frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}} + M_{\text{S}}} \quad (\text{A2.5})$$

$$w_S^{\text{MgS}} = \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{Mg}} + M_{\text{S}}} \quad (\text{A2.6})$$

où  $M_i$  représente la masse molaire de l'élément i. En remplaçant dans l'équation A2.4 on obtient donc finalement :

$$w_{\text{Mg}}^0 = w_S^0 \cdot \frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{S}}} + w_{\text{Mg}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.7})$$

## Cérium

La même estimation peut être faite pour les échantillons traités aux terres rares. Pour le calcul on assimile les terres rares au seul élément cérium (qui est celui présent en majorité) et dans le cas de la forte teneur en soufre le sulfure apparemment formé serait le  $\text{CeS}_2$  (Figure 3.10.b). Les bilans en soufre et cérium s'écrivent donc :

$$w_S^0 = w_S^{\text{CeS}_2} \cdot f^{\text{CeS}_2} \quad (\text{A2.8})$$

$$w_{\text{Ce}}^0 = w_{\text{Ce}}^{\text{CeS}_2} \cdot f^{\text{CeS}_2} + w_{\text{Ce}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.9})$$

Les teneurs en soufre et en cérium dans les sulfures s'expriment :

$$w_{\text{Ce}}^{\text{CeS}_2} = \frac{M_{\text{Ce}}}{M_{\text{Ce}} + 2 \cdot M_{\text{S}}} \quad (\text{A2.10})$$

$$w_{\text{S}}^{\text{CeS}_2} = \frac{2 \cdot M_{\text{S}}}{M_{\text{Ce}} + 2 \cdot M_{\text{S}}} \quad (\text{A2.11})$$

En remplaçant la fraction  $f^{\text{CeS}_2}$  et les teneurs  $w_{\text{Ce}}^{\text{CeS}_2}$  et  $w_{\text{S}}^{\text{CeS}_2}$ , l'équation A2.9 devient :

$$w_{\text{Ce}}^0 = w_{\text{S}}^0 \cdot \frac{M_{\text{Ce}}}{2 \cdot M_{\text{S}}} + w_{\text{Ce}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.12})$$

Pour effectuer le bilan en cérium en supposant que les sulfures formés sont de formule  $\text{CeS}$ , il suffit de modifier les équations de la manière suivante :

$$w_S^0 = w_S^{\text{CeS}} \cdot f^{\text{CeS}} \quad (\text{A2.8.bis})$$

$$w_{\text{Ce}}^0 = w_{\text{Ce}}^{\text{CeS}} \cdot f^{\text{CeS}} + w_{\text{Ce}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.9.bis})$$

$$w_{\text{Ce}}^{\text{CeS}} = \frac{M_{\text{Ce}}}{M_{\text{Ce}} + M_{\text{S}}} \quad (\text{A2.10.bis})$$

$$w_{\text{S}}^{\text{CeS}} = \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{Ce}} + M_{\text{S}}} \quad (\text{A2.11.bis})$$

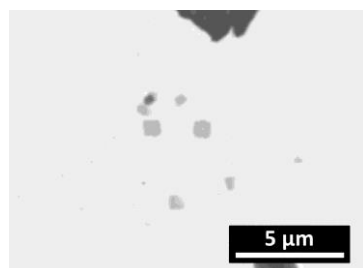
$$w_{\text{Ce}}^0 = w_{\text{S}}^0 \cdot \frac{M_{\text{Ce}}}{M_{\text{S}}} + w_{\text{Ce}}^{\text{libre}} \quad (\text{A2.12.bis})$$

## **Annexe 3. Etude des inclusions de titane observées dans la matrice**

Des analyses EDS, microsonde et SIMS ont été réalisées sur l'échantillon référencé *Poisons\_19* ayant une teneur en titane de 0,175 wt.%.

### **Mise en évidence des inclusions de titane**

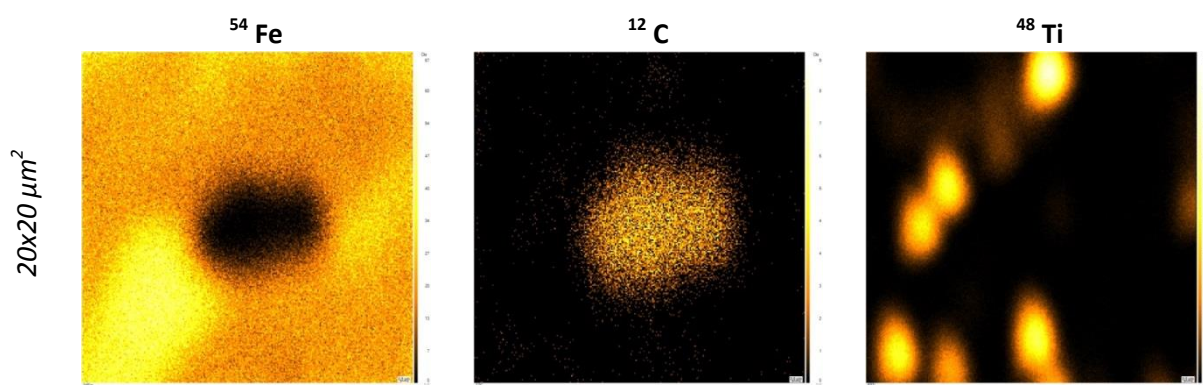
L'analyse métallographique de l'échantillon au microscope optique et en microscopie électronique à balayage a rapidement révélé la présence de nombreuses inclusions de titane dans la matrice. La Figure A3.1 illustre la forme très "géométrique" de ces particules. Des analyses microsonde sur ces inclusions montrent la présence majoritaire de titane et de carbone (Tableau A3.1) et les cartographies SIMS témoignent du nombre important de ces inclusions (Figure A3.2).



**Figure A3.1.** Observation MEB des inclusions de titane (gris clair) présentes dans la matrice.

	O	Mg	Ti	Sn	Al	Fe	S	C	Si
1	0,78	0	<b>58,90</b>	0	0	14,13	0	<b>26,19</b>	non mesuré
2	0,80	0	<b>57,5</b>	0,06	0	16,71	0	<b>24,93</b>	non mesuré
3	0,49	0	<b>26,34</b>	0,02	0,18	54,96	0,002	<b>16,24</b>	1,76
4	0,69	0,001	<b>61,10</b>	0	0	12,64	0	<b>24,33</b>	1,24

**Tableau A3.1.** Analyses microsonde effectuées sur des inclusions de titane présentes dans la matrice (teneurs en pourcentages massiques).



**Figure A3.2.** Cartographies SIMS du  $^{54}\text{Fe}$ , du  $^{12}\text{C}$  et du  $^{48}\text{Ti}$  (fin page suivante).



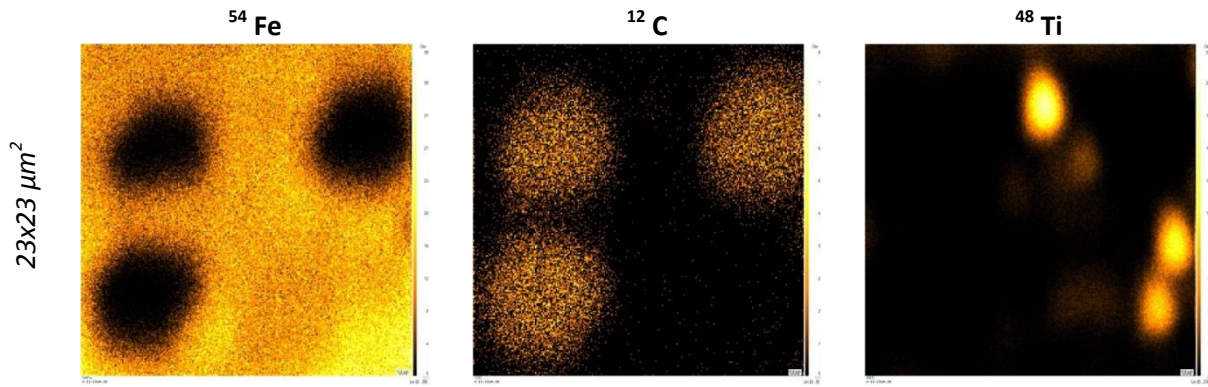


Figure A3.2. (suite) Cartographies SIMS du  $^{54}\text{Fe}$ , du  $^{12}\text{C}$  et du  $^{48}\text{Ti}$ .

### Mesure de la proportion de titane contenue dans les inclusions

L'étude quantitative de ces inclusions a été réalisée par analyse MEB-EDS. Une zone de  $150 \times 55 \mu\text{m}^2$  a été analysée (Figure A3.3). 66 inclusions ont été dénombrées, ce qui revient à une densité de 8000 inclusions/ $\text{mm}^2$ . Parmi ces 66 inclusions, 53 (80%) étaient des carbures de titane (soit 6424 inclusions/ $\text{mm}^2$ ), les autres de compositions plus complexes alliaient magnésium, aluminium, manganèse, titane et parfois du chrome ou de l'antimoine. L'évolution de la densité d'inclusions de TiC en fonction de la teneur en titane a été mesurée lors d'une précédente étude menée au Centre de Recherche de Saint-Gobain PAM et la densité mesurée au cours de cette analyse est en parfait accord avec celles déjà relevées (Figure A3.4). La taille des différentes inclusions a été relevée et celles-ci ont été réparties en plusieurs classes allant d'une surface de  $0,2 \times 0,3 \mu\text{m}^2$  à une taille maximale de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . La répartition en taille de ces inclusions est donnée sur la Figure A3.5 qui montre que celle-ci est centrée autour d'une surface d'environ  $0,4 \mu\text{m}^2$  et présente un faible nombre de particules d'une taille de  $1 \mu\text{m}^2$ .

Le pourcentage surfacique représenté par les inclusions de TiC est alors estimé à 0,25 %. En considérant que le pourcentage volumique d'inclusions est égal au pourcentage surfacique et en utilisant les valeurs indiquées ci-dessous, le pourcentage massique calculé de titane piégé dans les inclusions ( $w_{\text{Ti}}^{\text{TiC}}$ ) est de **0,14%**.

$$w_{\text{Ti}}^{\text{TiC}} = f_{\text{Ti}}^{\text{TiC}} \cdot w^{\text{TiC}} = f_{\text{Ti}}^{\text{TiC}} \cdot g^{\text{TiC}} \frac{\rho^{\text{TiC}}}{\rho^{\text{fonte}}}$$

$f_{\text{Ti}}^{\text{TiC}}$  : Fraction massique de titane dans une particule de TiC : 0,8

$w^{\text{TiC}}$  : Pourcentage massique des inclusions de TiC

$g^{\text{TiC}}$  : Pourcentage volumique des inclusions de TiC : 0,25 %

$\rho^{\text{TiC}}$  : Densité des particules de TiC :  $4,9 \text{ g/cm}^3$

$\rho^{\text{fonte}}$  : Densité de la fonte :  $7,2 \text{ g/cm}^3$

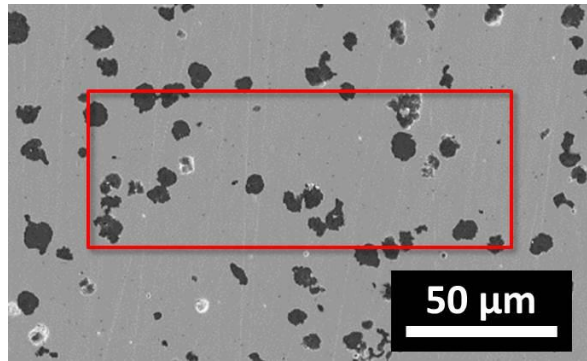


Figure A3.3. Observation MEB de la zone analysée (encadré rouge).

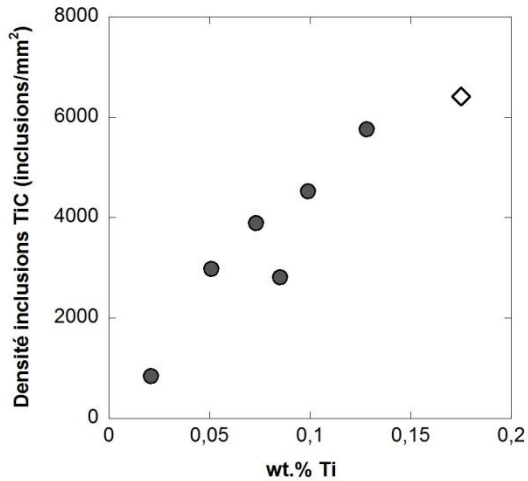


Figure A3.4. Evolution de la densité d'inclusions de TiC en fonction de la teneur massique en titane. Le symbole creux correspond à l'échantillon analysé dans cette étude.

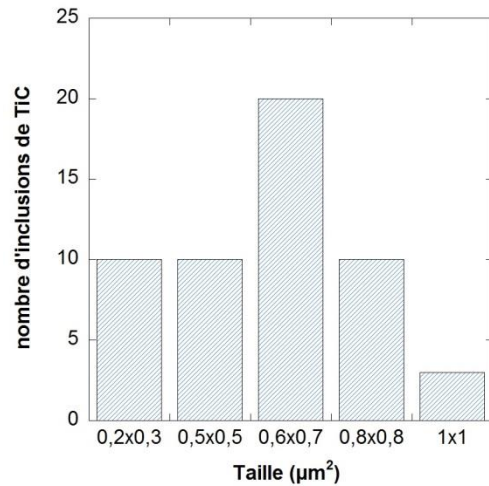


Figure A3.5. Répartition en taille des inclusions de TiC analysées dans la matrice.

### Mesure de la concentration moyenne en titane dans la matrice

Plusieurs pointés microsonde ont été réalisés dans la matrice afin de mesurer la concentration en titane dissous mais la présence importante d'inclusions a cependant pu influencer certaines mesures. Le Tableau A3.2 regroupe les différentes valeurs obtenues. En tenant compte de toutes les valeurs, la concentration moyenne en titane dans la matrice (titane dissous + inclusions) est de 0,148 %. La valeur élevée de l'écart type suggère que les valeurs les plus élevées sont probablement dues à la présence d'une inclusion dans la zone analysée. Afin de calculer uniquement la teneur en titane dissous dans la matrice, il a été choisi de négliger les deux teneurs les plus élevées et la teneur nulle pour refaire l'évaluation. La teneur massique moyenne en titane dissous dans la matrice est alors de **0,030 %**.

%Ti	0,033	1,008	0,017	0,143	0	0,054	0,036	0,031	0,011
-----	-------	-------	-------	-------	---	-------	-------	-------	-------

Tableau A3.2. Teneurs en titane mesurées dans la matrice (les valeurs grisées sont celles négligées lors du calcul de la teneur en titane dissous dans la matrice).



## **Annexe 4. Analyse microscopique étendue des motifs observés à la surface des nodules polis.**

Lors de l'observation des nodules de graphite en microscopie optique après une préparation métallographique classique, la surface de nombreuses particules présente des motifs allant du centre du nodule vers l'extérieur. Ces observations ont déjà été reportées depuis longtemps par différents auteurs, Sadocha et Gruzleski [A4.1] les attribuent à un relief présent à la surface des nodules suite au polissage. Amini et Abbaschian [A4.2] s'appuient sur ces motifs pour justifier leur mécanisme de croissance du graphite sphéroïdal sous forme de piliers. Une analyse microscopique étendue a été réalisée sur des nodules identifiés afin d'étudier ces motifs. L'échantillon utilisé pour cette étude est l'échantillon de référence moulé en sable (*KB\_Ref*), les nodules observés ont donc été entièrement formés pendant la coulée des pièces.

### **Analyse comparative MO/MEB sur plusieurs nodules.**

Dans un premier temps plusieurs nodules ont été repérés au microscope optique et observés en microscopie électronique à balayage. Les Figures A4.1 à A4.3 illustrent les observations réalisées sur trois nodules. Les motifs observés au MO sont également visibles au MEB et des observations à fort grandissement montrent que ces dessins résultent de reliefs à la surface des nodules qui apparaît très vallonnée.

### **Etude complète MO/MEB/MET sur un nodule**

Pour un autre nodule il a également été possible d'étendre cette analyse à la microscopie électronique en transmission. La Figure A4.4 montre les images MO et MEB prises sur ce nodule, celles-ci sont similaires à celles présentées précédemment et témoignent encore une fois des reliefs observés. La Figure A4.5 présente la zone de prélèvement de la lame MET à l'aide d'un MEB-FIB, le premier dépôt visible est un dépôt de platine réalisé afin de ne pas altérer la lame lors de l'amincissement. La longueur de la lame prélevée est de 20  $\mu\text{m}$ , la taille de la zone amincie transparente aux électrons est d'environ  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  au centre de cette lame, deux zones correspondant aux reliefs étudiés ont été repérées. La Figure A4.6 montre un montage d'images MET permettant d'observer la lame prélevée ; les deux zones repérées auparavant sont indiquées sur la partie supérieure de la lame.

---

[A4.1] J. P. Sadocha and J. E. Gruzleski, *The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys. Proc. 2<sup>nd</sup> Internat. Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1976, pp. 443-459.*

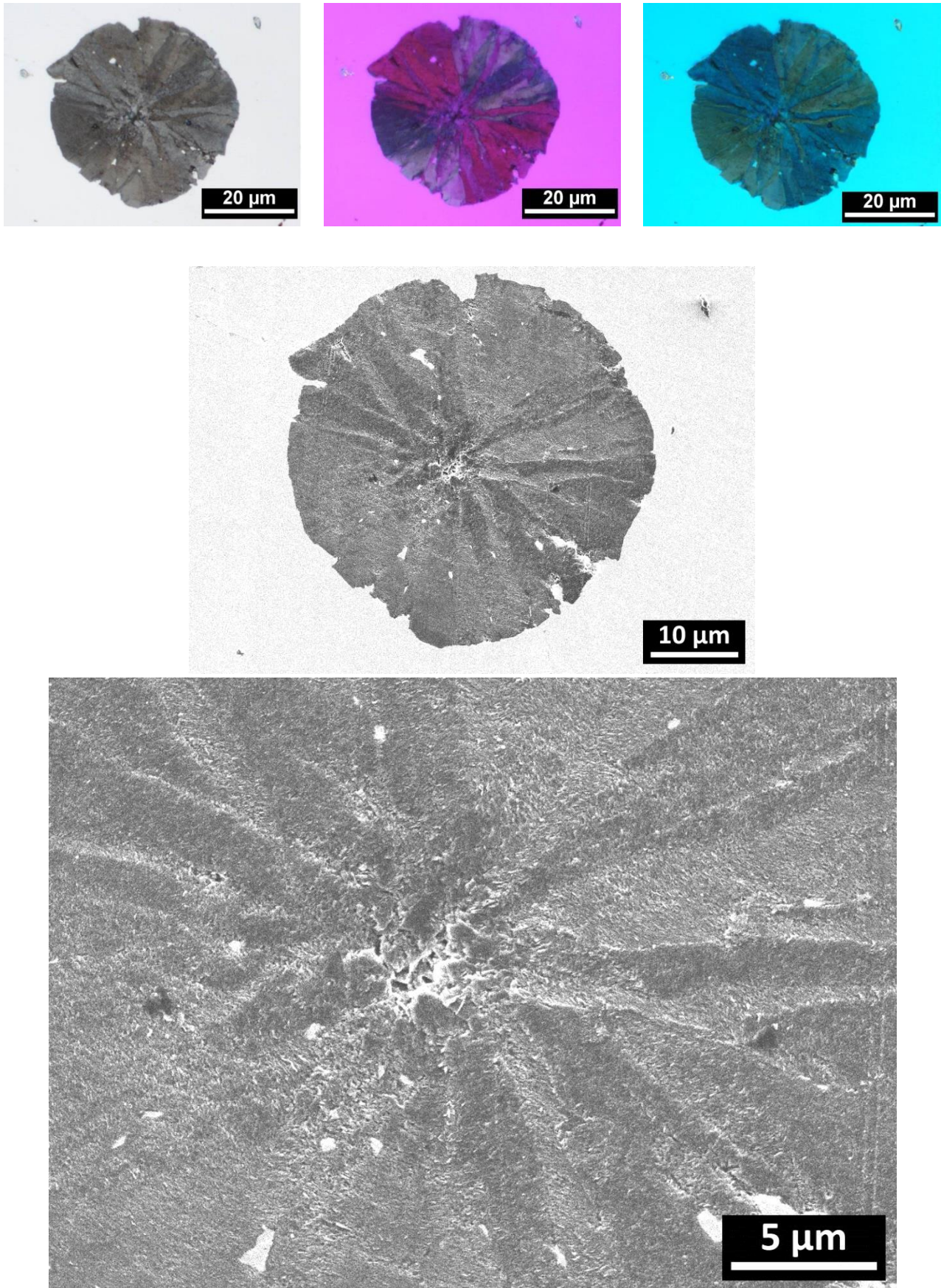
[A4.2] S. Amini and R. Abbaschian, *Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase. Carbon 51, 2013, pp. 110-123.*

Lors des observations en champ clair à plus fort grossissement il est possible de discerner de nombreuses zones distinctes de telle sorte que le nodule de graphite apparaît composé d'un assemblage de très nombreux blocs. La Figure A4.7 présente des micrographies à plus fort grossissement des deux zones repérées ainsi que des clichés de diffraction en aire sélectionnée (SAED) obtenus avec un diaphragme de 150 nm de diamètre). Les différents clichés de diffraction montrent que l'orientation du graphite varie d'une zone à l'autre. Ces observations suggèrent que les reliefs visibles sur la surface des nodules seraient liés à la présence de zones d'orientations différentes au sein même des secteurs.

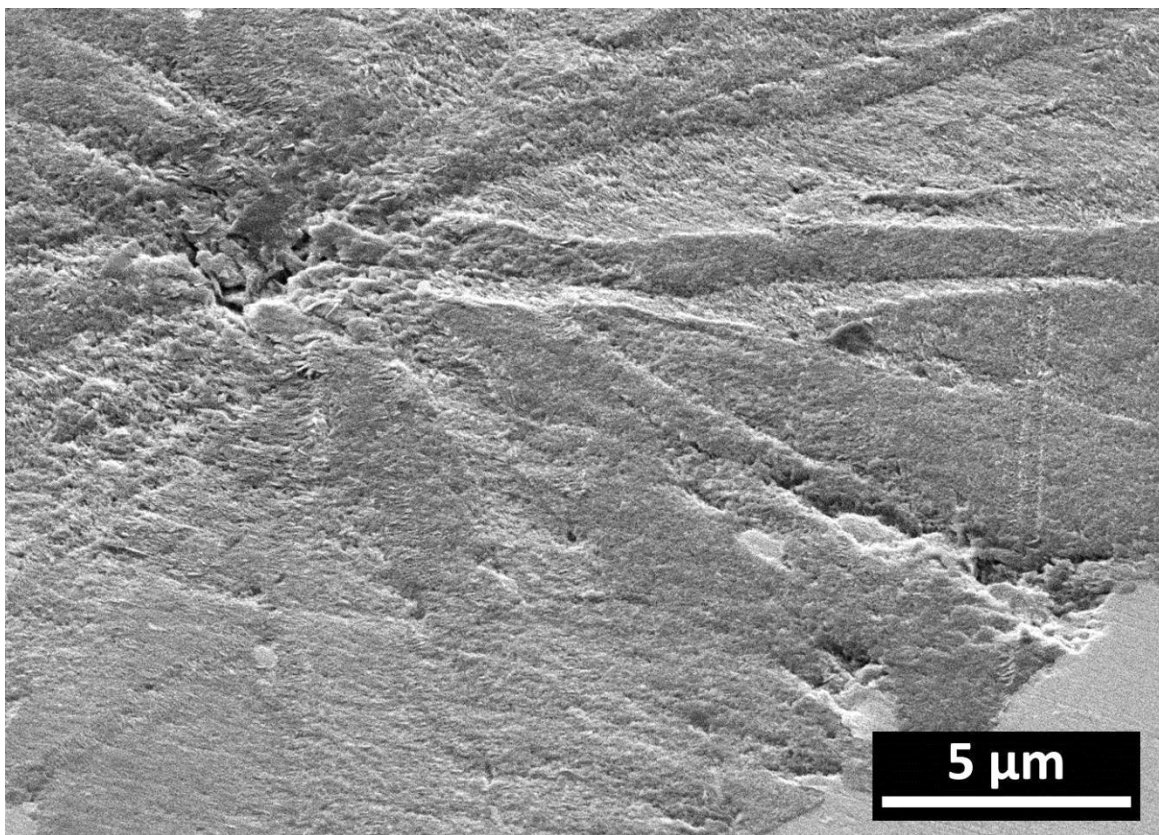
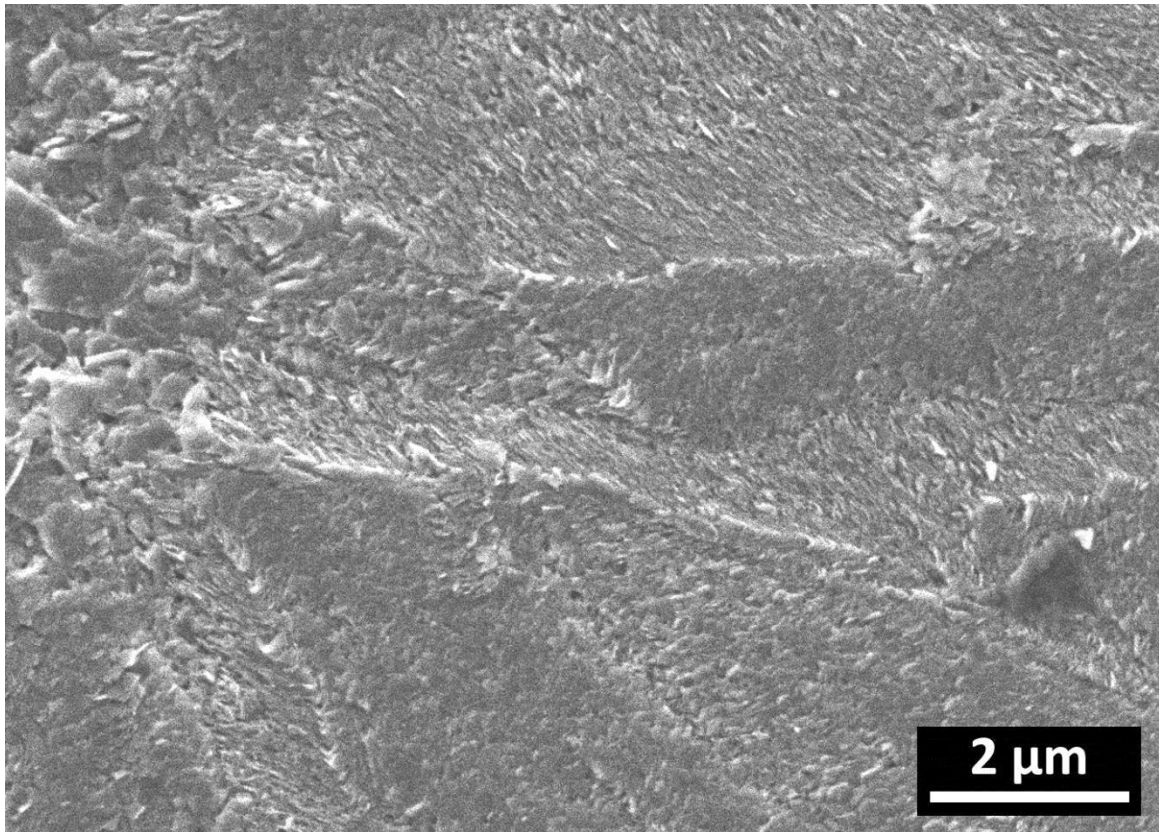
### **Conclusion-discussion**

Les analyses comparatives MO/MEB permettent de montrer que les motifs observés en microscopie optique sont dus à la présence d'un important relief à la surface du graphite poli. Les observations TEM permettent de relier ce relief à la présence de nombreuses zones d'orientations différentes. Il est possible qu'une partie du désordre observé dans le graphite de surface s'explique par la contrainte mécanique imposée lors du polissage mécanique ; néanmoins, les clichés TEM montrent la présence très nette de zones distinctes au sein même des secteurs. Lors de la préparation métallographique, du fait de leur légère différence d'orientation, ces zones sont abrasées de manière différente et leur interface devient visible en microscopie optique.

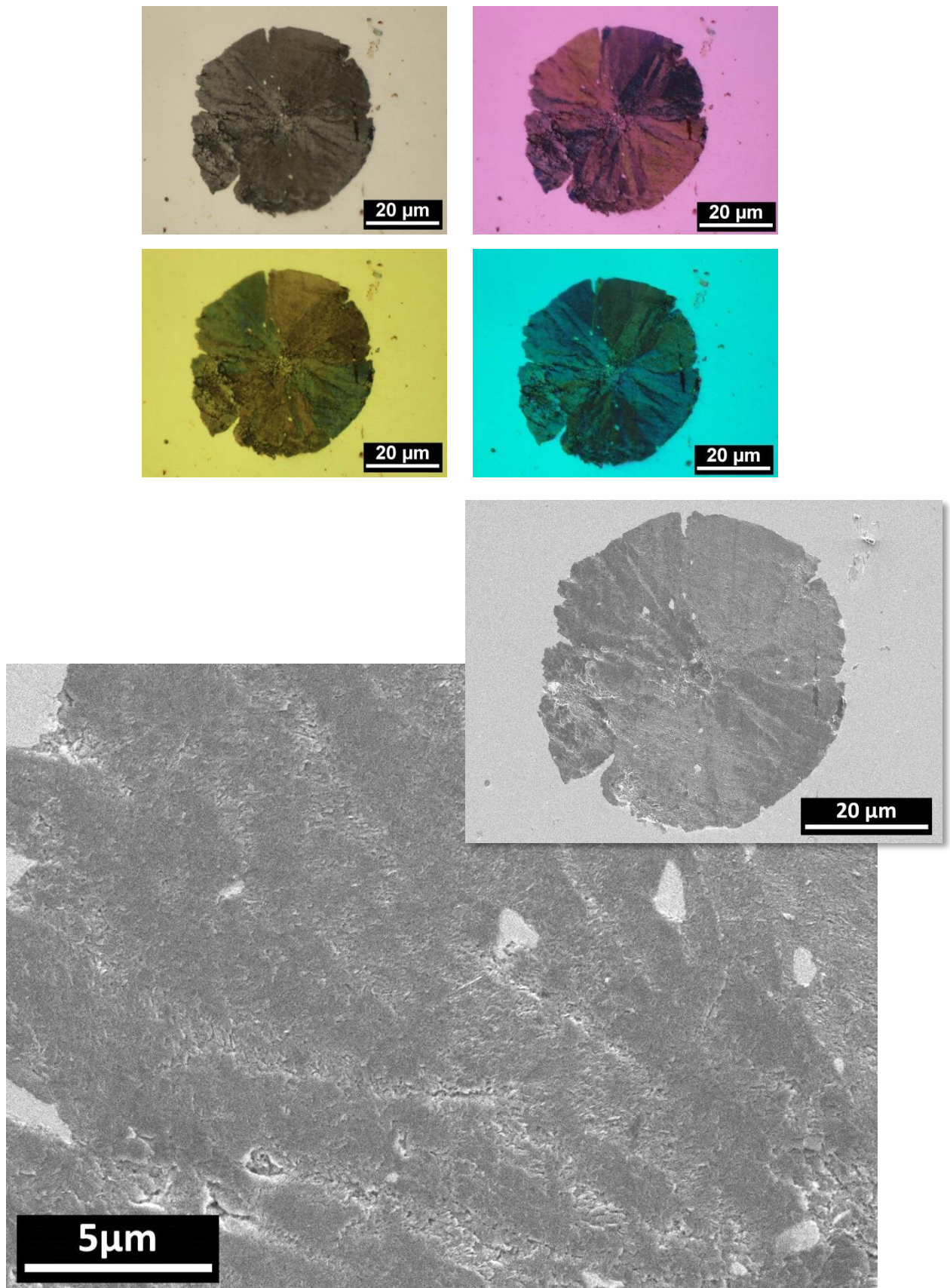
Suite à ces observations, la représentation schématique des nodules de graphite sous la forme de sphères composées de secteurs allant du centre jusqu'à la périphérie paraît incomplète. En effet les secteurs sont eux-mêmes sous-divisés et composés de très nombreux blocs développés lors de la croissance.



**Figure A4.1.** Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un nodule (fin page suivante).

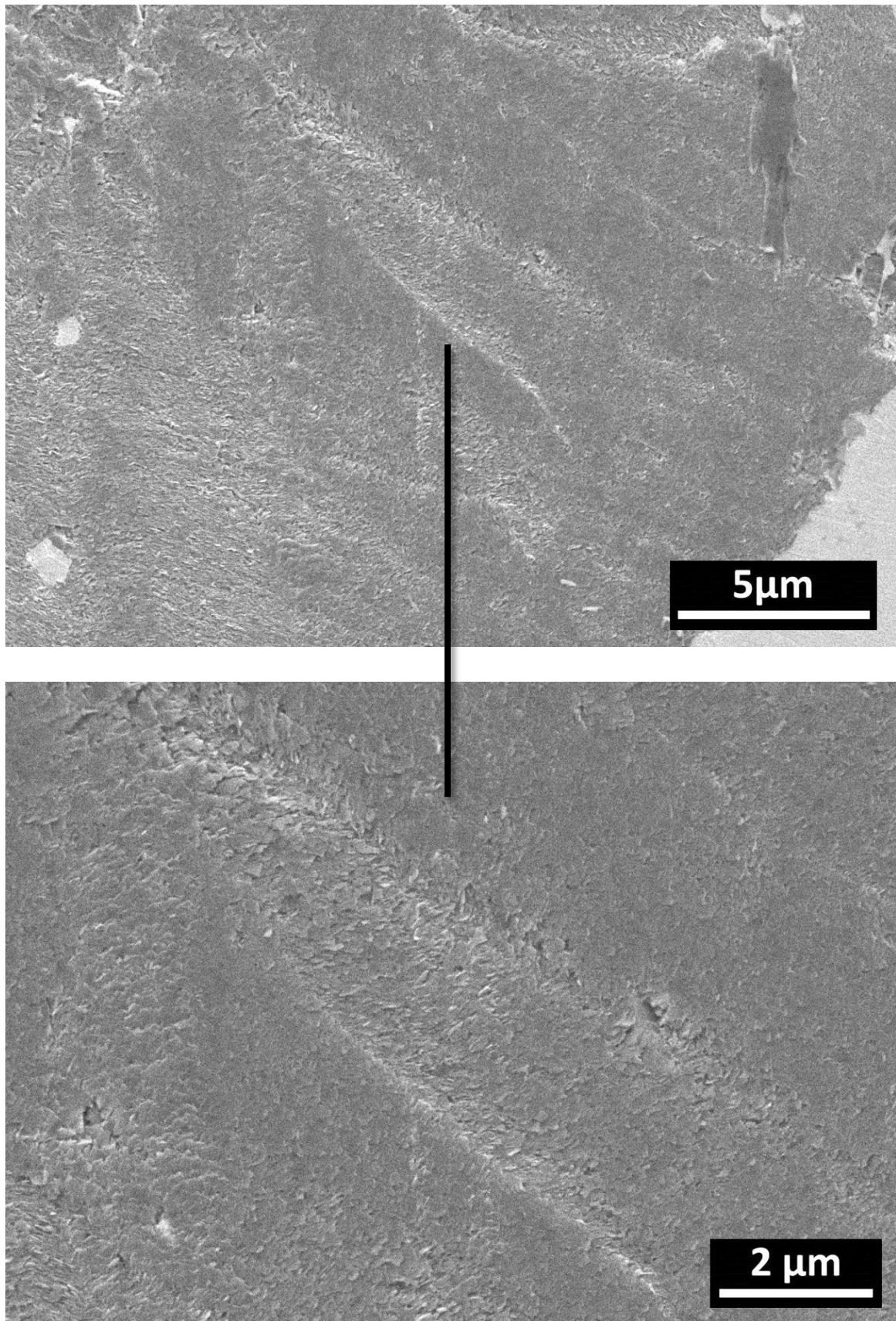


**Figure A4.1 (suite).** Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un nodule.

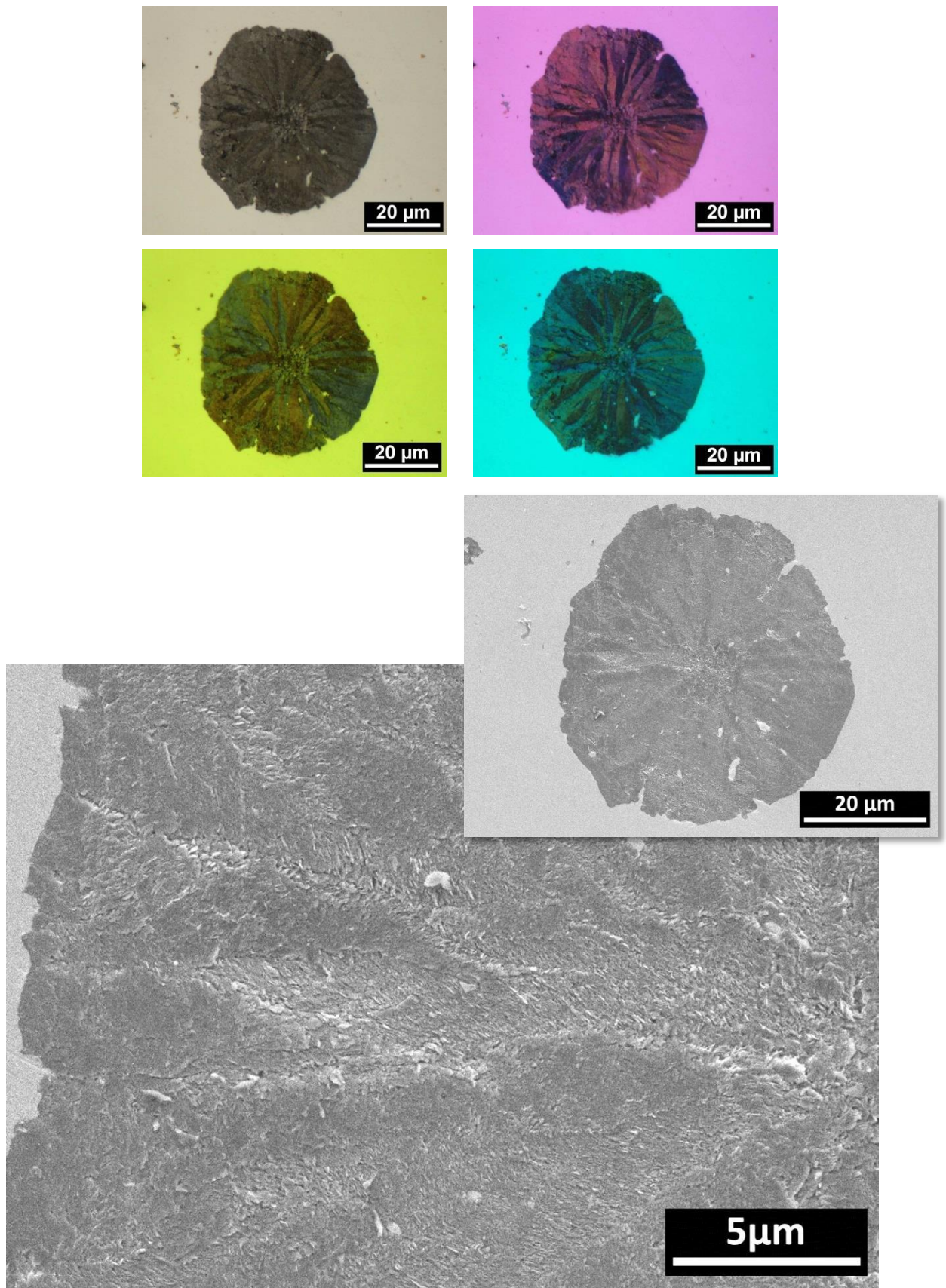


**Figure A4.2.** Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un deuxième nodule (fin page suivante).

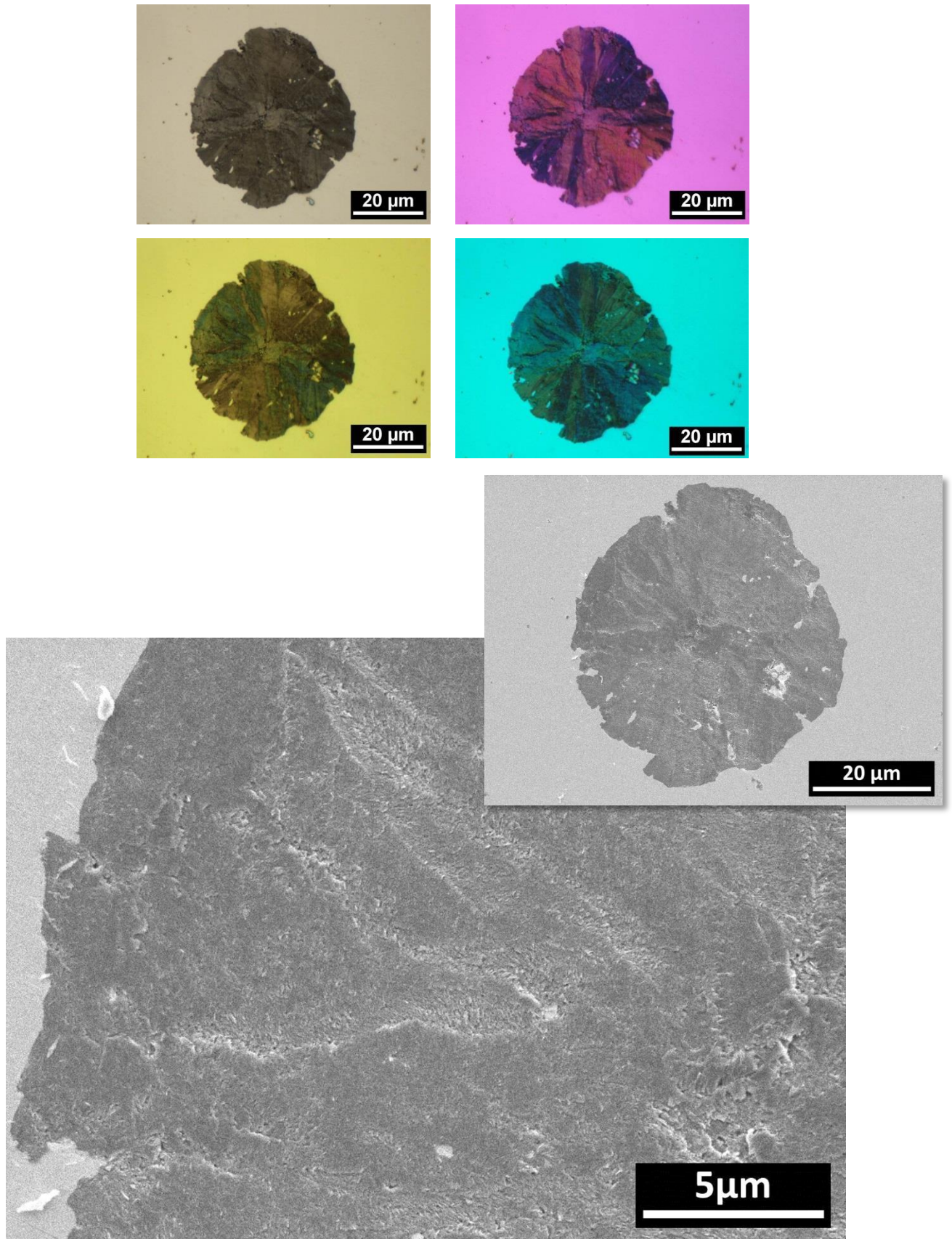




**Figure A4.2 (suite).** Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un deuxième nodule.

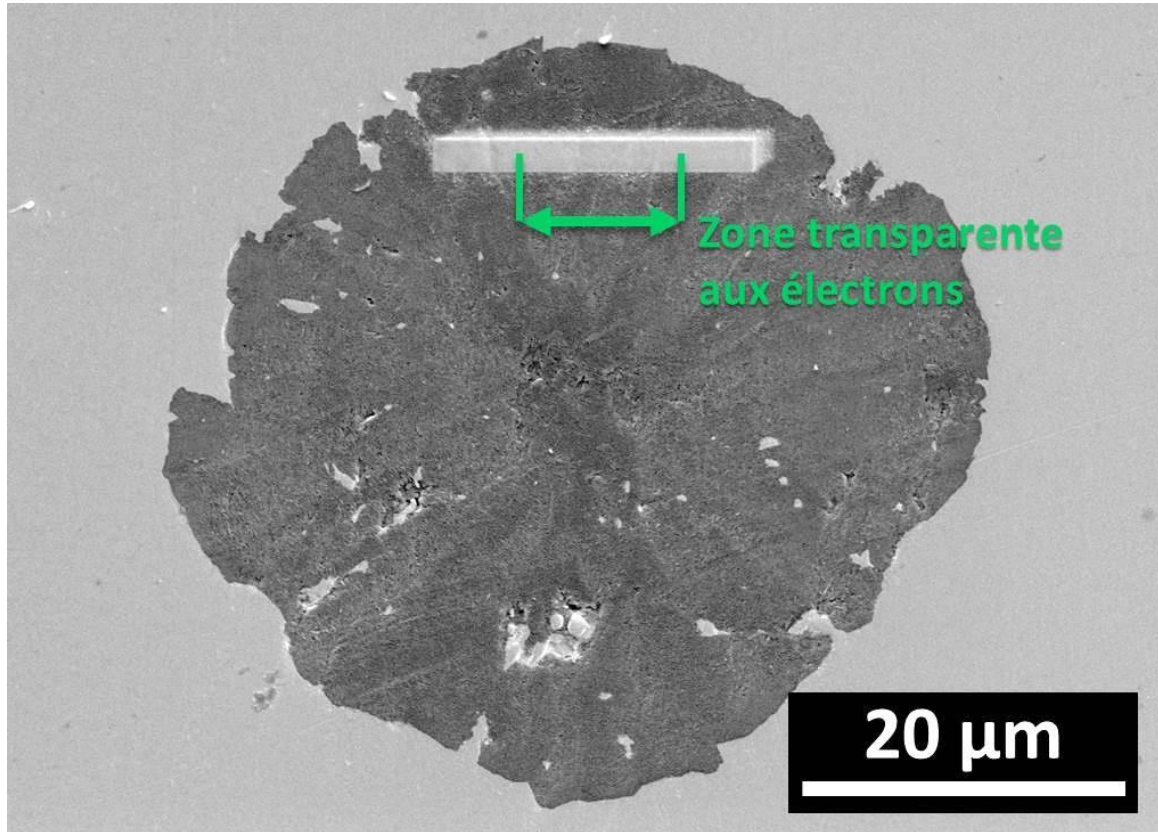


**Figure A4.3.** Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface d'un troisième nodule.

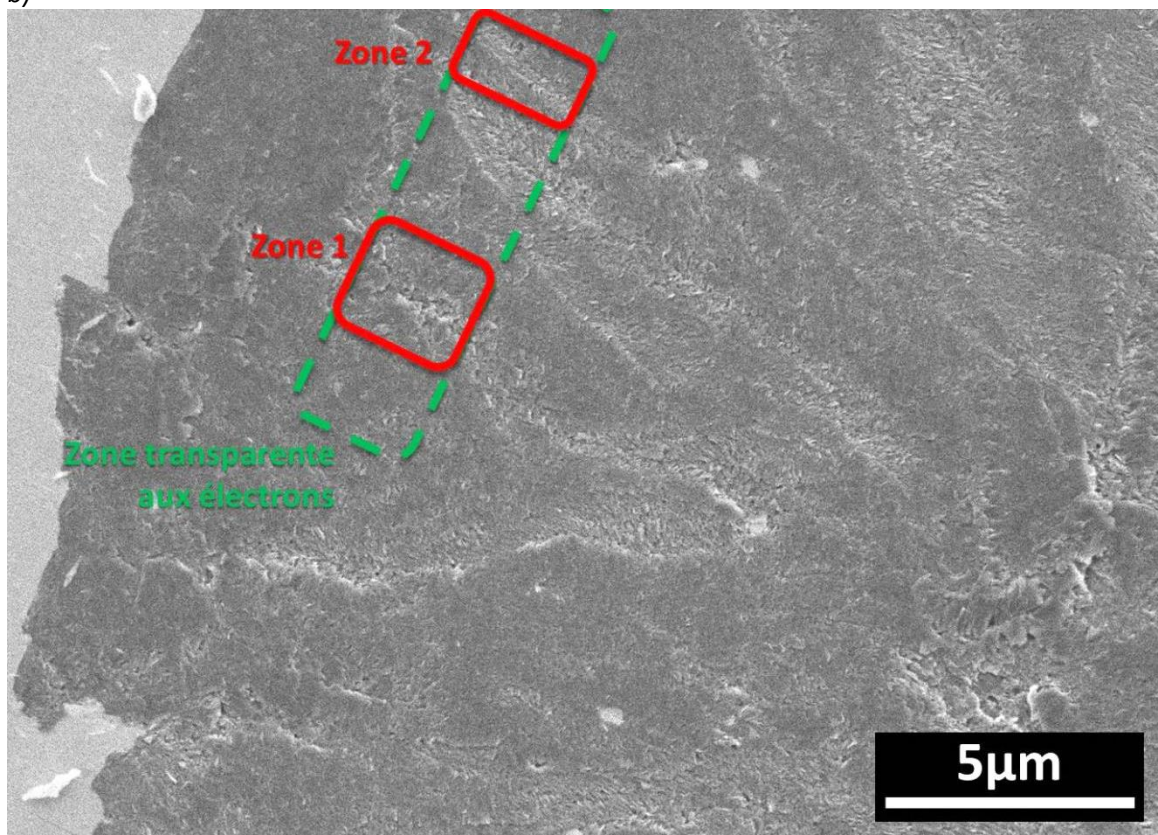


**Figure A4.4.** Observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage de la surface du nodule sur lequel une lame MET a été prélevée.

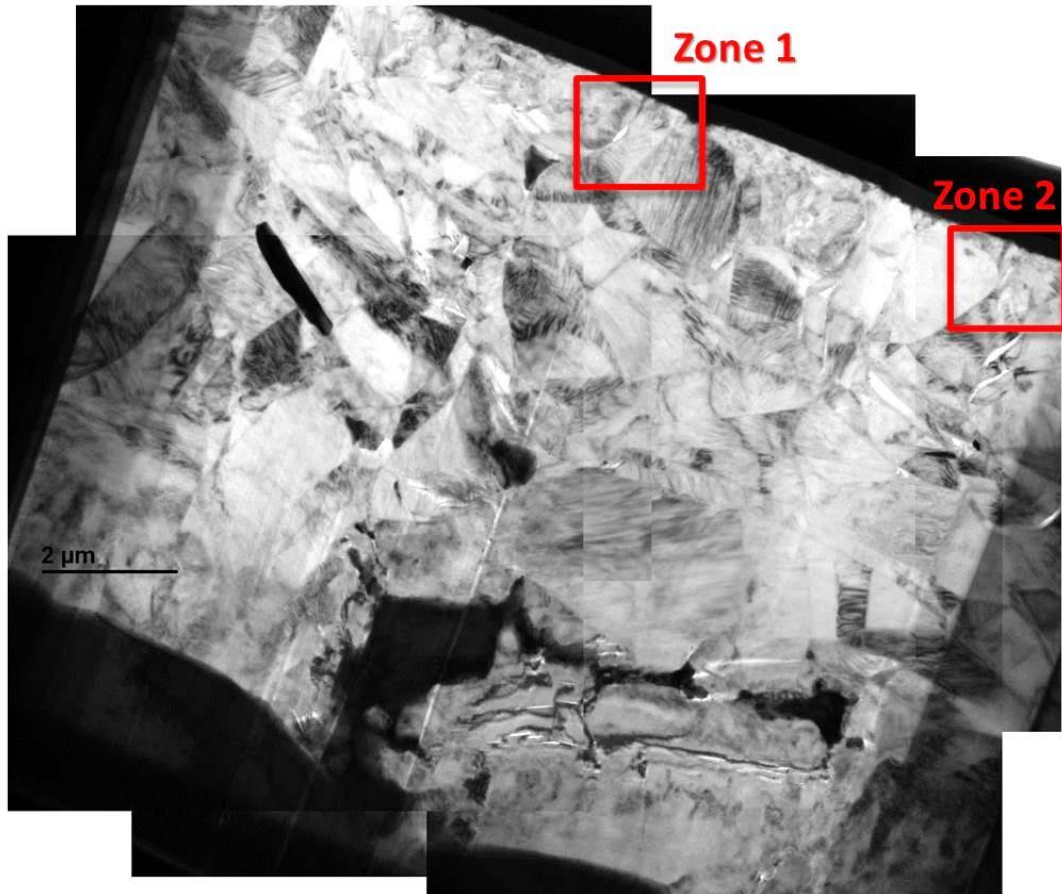
a)



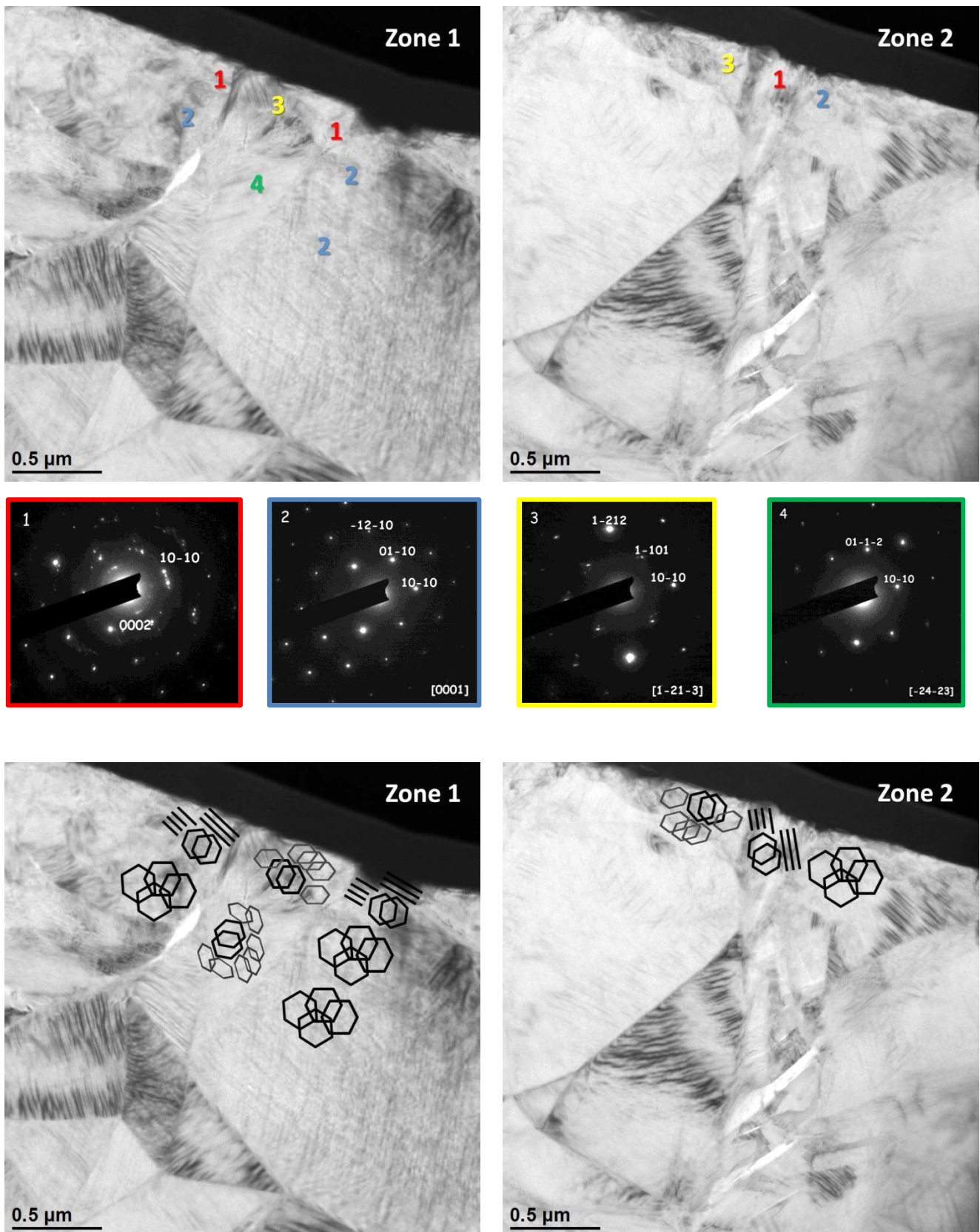
b)



**Figure A4.5.** Observation du nodule en microscopie électronique lors du prélèvement d'une lame MET par FIB (a) et repérage de deux zones d'intérêt (b).



**Figure A4.6.** Montage d'images MET de la lame prélevée par FIB. Les deux zones repérées précédemment sont indiquées sur la partie supérieure de la lame.



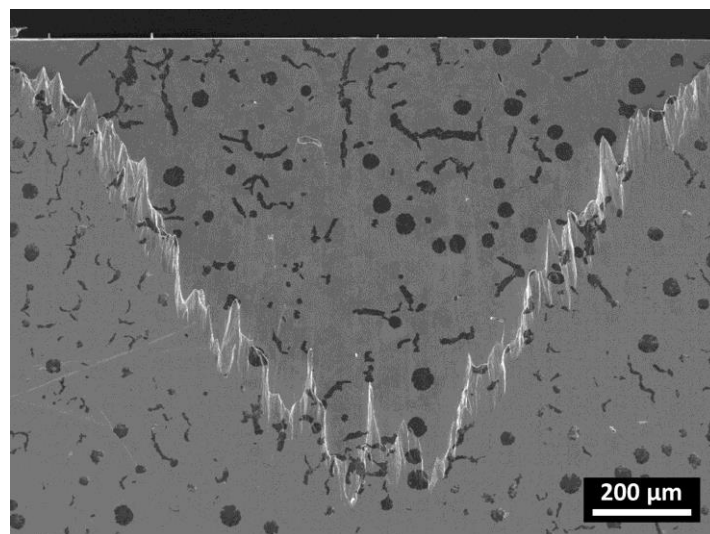
**Figure A4.7.** Images MET en coupe des zones repérées, clichés de diffraction correspondants et représentation schématique des différentes plaquettes de graphite selon les zones d'analyse (pour les plans 0002 représentés le seul objectif est de montrer leur orientation perpendiculaire à l'image, ne pas se fier à leur orientation dans le plan)



## **Annexe 5. Analyses EBSD sur les particules de graphite.**

Des analyses EBSD ont été entreprises afin d'observer l'orientation du graphite au sein des différentes particules. Une préparation des échantillons par polissage ionique à l'aide d'un équipement du type *Cross section polisher* a été réalisée. Les échantillons étudiés doivent être découpés sous la forme d'un parallélépipède aux faces opposés parfaitement parallèles, un premier polissage mécanique jusqu'au grade 1  $\mu\text{m}$  est réalisé avant d'installer les échantillons dans la machine. Un faisceau d'ions est alors projeté de manière parallèle à la surface à étudier et celui-ci abrase progressivement l'échantillon jusqu'à ce qu'une partie de la surface polie puisse être étudiée en EBSD. La Figure A5.1 présente une surface obtenue suite à ce type de préparation. La zone où le graphite peut être analysé en EBSD est celle proche du bord supérieur de l'échantillon à l'intérieur de la forme en V visible. La zone bruitée en dessous situe la limite d'abrasion du faisceau d'ions.

Des analyses ont été réalisées sur des échantillons moulés en sable et des échantillons centrifugés mais il n'a pas été possible d'obtenir de lignes de Kikuchi sur le graphite dans ce second cas où les nodules sont beaucoup plus petits. La taille des particules analysées apparaît alors comme un paramètre critique.

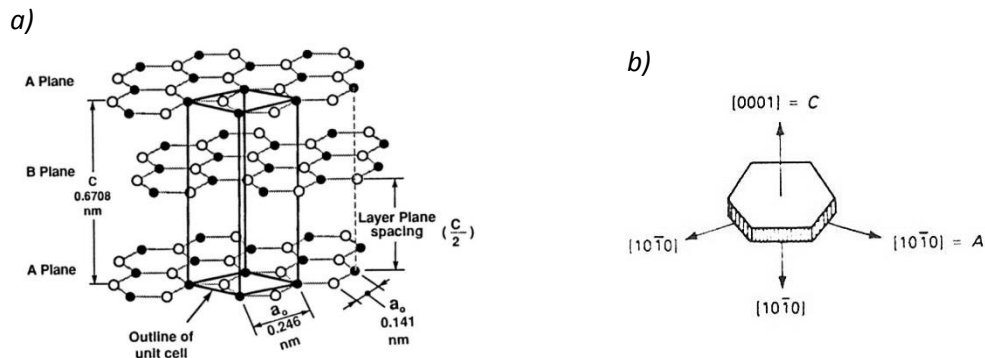


**Figure A5.1.** Zone préparée par polissage ionique à l'aide d'un *Cross section polisher*.

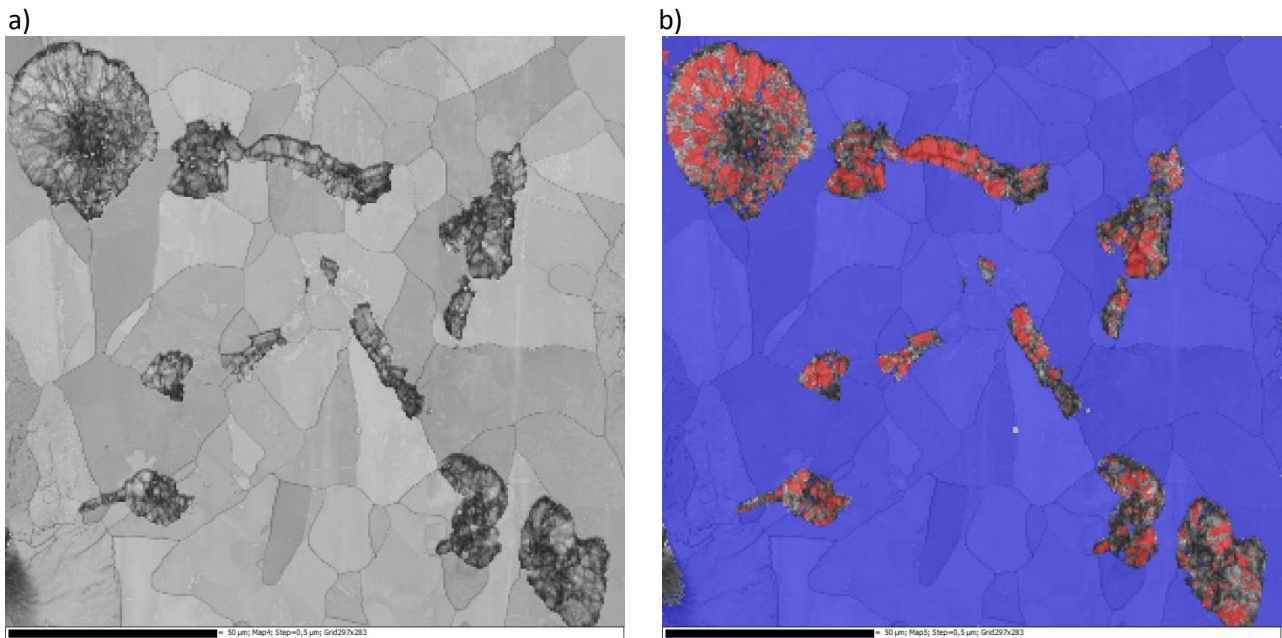
Les résultats présentés ici ont été obtenus sur l'échantillon moulé en sable pour lequel une forte addition d'aluminium a été réalisée (*KB\_Al\_2*). Le graphite se présente à la fois sous forme de nodules et de vermicules. Les Figures A5.2 et A5.3 rappellent la structure cristallographique du graphite et présentent une zone analysée en EBSD. Des représentations des figures de pôles inverses selon les différents axes de l'échantillon sont ensuite données. Cette analyse a d'abord été faite sur la totalité de la surface (Figure A5.4) puis sur certaines zones spécifiques pour lesquelles les figures



de pôles sont ajoutées (Figure A5.5 à 8). Pour le tracé de ces figures, seules les données récoltées sur le graphite ont été utilisées.

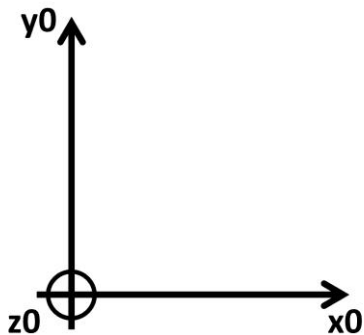


**Figure A5.2.** Structure cristallographique hexagonale du graphite [3] (a) et représentation schématique de cette structure à plus grande échelle [2] (b).

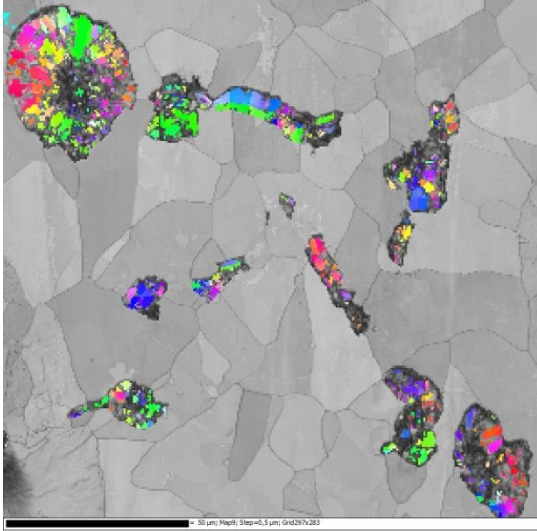


**Figure A5.3.** Image en contraste de bande de la zone observée (a) et représentation des phases détectées, en rouge le graphite et en bleu le fer bcc (b).

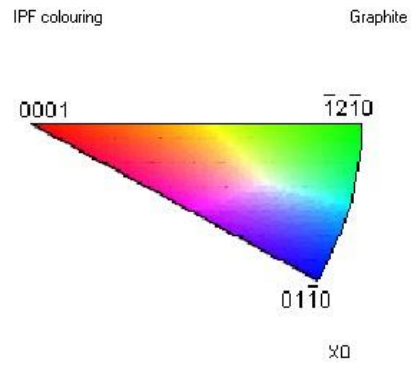
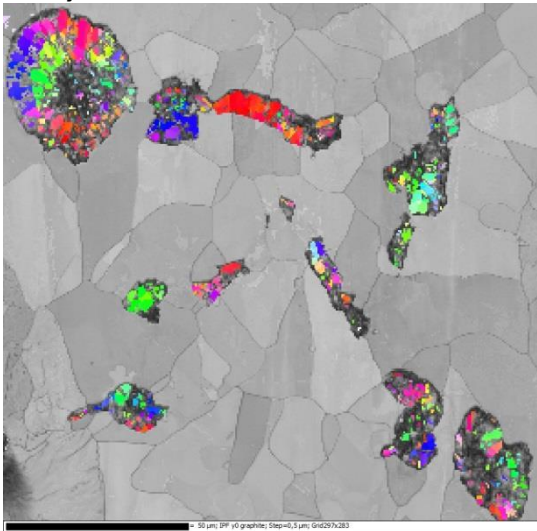
Pour rappel : orientation de l'échantillon



Selon x0



Selon y0



Selon z0

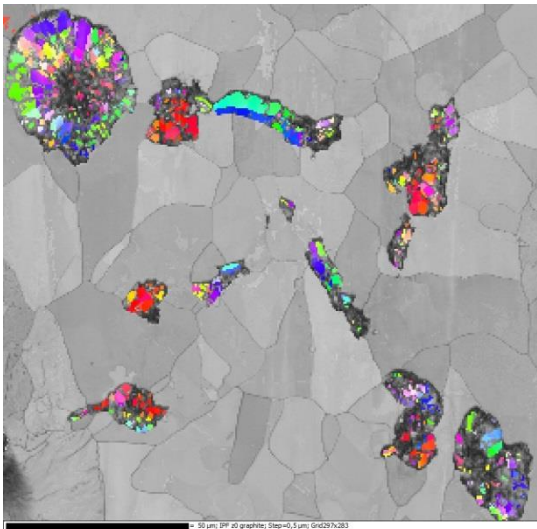


Figure A5.4. Figures de pôles inverses selon les différentes directions (pour le graphite).

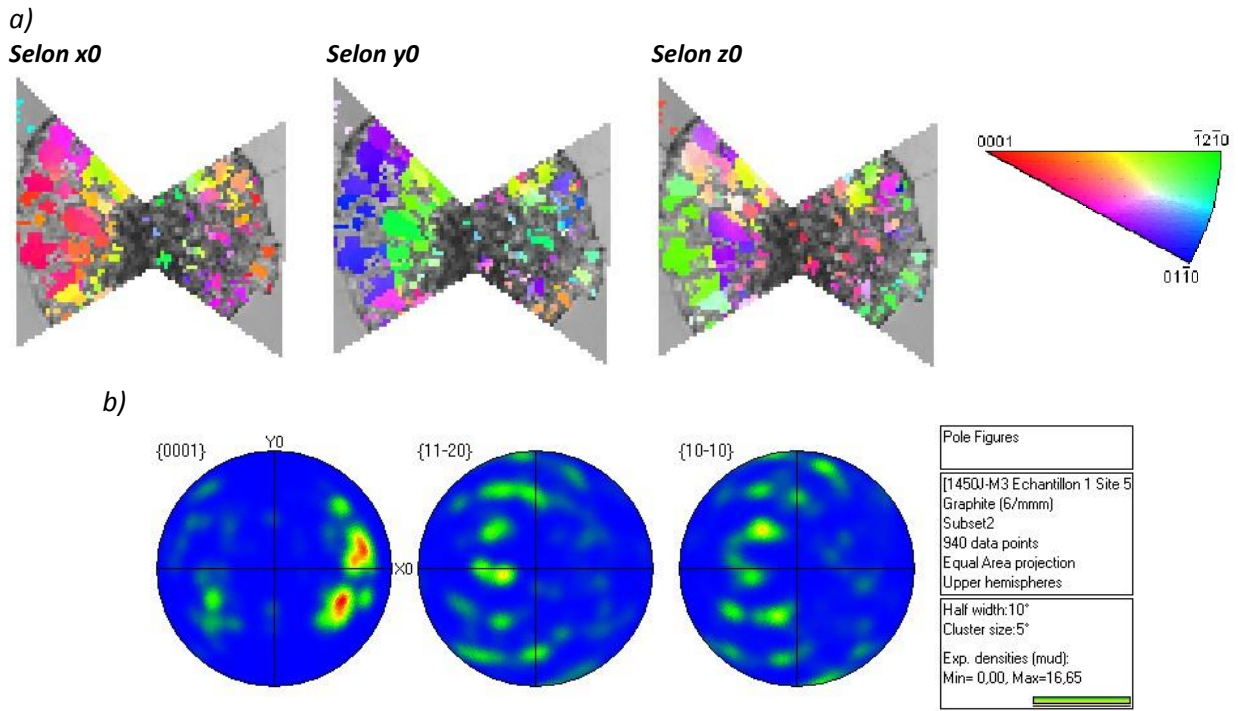


Figure A5.5. Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour une partie sélectionnée d'un nodule.

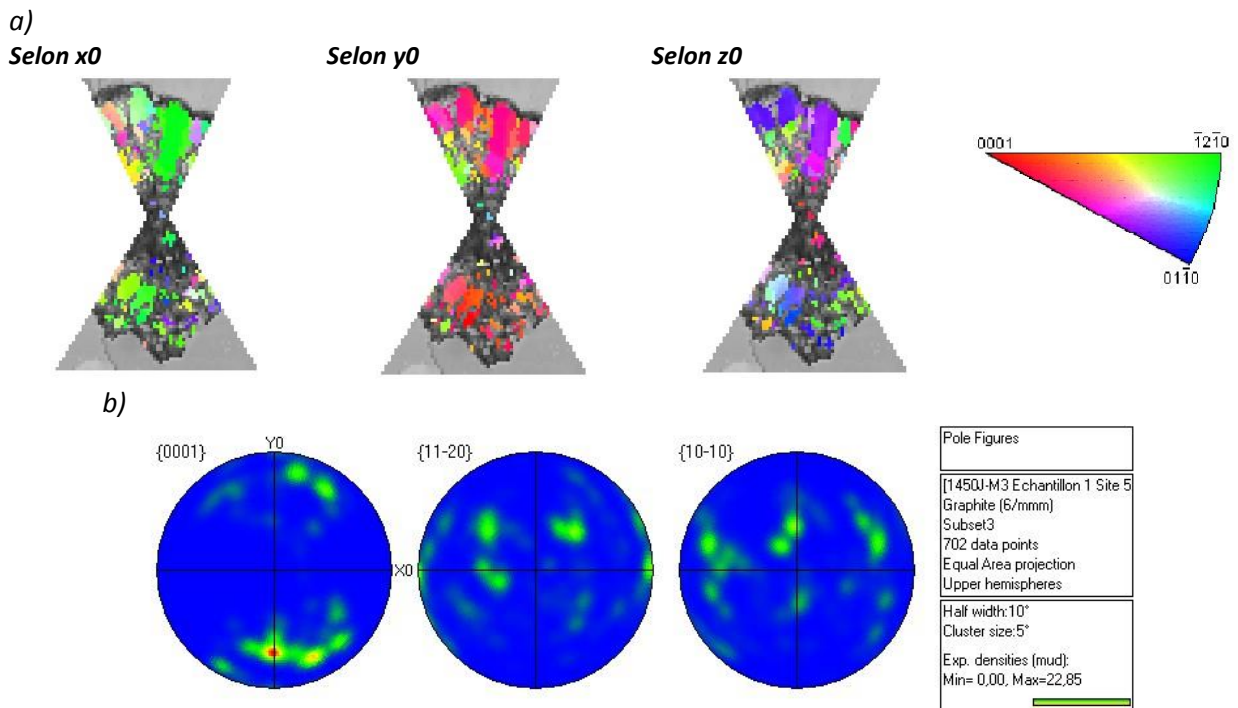


Figure A5.6. Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour la seconde partie du nodule sélectionné.

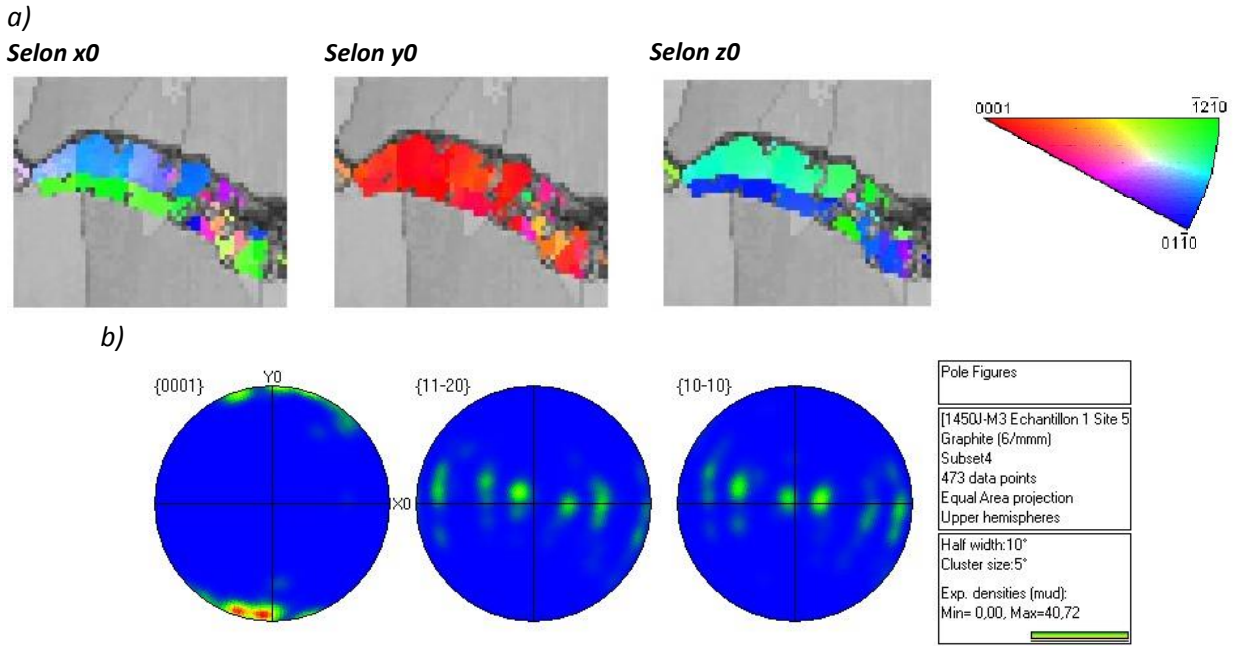


Figure A5.7. Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour un vermicule de graphite.

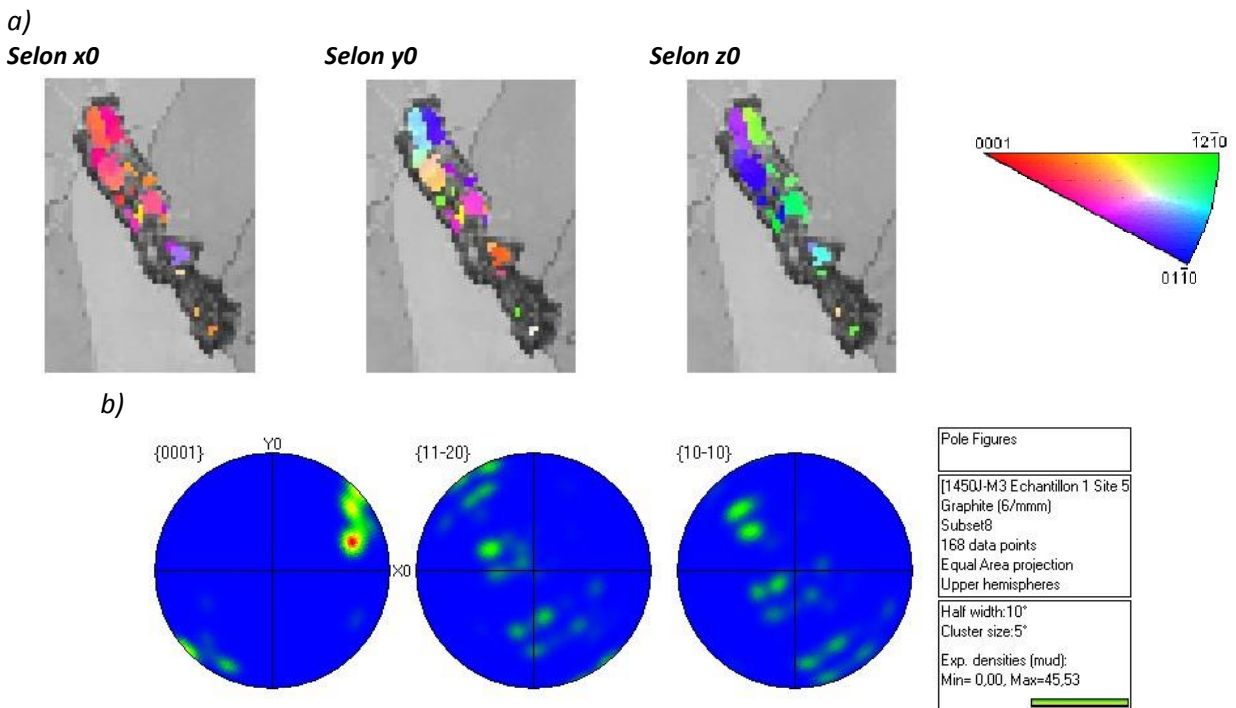
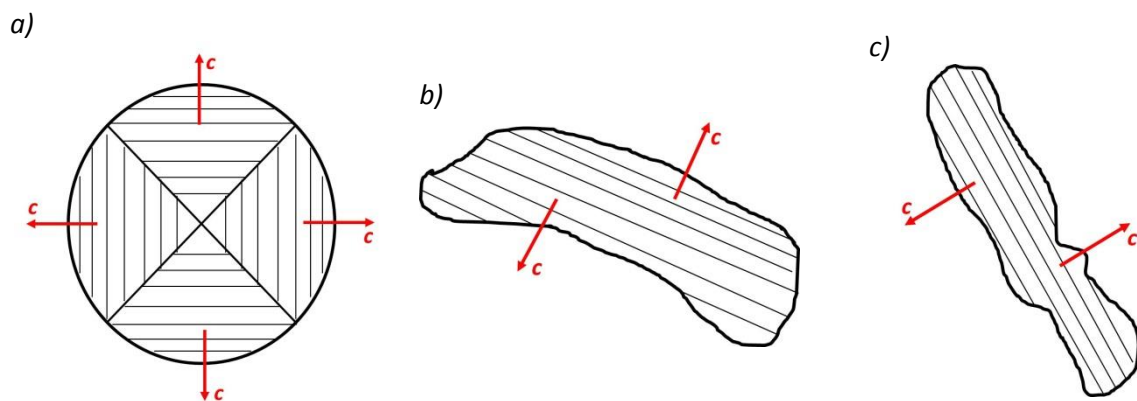


Figure A5.8. Figures de pôles inverses selon les différentes directions (a) et figures de pôles correspondantes (b) pour un second vermicule de graphite.

## Résultats – Conclusions

Toutes les observations s'accordent à dire qu'en ce qui concerne le nodule l'axe  $c$  (0001) du graphite est orienté de manière parallèle au rayon. Dans le cas du graphite vermiculaire, l'axe  $c$  est toujours orienté de manière perpendiculaire à la grande direction des particules. La Figure A5.9 schématise l'arrangement du graphite pour les différentes formes analysées.

Ces analyses ne font donc que confirmer des observations déjà largement reportées dans la littérature mais il est néanmoins très intéressant de pouvoir observer l'application de la technique EBSD au graphite présent dans les fontes. Parmi tous les tracés réalisés, les figures de pôles apparaissent comme un outil particulièrement utile pour représenter l'orientation du graphite dans les différentes particules.



**Figure A5.9.** Représentation schématique de l'orientation du graphite dans les différentes particules analysées.

## **Annexe 6. A 2-D nucleation-growth model of spheroidal graphite**

Jacques Lacaze<sup>a</sup>, Jacques Bourdie<sup>a,b</sup>, Manuel Jesus Castro de Roman<sup>c</sup>

*a - CIRIMAT, Université de Toulouse, ENSIACET, CS 44352, 31030 Toulouse cedex 4, France*

*b - Saint-Gobain Pont-à-Mousson, Les Longues Raies, BP 109, 54704 Pont-à-Mousson cedex, France*

*c – CINVESTAV Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila, Mexico, 25900*

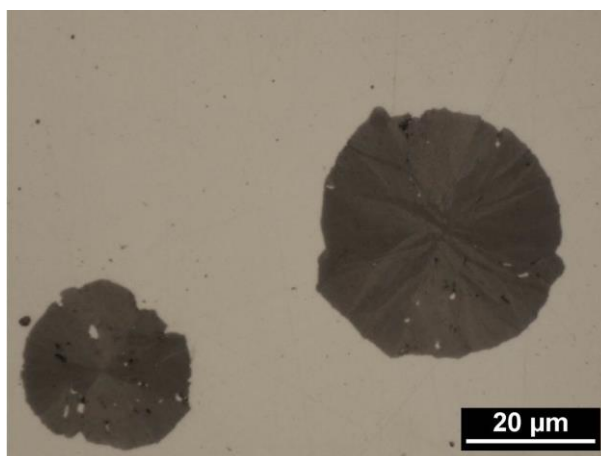
### **Abstract**

Analysis of recent experimental investigations, in particular by transmission electron microscopy, suggests spheroidal graphite grows by 2-D nucleation of new graphite layers at the outer surface of the nodules. These layers spread over the surface along the prismatic direction of graphite which is the energetically preferred growth direction of graphite when the apparent growth direction of the nodules is along the basal direction of graphite. 2-D nucleation-growth models first developed for precipitation of pure substances are then adapted to graphite growth from the liquid in spheroidal graphite cast irons. Lateral extension of the new graphite layers is controlled by carbon diffusion in the liquid. This allows describing quantitatively previous experimental results giving strong support to this approach.

**Keywords:** spheroidal graphite, cast iron, 2-D nucleation, lateral growth

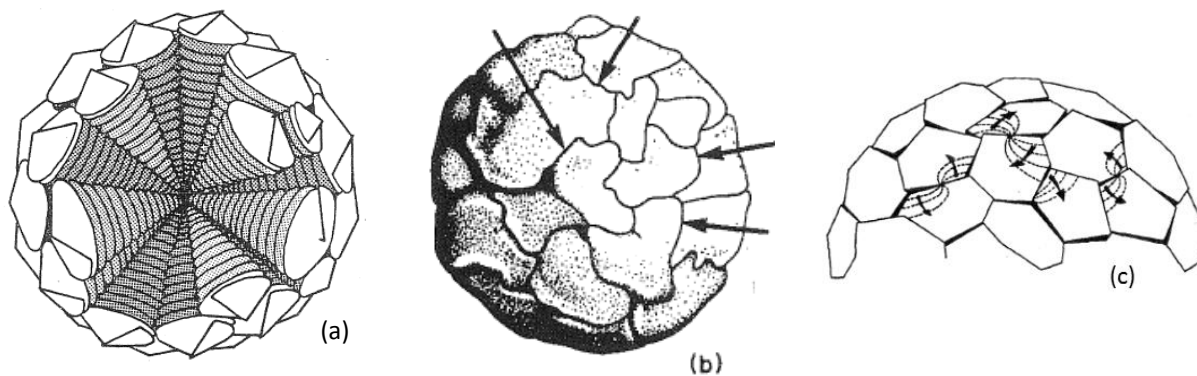
### **1 - Introduction**

Graphite spheroids in spheroidal graphite cast iron are known to consist of piling up of graphite layers having their c axis oriented parallel to the spheroid radius. To accommodate for the change in orientation in the tangential direction, the spheroids appear to be divided in adjacent sectors which are easily observed by optical microscopy as illustrated in Fig. 1. The change in orientation of the c axis at the boundary between two sectors may amount from 10 to several tens of degrees, while the orientation changes within sectors are more limited [1,2].



**Fig. 1.** Optical microscopy micrograph of spheroids showing sectors radiating from the centre.

It has long been recognized that graphite layers within spheroids are arranged in growth blocks which are elongated along the prismatic  $a$  direction of the graphite structure [3]. This would imply that graphite grows along the prismatic (tangential) direction during spheroidal growth even though the overall (apparent) growth direction is the radial one. Two types of models have been suggested in the past to account for this tangential growth: i) those based on screw dislocations [4] or cone-helix growth [5-7]; and ii) those based on the continuous growth of a graphite layer folding around the spheroid [8,9]. In the first type, tangential growth proceeds around screw dislocations or cones emanating from the spheroid's centre (Fig. 2-a), giving features that would agree with the observation of sectors. However, transmission electron microscopy (TEM) observations have shown that the orientation of the  $c$  axis along a sector tilts at random and in either ways [10] which implies that continuous growth around a screw dislocation did not occur. The second type of models (Fig. 2-b) would hardly explain the formation of sectors as already stressed by Gruzleski [9]. However, a slight modification where nucleation of new layers proceeds at the step between two neighbouring sectors which was suggested by Double and Hellawell [11] would (fig. 2-c).



**Fig. 2.** Growth of spheroidal graphite: (a) Schematic of screw-dislocation [5], (b) cabbage-leaf [9] and (c) 2-D nucleation and lateral extension of graphite layers [11].

There has been a renewed interest these last years for investigating the growth mechanism of spheroidal graphite [12-14]. Qing et al. [14] report observation of defects and dislocations in graphite, but do not seem to have observed long range ordered arrangements of these defects that would support the screw dislocation or the cone-helix mechanism. Amini and Abbaschian [12] observed both plate-like and spheroidal growth of graphite in Ni-C samples. They proposed a model for plate-like growth including thickening of the plates by 2-D nucleation and lateral extension of new graphite layers. To explain spheroidal growth, Amini and Abbaschian suggested a roughening transition at the graphite liquid interface which would have no reason for giving sectors as observed. Stefanescu et al. [13] proposed graphite spheroids build-up as so-called tad-pole dendrites. These dendrites emanate from the centre of the spheroids and are made of plate-like growth blocks stack upon each other, though not filling the space as does graphite in spheroids. Considering the model shown in Fig. 2-c and recent TEM observations [2,15] suggest to extend to spheroids the 2-D nucleation and growth model developed by Amini and Abbaschian [12] for plate-like growth of graphite from the liquid. Such an approach has been in fact already suggested based on a simple model [16] and is presented here in a much more formal and quantitative way.

## 2 - 2-D nucleation

Let  $n$  be the number of 2-D nuclei per unit area of the graphite/liquid interface. The nucleation rate  $J_a = \dot{n} = dn / dt$  is given by [17]:

$$J_a \approx \frac{N_A}{V_m^l} \cdot \left( \frac{L \cdot \Delta T}{R \cdot T \cdot T_m} \right)^{1/2} \cdot \frac{3 \cdot \beta \cdot D}{2 \cdot a_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T}\right) \quad (1)$$

where  $N_A$  is Avogadro's number,  $V_m^l$  is the molar volume of the liquid,  $L$  is the melting enthalpy and  $T_m$  the melting temperature,  $R$  the gas constant,  $T$  the current temperature and  $\Delta T = T_m - T$  is the undercooling,  $\beta$  corrects for structural factors [18],  $D$  is the diffusion coefficient in the liquid,  $a_0$  is the atomic radius,  $\Delta g^*$  is the excess energy needed for nucleus formation and  $k_B$  is Boltzmann's constant.  $\beta$  is expected to take values close to 1 for simple molecules (atoms) and lower than 1 for complex molecules, it will be set to 1 in all the following calculations.

In the above expression,  $L \cdot \Delta T / T_m$  is an estimate of  $\Delta G_m$ , the molar free enthalpy change upon melting of the solid. As suggested by Turnbull and Fisher [19], the fact that graphite precipitates here from an alloy and not from a pure melt may be accounted for by multiplying  $J_a$  by the atomic fraction of carbon,  $x_C$ . Equation (1) may thus be written:

$$J_a \approx x_C \cdot \frac{N_A}{V_m^l} \cdot \left( \frac{|\Delta G_m|}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \frac{3 \cdot \beta \cdot D}{2 \cdot a_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T}\right) \quad (2)$$



Considering nuclei at the surface of a nodule form as discs of radius  $r$  and height  $h$ , the corresponding free energy change is given as:

$$\Delta g = -\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \frac{|\Delta G_m|}{V_m^{gr}} + 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_e \quad (3)$$

where  $V_m^{gr}$  is the graphite molar volume and  $\sigma_e$  is the step energy by length. Differentiating with respect to  $r$  gives the critical value  $r^*$ :

$$r^* = + \frac{\sigma_e}{h \cdot |\Delta G_m| / V_m^{gr}} \quad (4)$$

and

$$\Delta g^* = + \frac{\pi}{h} \cdot \frac{\sigma_e^2}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \quad (5)$$

Note that  $h$  cannot be determined by this procedure and is most generally considered as being the height of one single atom layer. According to Cahn et al. [18], the step energy per length  $\sigma_e$  is related to the surface energy  $\sigma$  by:

$$\sigma_e = \sigma \cdot a \cdot \sqrt{\xi} \quad (6)$$

where  $a$  is the height of one single atom layer and  $\xi$  is interface diffuseness which is 1 at most for a sharp interface and can be much smaller in practice [18].

Using the expression for  $\sigma_e$  and setting  $h=a$ , one obtains:

$$r^* = + \frac{\sqrt{\xi} \cdot \sigma}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \quad (7)$$

$$\Delta g^* = + \frac{\pi \cdot a \cdot \xi \cdot \sigma^2}{|\Delta G_m| / V_m^{gr}} \quad (8)$$

Calculations have been made with  $x_c=0.175$  which is the eutectic composition in the Fe-C system,  $a=a_0=3.51 \cdot 10^{-10}$  m (distance between basal planes),  $D=5 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> as previously selected [20],  $\sigma=1$  J·m<sup>-2</sup> for the prismatic planes (see the review of available data [21]),  $V_m^1=7.5 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> and  $V_m^{gr}=5.31 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>,  $T=1450$  K, and  $|\Delta G_m|=13.64 \cdot \Delta T$  J·mol<sup>-1</sup> [22], where  $\Delta T$  is the undercooling with respect to the graphite liquidus and is defined positive. One obtains:

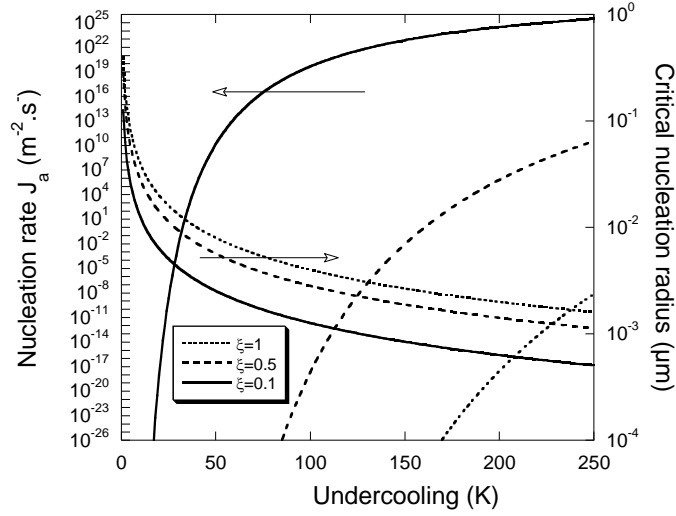
$$r^* = \frac{0.4 \cdot \sqrt{\xi}}{\Delta T} \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad (9)$$

$$\Delta g^* = \frac{4.3 \cdot 10^{-16} \cdot \xi}{\Delta T} \text{ J} \quad (10)$$

$$J_a \approx 10^{28} \cdot (\Delta T)^{1/2} \cdot \beta \cdot \exp\left(-\frac{21500 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (11)$$

for  $T=1450$  K.

Figure 3 shows  $r^*$  and  $J_a$  versus  $\Delta T$  calculated for  $\beta$  set to 1 and  $\xi$  set to 0.1, 0.5 and 1. A value of  $\xi$  of about 0.1 would seem reasonable as it would give a few hundreds of nuclei per second on the outer surface of a nodule 10  $\mu\text{m}$  in radius growing at an undercooling of 50 K.



**Fig. 3.** 2-D nucleation rate and radius of the critical nuclei versus undercooling (with respect to graphite liquidus) for three values of  $\xi$ .

### 3 - Growth kinetics

For describing the effective growth of a faceted crystal along the direction of the facet plane, Cahn et al. [18] and Hillig [17] considered two limits for 2-D nucleation and growth, when either nucleation or spreading of the layers is controlling.

In the first case, it is considered that a new layer nucleates only when the previous layer has spread over the corresponding crystal facet, this is the so-called MNG (mono-layer growth) process [23]. Following Tiller [24], we can ask the question: "What is the radius of disk,  $R$ , of a crystal facet which has unit probability that a new nucleus will form on top of the disk in the time  $\tau$  that it takes to the original disk to grow to its maximal extension?" Assuming a constant ledge velocity, one then has:

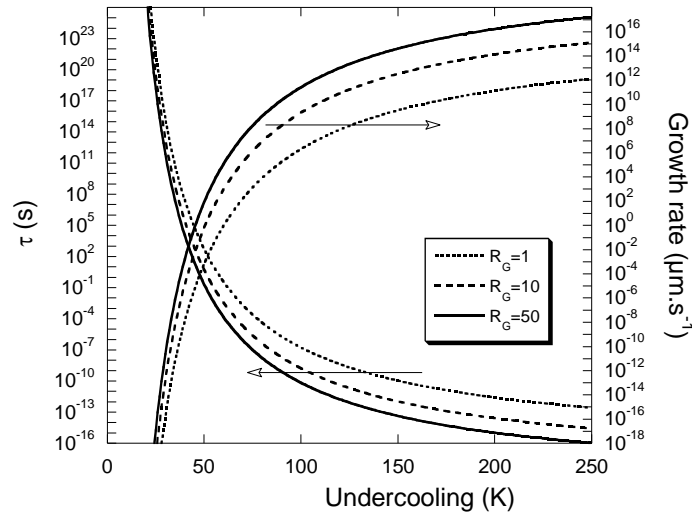
$$J_a \cdot (\pi \cdot R^2) \cdot \tau = 1 \quad (12)$$

For the present case, we shall consider that the crystal facet is the outer surface of a sector. If a nodule of radius  $R_G$  has  $N_s$  similar sectors, then:

$$\tau = \frac{N_s}{J_a \cdot (4 \cdot \pi \cdot R_G^2)} \quad (13)$$

Within this time interval  $\tau$ ,  $N_s$  new nuclei are expected to spread over the surface of the  $N_s$  sectors, i.e. on a distance that scales as  $L_S = 2 \cdot R_G \cdot \sqrt{\pi / N_s}$ . Figure 4 illustrates the change of  $\tau$  versus undercooling (with respect to graphite liquidus) for  $\xi=0.1$ ,  $N_s=100$  and  $R_G$  set to 1, 10 and 50  $\mu\text{m}$ .

When the nucleation rate becomes reasonable – at an undercooling larger than 50 K as seen above – the corresponding spreading time becomes so small that this model does not seem to be appropriate. This has been emphasized by plotting on the same graph the corresponding spreading velocity, which becomes unphysically high for undercoolings higher than 50 K. This trend is certainly related to the fact that the far field diffusion of carbon is not accounted for by the model which was derived for precipitation in pure melts.



**Fig. 4.** Evolution with undercooling of the time interval between nucleation events and of the corresponding spreading velocity for three spheroid radii  $R_G$  (indicated in microns in the figure) according to the MNG model.

The other alternative is the so-called PNG (poly-layer growth) mechanism [23] that is controlled by the growth rate and not by the nucleation rate. The growth rate  $G$  is now given as [17]:

$$G_{\text{PNG}} = a \cdot \left( \frac{\pi}{3} \cdot J_a \cdot (V_1)^2 \right)^{1/3} \quad (14)$$

where  $V_1$  is the spreading rate of the ledge and has been here assumed constant. Other exponents and relations could be obtained when using different laws for spreading rate [23].

If there is no constraint,  $V_1$  can be expressed as its value for a straight ledge,  $V_\infty$ , which is according to Cahn et al. [18]:

$$V_\infty = \frac{D \cdot |\Delta G_m|}{h \cdot R \cdot T} \cdot \beta \cdot (2 + \xi^{-1/2}) \quad (15)$$

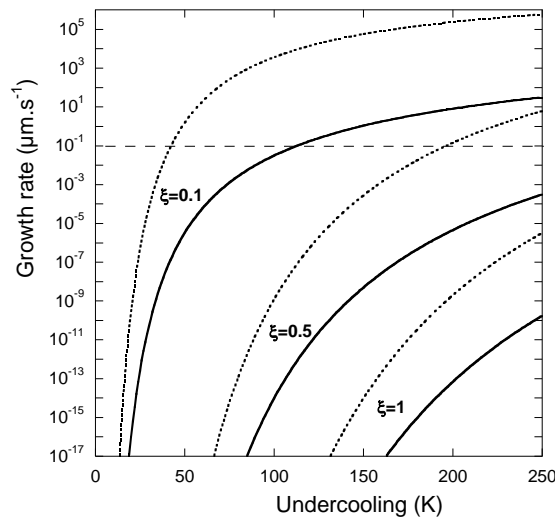
Inserting this latter expression in equation (14), one obtains for the PNG process with  $h=a$ :

$$G_{\text{PNG}} = \left( \frac{\pi}{2} \cdot X_C \cdot \frac{N_A}{V_m^1} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{|\Delta G_m|}{R \cdot T} \right)^{5/6} \cdot \beta \cdot (2 + \xi^{-1/2})^{2/3} \cdot D \cdot \exp\left( -\frac{\Delta g^*}{3 \cdot k_B \cdot T} \right) \quad (16)$$

With the values already used,  $G_{\text{PNG}}$  becomes:

$$G_{\text{PNG}} \approx 0.05 \cdot (\Delta T)^{5/6} \cdot \beta \cdot \left(2 + \xi^{-1/2}\right)^{2/3} \cdot \exp\left(-\frac{7200 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \text{ m.s}^{-1} \quad (17)$$

Figure 5 shows with dotted lines the evolution of  $G_{\text{PNG}}$  according to equation (17) for  $\beta$  set to 1 and  $\xi$  set to 0.1, 0.5 and 1. The horizontal interrupted line corresponds to the experimental thickening rate of graphite plates along their  $c$  direction as estimated by Amini and Abbaschian [12]. This value of  $0.1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  is obtained for an undercooling of 40 K at  $\xi=0.1$  and 200 K at  $\xi=0.5$ , both values being well within the reported experimental range [12] of undercooling values with respect to graphite liquidus.



**Fig. 5.** Overall growth rate of a graphite spheroid according to the PNG model as function of undercooling, for three values of  $\xi$ . Dotted lines are according to equation (17) and solid line to equation (29). The horizontal line corresponds to the experimental thickening rate of graphite plates estimated by Amini and Abbaschian [12].

For the same reason than for the MNG model, the PNG model is expected to predict too high growth rates. There is an alternative approach to express  $V_{\infty}$  which appears more convenient in the case of alloys. Following Amini and Abbaschian [12],  $V_{\infty}$  in the above treatment could as well be estimated as the diffusion-controlled growth rate of a plate of thickness  $2 \cdot \rho$ . The validity of such an approach has been discussed by Doherty [25]. Amini and Abbaschian made use of a Zener-type formulation which gives [26]:

$$V_{\infty} = \frac{D}{k} \cdot \frac{V_m^{\text{gra}}}{V_m^{\text{l}}} \cdot \left(\frac{x_C^{1,0} - x_C^{\text{i}}}{x_C^{\text{gra}} - x_C^{\text{i}}}\right) \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho}\right) \quad (18)$$

where  $x_C^{1,0}$ ,  $x_C^{\text{i}}$  and  $x_C^{\text{gra}}$  are the carbon mole fraction in the bulk liquid, at the liquid graphite interface and in graphite respectively.  $\rho^*$  is the critical curvature radius of the plate tip that would

cancel the composition difference ( $x_C^{1,0} - x_C^i$ ).  $k$  is a constant of order unity, set to 1 by Amini and Abbaschian but to 2 by Hillert [26].

$\rho^*$  will be here considered as the critical radius for homogeneous nucleation:

$$\rho^* = + \frac{2 \cdot \sigma}{|\Delta G_m| / V_m^{gra}} \quad (19)$$

Using the usual Zener's proposal, the plate grows at the maximum possible rate which corresponds to  $\rho = 2 \cdot \rho^*$ , so that for  $k$  set to 2:

$$V_\infty = \frac{D}{8 \cdot \rho^*} \cdot \frac{V_m^{gra}}{V_m^1} \cdot \left( \frac{x_C^{1,0} - x_C^i}{x_C^{gra} - x_C^i} \right) \quad (20)$$

According to the Fe-C phase diagram,  $x_C^0 - x_C^i \approx \Delta T / 11900$  where  $\Delta T$  is the undercooling with respect to graphite liquidus close to the eutectic composition. With  $x_C^{gra} = 1$  and  $x_C^i$  approximated to the eutectic composition, i.e.  $x_C^i = 0.175$ , and all other values as before,  $V_\infty$  can be expressed as:

$$V_\infty = 6.0 \cdot 10^{-8} \cdot (\Delta T)^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (21)$$

At an undercooling of 50 K, this expression leads to a growth rate of  $150 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  which is two orders of magnitude higher than the steady state value reported by Amini and Abbaschian [12]. In fact, these authors did introduce a value of  $5 \mu\text{m}$  for  $h^*$  instead of the calculated value of  $\rho^*$ , and this explains most of the discrepancy between the two estimates.

Alternatively, the growth rate  $V_\infty$  of the plate could be calculated using the model developed by Trivedi [27] which relates the Péclet number,  $P = \rho \cdot V_\infty / 2 \cdot D$ , to the dimensionless supersaturation,  $\Omega_0 = (x_C^{1,0} - x_C^i) / (x_C^{gra} - x_C^i)$ . With the values given above,  $\Omega_0 = 10^{-4} \cdot \Delta T$  and is small enough for any reasonable undercooling that the approximate solution worked out by Bosze and Trivedi [28] may be used. According to this solution, one has:

$$\frac{\rho^*}{\rho} = \frac{3}{32} \cdot \Omega_0 \quad (22)$$

and

$$P = \frac{9}{16 \cdot \pi} \cdot (\Omega_0)^2 \quad (23)$$

With further mathematical manipulations, Bosze and Trivedi arrived at:

$$V_\infty = \frac{9}{8 \cdot \pi} \cdot \frac{D}{\rho} \cdot (\Omega_*)^2 \quad (24)$$

where  $\Omega_*$  is given as:

$$\Omega_* = \frac{\Omega_0}{1 - \frac{2}{\pi} \cdot \Omega_0 - \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot (\Omega_0)^2} \quad (25)$$

Bosze and Trivedi stressed the fact that the solution thus obtained is valid over a quite large range of supersaturation values. Here however, we can restrict ourselves to low supersaturation values for which  $\Omega_* \approx \Omega_0$ . It is then of interest to compare the two above expressions (equations 20 and 24) of the growth rate by expressing their ratio. Without considering the change in molar volume, this ratio writes:

$$\frac{V_\infty^{\text{Zener}}}{V_\infty^{\text{Bosze}}} = \frac{8 \cdot \pi}{9 \cdot k} \cdot \frac{1}{\Omega_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho}\right) \quad (26)$$

This ratio scales as  $(\Omega_0)^{-1}$  indicating the Zener-type model can strongly overestimate the growth rate in the present case and thus that equation (24) is certainly to be preferred. Inserting the expression of  $\rho^*$  in the above final relation of Bosze and Trivedi gives:

$$V_\infty = \frac{27}{256 \cdot \pi} \cdot \frac{D}{\rho^*} \cdot (\Omega_0)^3 \quad (27)$$

With the same numerical values as before this writes:

$$V_\infty \approx 2 \cdot 10^{-16} \cdot (\Delta T)^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (28)$$

The overall growth rate  $G$  of a nodule of radius  $R_G$  from the liquid is now calculated according to the PNG model. After insertion of the appropriate values in equation (14), one obtains:

$$G_{\text{PNG}} = 2.6 \cdot 10^{-11} \cdot (\Delta T)^{17/6} \cdot (\beta)^{1/3} \cdot \exp\left(-\frac{7200 \cdot \xi}{\Delta T}\right) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (29)$$

The solid lines in Figure 5 show the evolution of the  $G_{\text{PNG}}$  according to equation (29) for  $\beta$  set to 1 and  $\xi$  set to 0.1, 0.5 and 1 as before. As expected, the predicted values are much lower than those calculated with equation (17) at any undercooling. Interestingly enough, it is seen that the  $G_{\text{PNG}}$  value for  $\xi=0.1$  levels out in the range of undercoolings of interest.

#### 4 - Application

As a check of the appropriateness of the above approach, it was applied to previously reported results [16]. In these experiments, a sample (8 mm in diameter, 10 mm in height) of cast iron with 3.75 wt.% C and 2.7 wt.% Si was remelted in graphite crucibles by heating up to 1350°C. The cast iron had been spheroidized with a slight over-treatment in magnesium for allowing short remelting. However, to avoid too large magnesium loss which would have hindered spheroidal growth during solidification, the samples were cooled immediately after reaching 1350°C. Two

cooling rates were used, 20°C/min (referred as "slow" cooling rate afterwards) or 350°C/min (referred as "high" cooling rate). Before introducing a sample in the crucible, some commercial inoculant amounting to 0.2% of the weight of the sample was located at the bottom of the crucible.

After processing, the samples were sectioned afterwards along a vertical axial section and prepared for metallographic observations. Figure 6 shows an example of the upper surface of one sample cooled at 20°C/min. Large spheroids are seen to have grown and floated while the remaining of the sample consisted in a standard microstructure of a spheroidized cast iron. The large spheroids are expected to have nucleated at the bottom of the sample as soon as the metal started to cool from 1350°C and to have grown freely in the liquid until the bulk of the material solidified as the eutectic temperature was reached. If an eutectic undercooling of 10-20°C is considered, this latter temperature must have been about 1150°C. Accordingly, the time for growth of the graphite precipitates from the liquid was about 34 s and 600 s for fast and slow cooling respectively.

The half-size of the five largest precipitates of the two samples was then measured for comparison with predicted spheroid radius. These measurements are reported in figure 7 as rectangles showing the scatter of the data.



**Fig. 6.** Upper part of the metallographic section of a sample cooled at 20°C/min.

At the start of cooling, the liquid is assumed saturated in carbon at a level corresponding to 1350°C. Then, during primary graphite growth, its carbon content  $x_C^l$  decreases. This must be accounted for in the calculations by tracking the evolution of the undercooling with respect to graphite liquidus. At any time during cooling, the change  $dx_C^l$  of  $x_C^l$  is obtained from a carbon balance as:

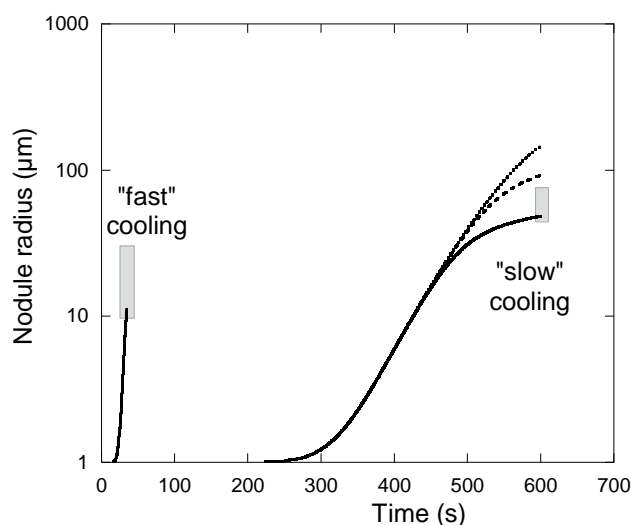
$$dx_C^l = - \frac{\frac{V_m^l}{V_m^{gra}} \cdot x_C^{gra} - x_C^l}{1 - g^{gra}} \cdot dg^{gra} \quad (30)$$

where  $g^{gra}$  and  $dg^{gra}$  are the volume fraction of graphite and its derivative. One has:

$$dg^{gra} = 4 \cdot \pi \cdot N^{gra} \cdot (R_G)^2 \cdot dR_G \quad (31)$$

in which  $N^{gra}$  is the number density of graphite spheroids.

At each time step, the value of  $\Delta T$  is thus updated according to the new value of  $x_C^1$ . Owing to the very limited number of primary spheroids that were observed at the top of the samples (figure 6), low values of  $N^{gra}$  were considered, namely 0.01, 0.1 and 1  $mm^{-3}$ . The calculated evolution with time of the spheroids radius is plotted in figure 7. In the case of fast cooling, changing the nodule count within the range considered had no effect and all three curves are superimposed. On the contrary, in the case of slow cooling, increasing the nodule count increases carbon pick up from the liquid and thus leads to a decrease of the final spheroids size. Comparison of the present calculations with experimental measurements shows a fair agreement when  $N^{gra}$  is between 0.1 and 1  $mm^{-3}$ .



**Fig. 7.** Time evolution of primary graphite spheroids in a melt cooled at a rate of 20 °C/min (slow cooling) or 350 °C/min (fast cooling).

## 5 - Conclusion

Reviewing past and recent experimental information on spheroidal graphite growth in cast iron suggests it grows by continuous 2-D nucleation and lateral extension of graphite layers at the outer surface of the nodules. A model corresponding to such a schematic has been derived for graphite precipitation from the liquid using a classical 2-D nucleation law and various laws for lateral extension of the new steps. Amongst these latter, the description based on growth controlled by carbon diffusion in the liquid gives satisfactory predictions when compared to experimental observations. In these models, values for all physical parameters are from literature information but interface diffuseness. Future extension of this approach is sought for accounting for the effect of impurities on lateral extension of the growth steps following previous approaches [29,30].

## Acknowledgment

This research has been partly supported by Saint-Gobain Pont-à-Mousson.



## References

- [1] K. Theuwissen, J. Lacaze, M. Véron, L. Laffont, *Nano-scale orientation mapping of graphite in cast irons*, *Materials Characterization* 95 (2014) 187-191.
- [2] K. Theuwissen, J. Lacaze, L. Laffont, *Structure of graphite precipitates in cast iron*, *Carbon* 96 (2016) 1120-1128.
- [3] R. Mitsche, G. Haensel, K. Maurer, H. Schäffer, *Recherches, par examen au microscope électronique notamment, sur les formes dégénérées du graphite dans les fontes G.S.*, *Fonderie* 270 (1968) 367-382.
- [4] M. Hillert, Y. Lindblom, *The growth of nodular graphite*, *J. Iron Steel Inst.* 148 (1954) 388-390.
- [5] D.D. Double, A. Hellawell, *Cone-helix growth forms of graphite*, *Acta Metal.* 22 (1974) 481-487.
- [6] Baihe Miao, Keming Fang, Weimin Bian, Guoxun Liu, *On the microstructure of graphite spherulites in cast irons by TEM and HREM*, *Acta Metal. Mater.* 38 (1990) 2167-2174.
- [7] Baihe Miao, D.O. Northwood, Weimin Bian, Keming Fang, Minz Heng Fan, *Structure and growth of platelets in graphite spherulites in cast iron*, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 225-261.
- [8] J.P. Sadocha, J.E. Gruzleski, *The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys*, in: B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard (Eds.), *The Metallurgy of Cast Iron*, Georgi Publishing Company, St. Saphorin, 1975, pp. 443-456.
- [9] J.E. Gruzleski, *On the growth of spherulitic graphite in nodular cast iron*, *Carbon* 13 (1975) 167-173.
- [10] J. Lacaze, K. Theuwissen, L. Laffont, M. Véron, *Misorientations in spheroidal graphite: some new insights about spheroidal graphite growth in cast irons*, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 117 (2016) 012024 doi:10.1088/1757-899X/117/1/012024
- [11] D.D. Double, A. Hellawell, *The nucleation and growth of graphite. The modification of cast iron*, *Acta Metal. Mater.* 43 (1995) 2435-2442.
- [12] S. Amini, R. Abbaschian, *Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase*, *Carbon* 51 (2013) 110-123. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.019
- [13] D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larranaga, E. De la Fuente, R. Suarez, *On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts*, *Acta Mater.* 107 (2016) 102-126. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.047
- [14] J. Qing, V.L. Richards, D.C. Van Aken, *Growth stages and hexagonal-rhomboedral structural arrangements in spheroidal graphite observed in ductile iron*, *Carbon*, 116 (2017) 456-469. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.063
- [15] Dongdong Li, Ruixuan Tan, Jingxing Gao, Bingqiang Wei, Zheqiong Fan, Qizhong Huang, Kejian He, *Comparison of pyrolytic graphite spheres from propylene with spheroidal graphite nodules in steel*, *Carbon* 111 (2017) 428-438. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.018

- [16] R. Ghergu, L. Magnusson Åberg, J. Lacaze, *A possible mechanism for the formation of exploded graphite in nodular cast irons*, Materials Science Forum 790-791 (2014) 435-440. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.790-791.435
- [17] W.B. Hillig, *A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws*, Acta metall. 14 (1966) 1868-1869.
- [18] J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.W. Sears, *The molecular mechanism of solidification*, Acta metall. 12 (1964) 1421-1439.
- [19] D. Turnbull, J.C. Fisher, *Rate of nucleation in condensed systems*, The Journal of Chemical Physics 17 (1949) 71-73.
- [20] J. Lacaze, G. Lesoult, M. Castro, *Solidification of spheroidal graphite cast iron. Part II : numerical simulation*, Acta mater. 46 (1998) 997-1010.
- [21] U. de la Torre, J. Lacaze, J. Sertucha, *Chunky graphite formation in ductile cast irons: effect of silicon, carbon and rare earths*, Int. J. Mater. Res. 107 (2016) 1041-1050. DOI: 10.3139/146.111434
- [22] M. Hillert, V.V. Subba Rao, *Grey and white solidification of cast iron*, The Institute of Metals, ISI P110, pp. 204-212.
- [23] S.D. Peteves, R. Abbaschian, *Growth kinetics of solid-liquid Ga interfaces: Part II. Theoretical*, Metall. Trans. A 22A (1991) 1271-1286.
- [24] W.A. Tiller, *The science of crystallization – Microscopic interfacial phenomena*, Cambridge University Press, 1991, p. 81
- [25] R.D. Doherty, B. Cantor, *Computer modelling of ledge growth kinetics*, in: H.I. Aaronson (Ed.), Solid-state phase transformations, Met. Soc. AIME, Warrendale, 1982, pp. 547-553; and R.D. Doherty, *Diffusive phase transformations in the solid state*, in: R.W. Cahn, P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, Elsevier Science Publishers, 1983, pp.933-1030
- [26] M. Hillert, *The role of interfacial energy during solid state phase transformations*, Jernkont. Ann. 141 (1957) 757-789.
- [27] R. Trivedi, *The role of interfacial free energy and interface kinetics during the growth of precipitate plates and needles*, Metall. Trans. 1 (1970) 921-927.
- [28] W.P. Bosze, R. Trivedi, *On the kinetic expression for the growth of precipitate plates*, Metall. Trans. 5 (1974) 511-512.
- [29] N. Cabrera, D.A. Vermilyea, *The growth of crystals from solution*, in *Growth and perfection of crystals*, Int. Conf. on Crystal Growth, ed. R.H. Dorelus, Wiley and Sons, 1958, pp. 393-410.
- [30] N. Albon, J. Dunning, *Growth of sucrose crystals: determination of edge energy from the effect of added impurity on rate of step advance*, Acta Cryst. 15, 1962, 474-476.

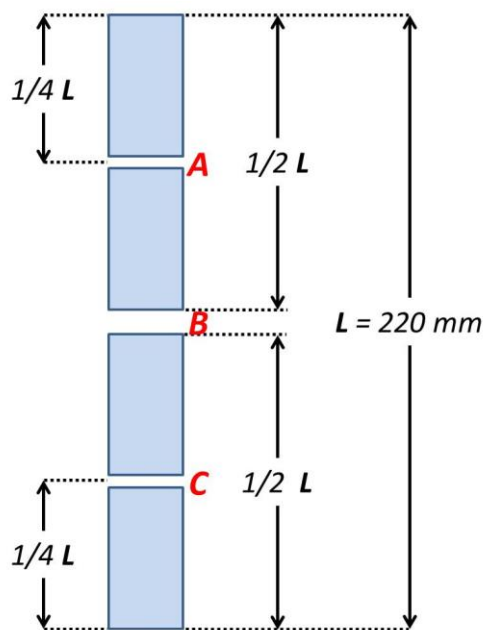
## **Annexe 7. Evolution de la microstructure le long des pièces centrifugées.**

Les tuyaux coulés durant cette étude ont un diamètre extérieur de 150 mm, une épaisseur de 3 mm pour une longueur de 220 mm. Le prélèvement des échantillons pour les observations métallographiques est fait au milieu de la longueur du tuyau afin de s'affranchir d'éventuels effets de bords. Une étude a cependant été réalisée afin de savoir s'il est indispensable de prélever les échantillons à mi-longueur ou si la microstructure observée dans d'autres zones est aussi représentative que celle analysée au centre.

### **Protocole expérimental**

Deux tuyaux présentant une dégénérescence du graphite le long de l'épaisseur ont été analysés après traitement thermique. Pour chaque tuyau trois échantillons ont été prélevés à 1/4 (zone A), 1/2 (zone B) et 3/4 (zone C) de la longueur (Figure A7.1). Les trois échantillons ont été préparés pour une observation métallographique classique.

La classification du graphite a été réalisée par analyse d'image à l'aide du logiciel Image J. Pour chaque échantillon, cinq images ont été prises au bord extérieur, à mi-épaisseur et au bord intérieur à un grossissement de x50 (la surface des images est de  $250 \times 190 \mu\text{m}^2$ ). Le graphite a été réparti en trois classes : VI, V et III à l'aide du facteur de forme SSF (Sphericity Shape Factor) d'équation :  $SSF = (4 \cdot \pi \cdot \text{Surface}) / (\text{Périmètre})^2$ . Le Tableau A7.1 précise la répartition des différentes classes de graphite en fonction de la valeur du facteur de forme.



**Figure A7.1.** Schéma de prélèvement des échantillons pour chaque tuyau dans les trois zones repérées A, B et C.

	<i>Graphite de forme III</i>	<i>Graphite de forme V</i>	<i>Graphite de forme VI</i>
<b>SSF</b>	$SSF \leq 0,6$	$0,6 < SSF \leq 0,8$	$0,8 < SSF$

**Tableau A7.1.** Classes de graphite en fonction de la valeur du facteur de forme SSF

## Résultats

Les figures des pages suivantes présentent une micrographie caractéristique de chacune des différentes zones (bord extérieur, mi-épaisseur et bord intérieur) des deux tuyaux et les mesures faites en analyse d'image (les données reportées sont les moyennes faites sur les cinq images).

Pour les deux tuyaux, tous les échantillons montrent une évolution de la forme du graphite entre le bord extérieur et le bord intérieur. Aucune différence significative n'est visible et les trois prélèvements apparaissent identiques dans les deux cas. Pour le tuyau 2 ceci est confirmé par les mesures en analyse d'image. Dans le cas du premier tuyau une seule différence est notable sur les mesures faites : la proportion surfacique de particules de forme V est plus importante au bord intérieur pour l'échantillon B, ce qui est compensé par une proportion surfacique plus faible pour les particules de forme III. Les pourcentages numériques sont similaires pour les trois échantillons. Cette simple différence s'explique par le fait que pour cet échantillon les particules classées de forme V ont une taille plus importante. Ceci entraîne donc une augmentation de leur proportion surfacique qui est visible sur les photos.

## Conclusion

Les observations et mesures réalisées montrent que pour les trois zones de prélèvement les microstructures analysées sont similaires et représentatives de la microstructure des tuyaux. Il est toujours nécessaire de faire attention à un effet de bord lors de la sélection des échantillons mais la zone de prélèvement possible apparaît assez large.

Tuyau 1

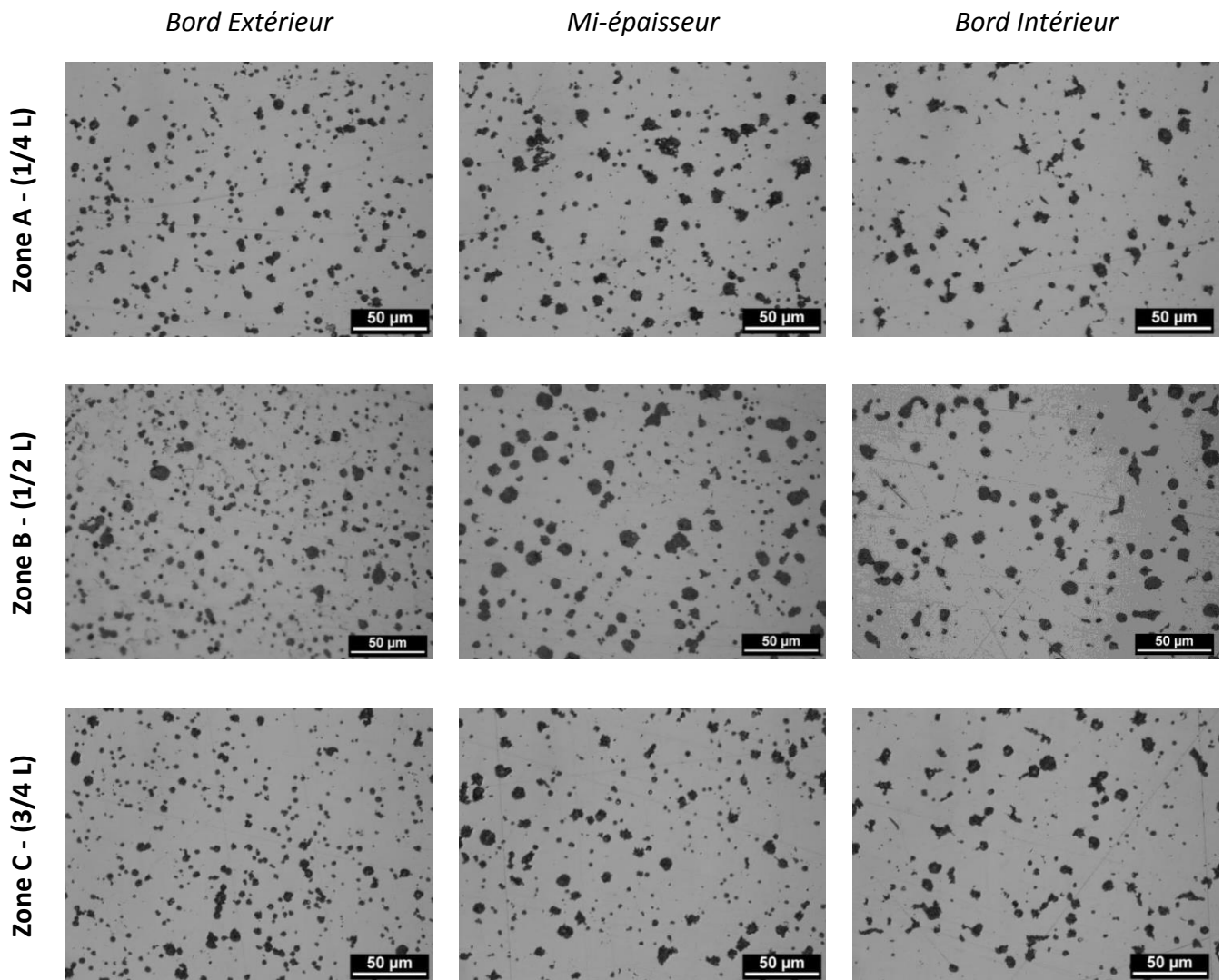


Figure A7.2. Observations au microscope optique des différents échantillons prélevés sur le premier tuyau.