

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Science et génie des matériaux

Présentée et soutenue par :
Susana MENDEZ BOVEDA

le : jeudi 25 octobre 2012

Titre :

Etude des effets des impuretés et des éléments d'addition
sur la croissance du graphite dans les fontes

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
CIRIMAT

Directeur(s) de Thèse :
Jacques LACAZE
Ramon SUAREZ CREO

Rapporteurs :

Dominique DALOZ
Alain HAZOTTE

Membre(s) du jury :

Dominique DALOZ, Président
Jacques LACAZE, Membre
Denis DELAGNES, Membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser en premier lieu mes plus chaleureux remerciements à mon directeur de thèse Jacques Lacaze. Il a accepté de diriger ma thèse compte tenu des difficultés qui entraîne la direction d'une personne qui travaille dans un autre domaine, toujours occupée et avec un certain âge. J'en profite pour lui exprimer ici ma plus profonde gratitude.

Je remercie très sincèrement Alain Hazotte et Dominique Daloz d'avoir accepté de rapporter ma thèse et à Denis Delagne pour accepter à être membre du jury.

Je tiens également à remercier à AZTERLAN en tant que Centre de Recherche dans lequel je travaille, qui m'a toujours fait confiance dans mes différents projets et qui à permis le développement de ce travail dans ses installations. Et aussi à tous mes collègues avec qui j'ai pu partager les moments moins optimistes.

Enfin, je souhaite remercier ma famille (Gorka, Irene, Elena et Maria) pour leur soutien constant. Il m'est impossible de trouver des mots pour dire à quel point je suis fière d'eux.

TABLE DE MATIÈRES

	Pag.
INTRODUCTION	1-15
CHAPITRE 1	
Improved Analytical Method for Chemical Analysis of Cast Irons Application to Castings with Chunky Graphite.	16-23
CHAPITRE 2	
Microstructure Investigation of Small-Section Nodular Iron Castings with Chunky Graphite.	24-29
CHAPITRE 3	
Analyse de la formation des inclusions par ATD.	30-42
CHAPITRE 4	
4.1 - Considérations Thermodynamiques.	43-54
4.2 – Solidification.	54-68
RÉFÉRENCES	69-70

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le graphite cristallise dans une structure hexagonale avec six faces prismatiques et deux faces basales. Dans la fonte, le graphite lamellaire présente une croissance essentiellement selon les faces prismatiques alors que le graphite sphéroïdal croît avec l'axe c parallèle au rayon des nodules.

La morphologie sphéroïdale du graphite confère aux fontes des propriétés mécaniques nettement supérieures à celles des fontes lamellaires. En fait, toute autre forme de graphite que la forme sphéroïdale conduit à un abaissement des propriétés mécaniques du matériau, c'est le cas des formes dégénérées du graphite.

La forme la plus courante de graphite dégénéré, par référence au graphite sphéroïdal, est celle connue comme graphite Chunky (CHG). Le graphite Chunky apparaît souvent, mais pas exclusivement, au centre thermique de pièces de grandes tailles (grandes sections) et pour des vitesses de refroidissements faibles. Il est caractérisé par des cellules de taille millimétrique contenant des agrégats de graphite interconnecté, voir la figure 1.

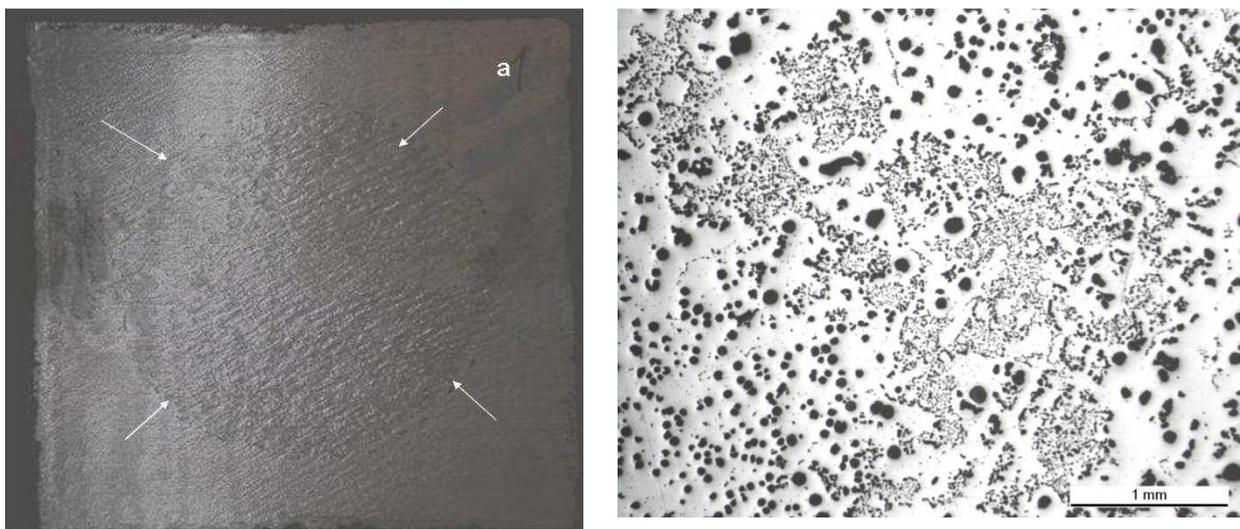


Figure 1 – A gauche, section macrographique d'un bloc cubique (30 cm de coté) présentant une zone à haute proportion de graphite Chunky, en contraste plus foncé et marquée par les flèches. A droite, micrographie d'une région avec graphite sphéroïdal et cellules de graphite Chunky.

Le diamètre moyen de chaque bras est très similaire dans toutes les branches et dans la plupart des cas ces branches s'achèvent par un bourrelet hémisphérique, ainsi que reporté par Gagné et Argo [GAG87]. Ces caractéristiques sont illustrées par les micrographies de la figure 2 qui ont été réalisées après dissolution de la matrice riche en fer.

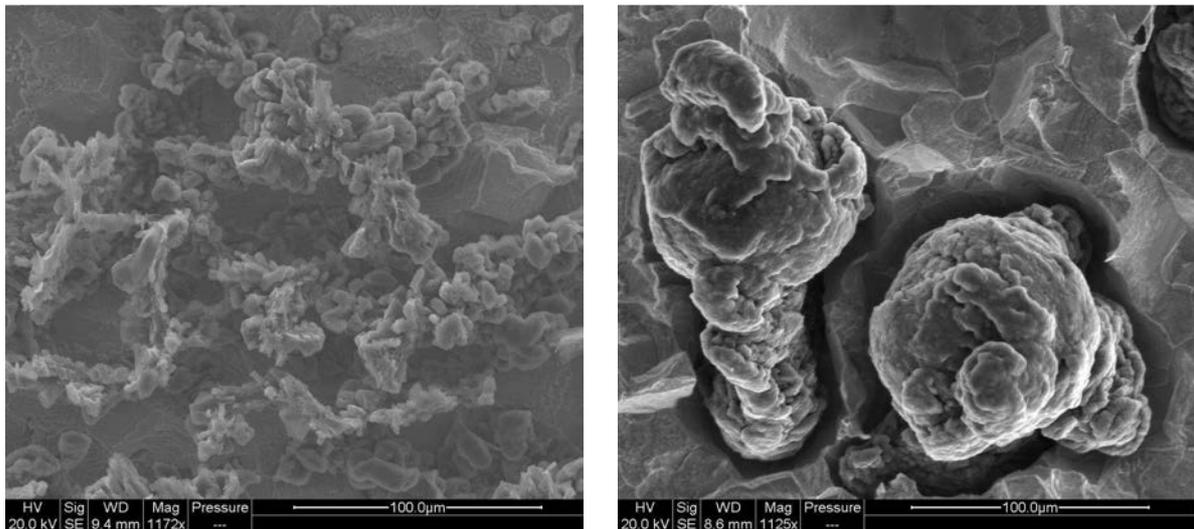


Figure 2 – A gauche, branches de graphite interconnecté dans une zone de graphite Chunky après élimination de la matrice. A droite, détail de l'extrémité de deux branches qui se terminent en un nodule partiel.

Les causes de dégénérescence du graphite ne font pas l'objet d'un consensus parmi les personnes ayant travaillé sur ce sujet. Pour ce qui concerne le graphite Chunky, la transition brusque mise en évidence sur la figure 1 pourrait faire penser à une macroségrégation. De fait, plusieurs auteurs ont proposé cette explication [SUB82, JAV95], mais les tentatives de quantification [GAG87, PRI91, KAL06] ne sont pas concluantes. Les teneurs en cause sont très faibles et les techniques analytiques employées n'ont pas toujours été les plus adéquates.

Nous avons relevé ce défi et les résultats obtenus font l'objet du **chapitre 1** de ce mémoire ("Improved analytical method for chemical analysis of cast irons. Application to castings with Chunky graphite.", ISIJ International, 51, 2011, 242-249). Convaincus, peut-être à tort, que s'il y a macroségrégations elles devraient être plus marquées dans les cellules eutectiques, nous avons cherché à mettre au point une technique permettant de travailler avec très peu de matière, typiquement la taille des cellules de graphite Chunky.

Le tableau 1 liste les éléments qu'il peut être intéressant d'analyser dans les fontes. Ces éléments proviennent des matières premières ou des additions faites au métal pendant la fusion. Certains éléments, C, S et Si, sont présents avec des teneurs plus élevées par

rapport aux autres éléments et leur détection ne pouvait pas être améliorée, en sorte que les techniques habituelles ont été employées dans leur cas.

Al	As	Ba	Bi	C	Ce	Cd	Cr	Cu
La	Mn	Mg	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr
S	Sb	Se	Si	Sn	Te	Ti	V	Y
Zn								

Tableau 1 – Éléments les plus significatifs à doser dans une fonte.

Pour les autres éléments, généralement présents à teneurs très faibles, il a été nécessaire de développer, mettre au point et valider une méthode d'analyse avec une limite de quantification de 1 µg/g au lieu des 10-30 µg/g habituellement. La technique sélectionnée est la spectroscopie d'induction par plasma couplée à un détecteur de masses (ICP-MS). Cette technique possède un système de détection qui permet de travailler avec une très bonne sensibilité qui se traduit par des limites de détection très faibles. La calibration qui a été faite a permis de travailler avec une masse très petite, correspondant à un volume de quelques mm³ proche du volume occupé par une cellule de graphite Chunky.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur deux zones d'un bloc de 30 cm de côté (figure 1), l'une contenant une grande quantité de graphite Chunky (zone centrale) et l'autre en étant exempte (zone périphérique). De plus, un prélèvement de référence a été réalisé sur une pièce coulée de petite taille en fonte nodulaire. Dix prélèvements ont été faits sur les pièces et analysés; les valeurs moyennes, leur dispersion et les incertitudes ont été évaluées.

La figure 3 présente les valeurs pour quelques uns des éléments dosés, pour les prélèvements provenant de la zone avec du graphite Chunky (CHG), de celle exempte de cette dégénérescence (no-CHG) et de la fonte de référence (SGI). Bien que les prélèvements aient été semblables dans les trois cas, on note une moindre variation des mesures sur la fonte de référence. Ce résultat est certainement lié à ce que la taille de la microstructure est beaucoup plus fine pour ce matériau.

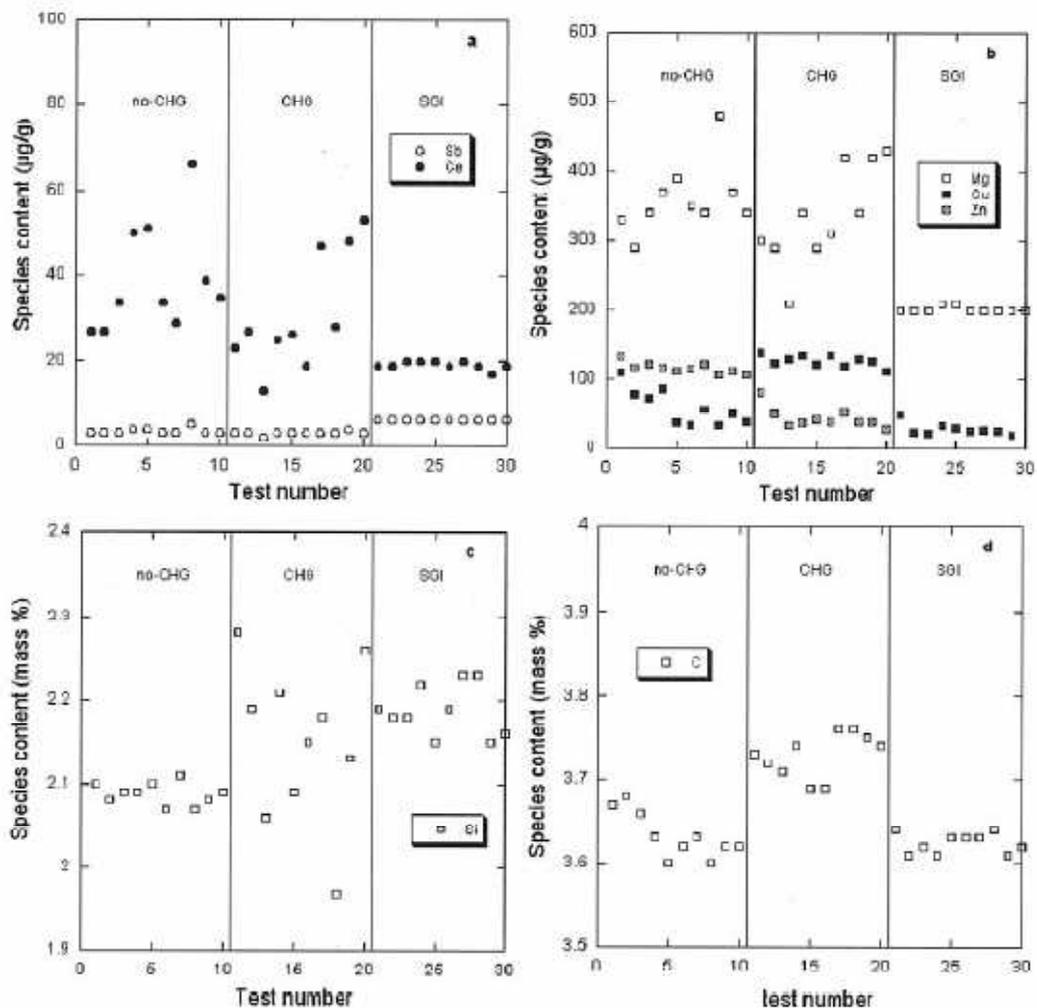


Figure 3 – Comparaison des résultats d’analyse de certains éléments dans trois échantillons de fonte: avec graphite Chunky (CHG), sans graphite Chunky (no-CHG) et une fonte de référence (SGI).

Pour la plupart des éléments, aucune différence significative n'a pu être décelée, et ce même pour les éléments connus pour leur influence sur la forme du graphite (Mg, S, Ce et Sb). On peut donc en conclure qu'il n'y a pas de macroségrégation associée à la solidification qui puisse expliquer la transition entre la zone sans graphite Chunky et la zone qui en présente.

Cette conclusion est en accord avec les quelques travaux semblables précédemment publiés. Nous avons tenté de comparer à la figure 4 les variations moyennes des teneurs entre zone affectée et zone non affectée évaluées dans ce travail à celles reportées par d'autres auteurs. On constate qu'il n'existe pas de relation claire entre les valeurs trouvées lors du présent travail et les valeurs reportées par d'autres auteurs.

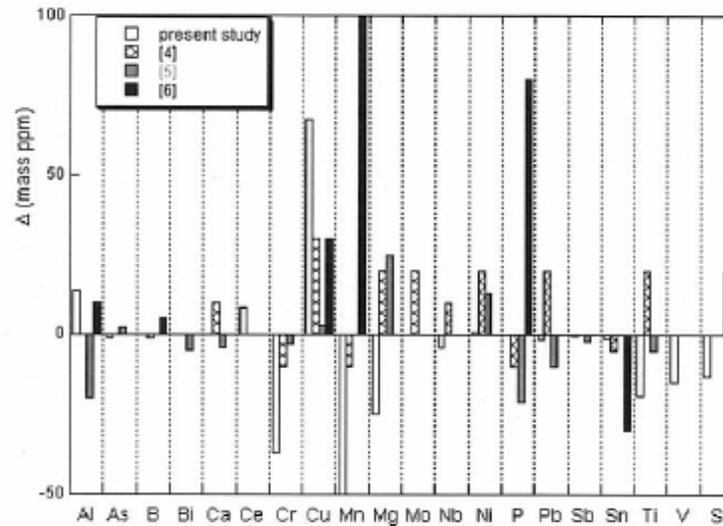


Figure 4 – Différence des compositions moyennes mesurées dans les zones à graphite chunky et exemptes de graphite chunky. Comparaison des résultats de cette étude avec ceux d'autres auteurs.

Cependant, d'autres éléments comme le C, le Cu et le Si, présentaient des teneurs très légèrement différentes entre les deux zones. Une macroségrégation spécifique à ces éléments étant exclue, ces différences sont apparues associées au fait que les analyses dans la zone affectée ont été réalisées sur des prélèvements contenant essentiellement des cellules à graphite Chunky. Le sens des différences, positif pour le carbone, négatifs pour le silicium et le cuivre, montre que dans le cas présent le graphite Chunky est apparu tôt durant la réaction eutectique.

Pour tenter de mieux comprendre la formation du graphite Chunky sans avoir à recourir à la coulée de gros blocs, nous avons réalisé des coulées de keel-blocks avec du métal surtraité. Les résultats obtenus se sont avérés très satisfaisants, ils font l'objet du **chapitre 2** ("Microstructure Investigation of Small-Section Nodular Iron Castings with Chunky Graphite", Key Engineering Materials 457, 2011, 52-57). 15 keel-blocks de type II (UNE-EN 1563) ont été coulés avec un métal de composition hypo, hyper ou presque eutectique, et diverses additions de terres rares ou de FeSiMg. La figure 5 montre la microstructure des échantillons hypo et hyper eutectiques dans des régions avec et sans graphite Chunky.

Plusieurs paramètres ont été mesurés, certains liés à la microstructure du matériau et d'autres concernant le dépôt d'inclusions. En ce qui concerne l'analyse microstructurale du matériau, il a été constaté, comme il était prévu, que la solidification commence par le développement d'austénite dans la fonte hypo-eutectique, alors que le premier dépôt

correspond à celui du graphite primaire dans la fonte hyper-eutectique. D'autre part, l'effet sphéroïdisant du Ce a été mis en évidence en évaluant son influence sur l'indice de nodularité (NI). Enfin, dans les blocks traités avec uniquement du Mg, le graphite Chunky apparaît quand la teneur en Si est très élevée.

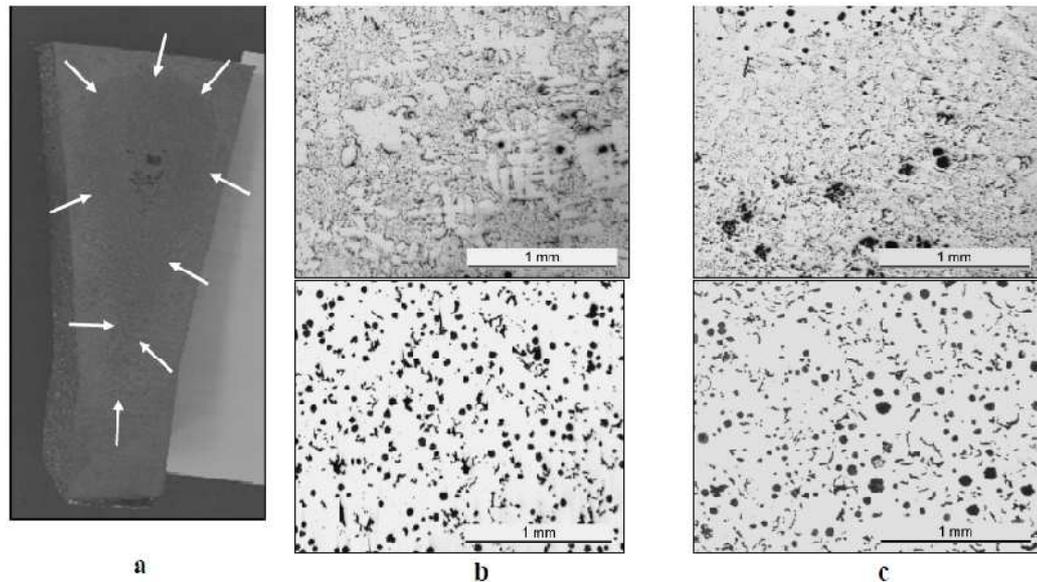


Figure 5 – Coupe transversale d'un keel-block avec graphite CHG (a), la zone affectée est plus foncée. A droite, micrographies des échantillons hypo (b) et hyper (c) eutectiques, sans CHG pour les figures de la ligne inférieure et avec CHG pour celles de la ligne supérieure.

Il a été constaté que le carbone équivalent des zones avec du graphite Chunky est plus proche de l'eutectique que celui des zones sans graphite Chunky. Cette «meso ségrégation» suggère que les cellules de graphite Chunky sont de nature eutectique.

En étudiant les sections métallographiques par microscopie électronique à balayage, on peut observer la présence de nombreux précipités contenant des éléments lourds et apparaissant clairs, ainsi qu'illustré par la micrographie de la figure 6. On a pu ainsi constater:

- Dans les échantillons traités avec du misch-metal (CeMM), les inclusions les plus nombreuses contiennent du Ce, du La et du S, et doivent certainement correspondre à un composé de type $(Ce,La)_xS_y$. Viennent ensuite, en terme de nombre, des précipités de type CeP. Quand de tels précipités sont observés, il est fréquent de trouver aussi des précipités de type Ce-O.

- Dans les cas des échantillons traités avec du FeSiMg (au lieu du CeMM), les inclusions les plus nombreuses sont du type MgS, et seules quelques rares inclusions de type $(\text{Ce},\text{La})_x\text{S}_y$ ont pu être observées, présentes sans doute à cause des terres rares contenues dans le FeSiMg et l'inoculant utilisés. Il a été noté aussi que le nombre d'inclusions est plus élevé pour les matériaux traités avec du CeMM que pour ceux traités au FeSiMg.

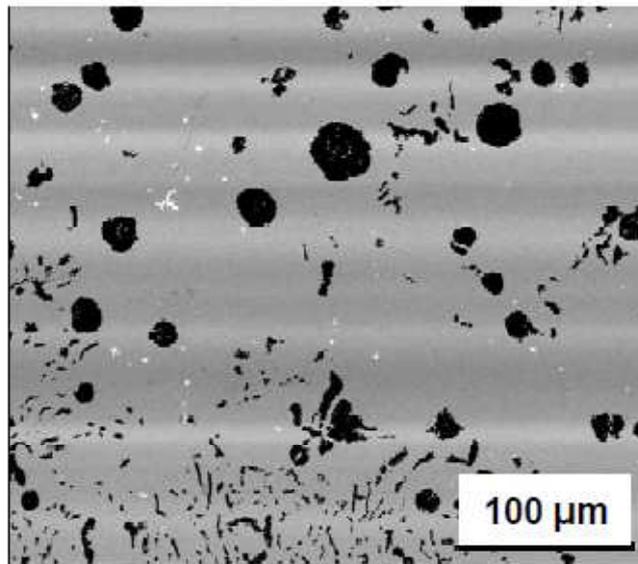


Figure 6 – Petites inclusions en contraste très clair apparaissant dans la matrice.

Il semble important de noter que de très rares inclusions contenant de l'oxygène ont pu être observées, et toutes hors des cellules de graphite Chunky. On peut donc se demander si le manque d'oxygène pourrait être l'une des clés de la dégénérescence du graphite. L'un des mécanismes possibles serait la quantité trop faible de germes pour le graphite puisque l'on sait que ces derniers se forment sur des oxydes ou des oxy-sulfures.

Quelques tentatives ont été faites pour corrélérer l'apparition de graphite Chunky et la teneur en oxygène dans le métal après coulée, elles ont été sans succès. Nous nous sommes alors tournés vers une caractérisation expérimentale des composés de type $(\text{Ce},\text{La})_x\text{S}_y$ observés. Pour cela, des expériences d'analyse thermique différentielle (ATD) ont été réalisées sur des échantillons présentant une quantité importante de graphite Chunky, elles font l'objet du **chapitre 3**. Le but de ces expériences étant de mettre en évidence les conditions de formation et de dissolution des inclusions $(\text{Ce},\text{La})_x\text{S}_y$, le matériau a été refondu en imposant

différentes températures maximales de chauffage (de 1200°C à 1400°C) et solidifié avec deux vitesses de refroidissement.

Après le chauffage et la fusion du matériau, le refroidissement devait permettre la re-précipitation partielle des inclusions si elles avaient été dissoutes ou leur simple croissance dans le cas contraire. En comparant les résultats pour les deux vitesses de refroidissement, on pouvait espérer préciser les parts respectives de germination et de croissance des inclusions. Les expériences ont été réalisées sur un matériau provenant de l'un des keel-blocks examinés au chapitre 2 (référence #6).

Les enregistrements d'ATD présentent des différences selon la température maximale du cycle et la vitesse de refroidissement, ainsi que le montrent les graphes de la figure 7.

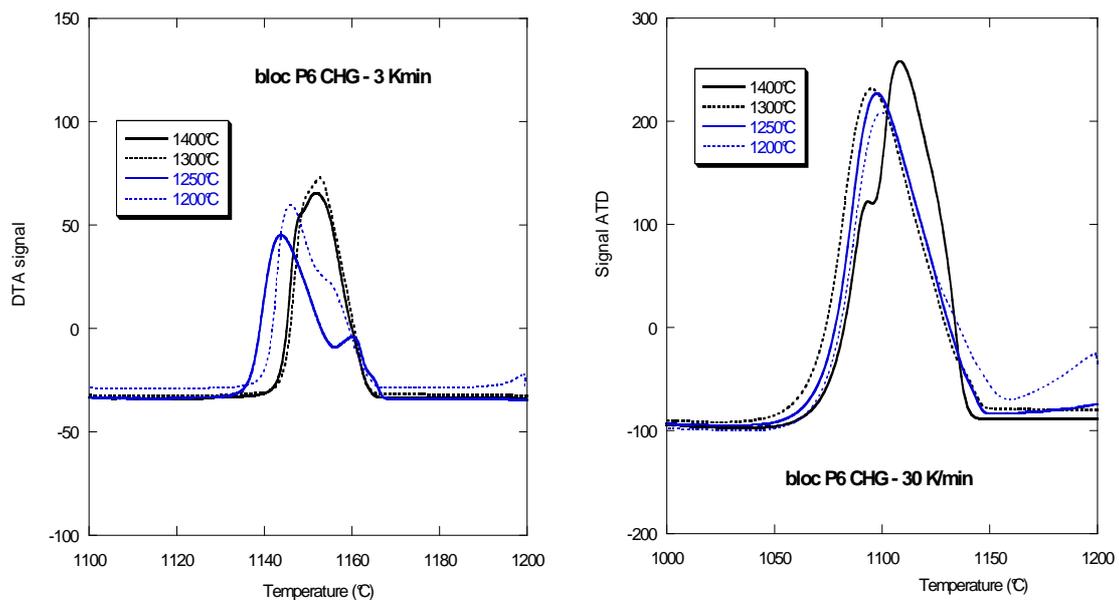


Figure 7 – Courbes d'ATD obtenues pour les quatre températures maximales et pour les deux vitesses de refroidissement employées.

Ces graphes montrent un pic de solidification eutectique débutant à la même température pour chaque vitesse de refroidissement, 1165°C pour 3K/min et 1150°C pour 30 K/min. Ce pic apparaît dédoublé pour deux des enregistrements effectués à 3 K/min, ce qui a pu être relié à la présence de deux types de graphite (type III, vermiculaire et type VI, sphéroïdal) dans les deux échantillons correspondants, alors qu'une seule forme de graphite a été observée pour les deux autres.

Pour la vitesse 30K/min, le pic de solidification eutectique apparaît unique à l'exception d'un enregistrement qui présente un accident à une température très basse, probablement associé à l'apparition de cémentite. Dans un cas, qui correspond à la température maximale de 1300°C, deux formes de graphite ont été observées alors que dans tous les autres cas une seule forme a pu être relevée.

Les inclusions présentes dans les échantillons d'ATD ont été recherchées en microscopie à balayage et caractérisées. Comme pour les keel-blocks, les inclusions les plus nombreuses sont de type $(\text{Ce},\text{La})_x\text{S}_y$. Leur nombre total et la surface moyenne des cinq plus grandes inclusions ont été évalués. Ces résultats sont résumés par le graphe de la figure 8.

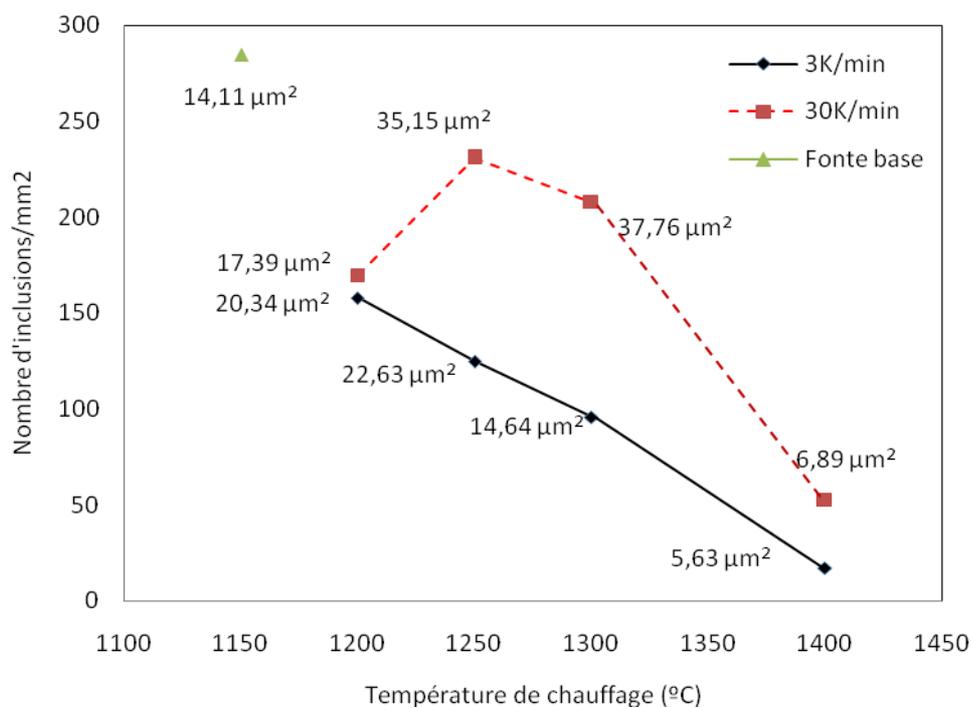


Figure 8 – Relation entre, d'une part, le nombre total d'inclusions et la surface moyenne des 5 plus grandes et, d'autre part, la température maximale de chauffage et la vitesse de refroidissement.

Le fait que la taille des particules examinées pour une température maximale de chauffage de 1200°C soit très légèrement supérieure à celle de la fonte de base fait penser à un phénomène de coalescence ou de précipitation à partir d'un liquide sursaturé. Cette précipitation dans ce domaine de température avait déjà été envisagée lors d'un travail précédent [LAC12]. Cependant, le nombre beaucoup plus faible d'inclusions après ce cycle d'ATD indique qu'une partie des éléments a du être oxydée ou volatilisée. Malgré cette

volatilisation, les particules les plus grandes observées après un chauffage jusqu'à 1250°C (refroidissement à 3 K/min et 30 K/min) et 1300°C (refroidissement à 30 K/min) sont plus grosses, suggérant que les précipités sont stables thermodynamiquement à ces températures. Enfin, après chauffage jusqu'à 1400°C, les particules apparaissent petites et en faible nombre, et ce pour les deux vitesses de refroidissement. On peut ainsi situer la température de dissolution des composés entre 1300 et 1400°C.

Sans aucun doute, une description thermodynamique pourrait servir de point d'appui pour expliquer l'interaction des éléments comme le cérium et le soufre en milieu liquide. Le but du traitement du métal avec les terres rares (Ce, La) est la sphéroïdisation du graphite, et donc en premier lieu la désoxydation et la désulfurisation du métal liquide. Les inclusions non métalliques qui se forment entre le soufre et les terres rares servent aussi de germes pour le graphite. Bien que Kozlov et Vorobyev [KOZ91] aient noté que les paramètres cristallins des oxy-sulfures de terres rares sont plus proches de ceux du graphite que ne le sont ceux des sulfures de terres rares, l'absence d'oxygène dans les échantillons analysés nous a amenée à ne considérer que les composés binaires du type CeS, Ce₂S₃ ou Ce₃S₄, où le cérium pourrait être substitué par le lanthane (mais ceci n'a pas été abordé dans ce travail).

Pour compléter les observations ci-dessus, nous avons donc cherché à prédire la possibilité de précipitation des sulfures de terres rares, en nous restreignant ici aux sulfures de cérium (**chapitre 4**). Pour cela, nous avons tout d'abord réalisé une recherche de données thermodynamiques et une comparaison des données trouvées entre elles pour sélectionner celles qui nous sont apparues les plus réalistes. A l'aide de l'énergie libre de Gibbs des différents sulfures de cérium, on peut tracer par exemple les courbes de double saturation présentées à la figure 9. La conclusion essentielle de l'analyse des données thermodynamiques disponibles est que la formation du sulfure CeS est peu probable pour les teneurs en soufre et cérium qui nous concernent, et que les sulfures qui apparaissent doivent être Ce₂S₃ ou Ce₃S₄ [KOZ91].

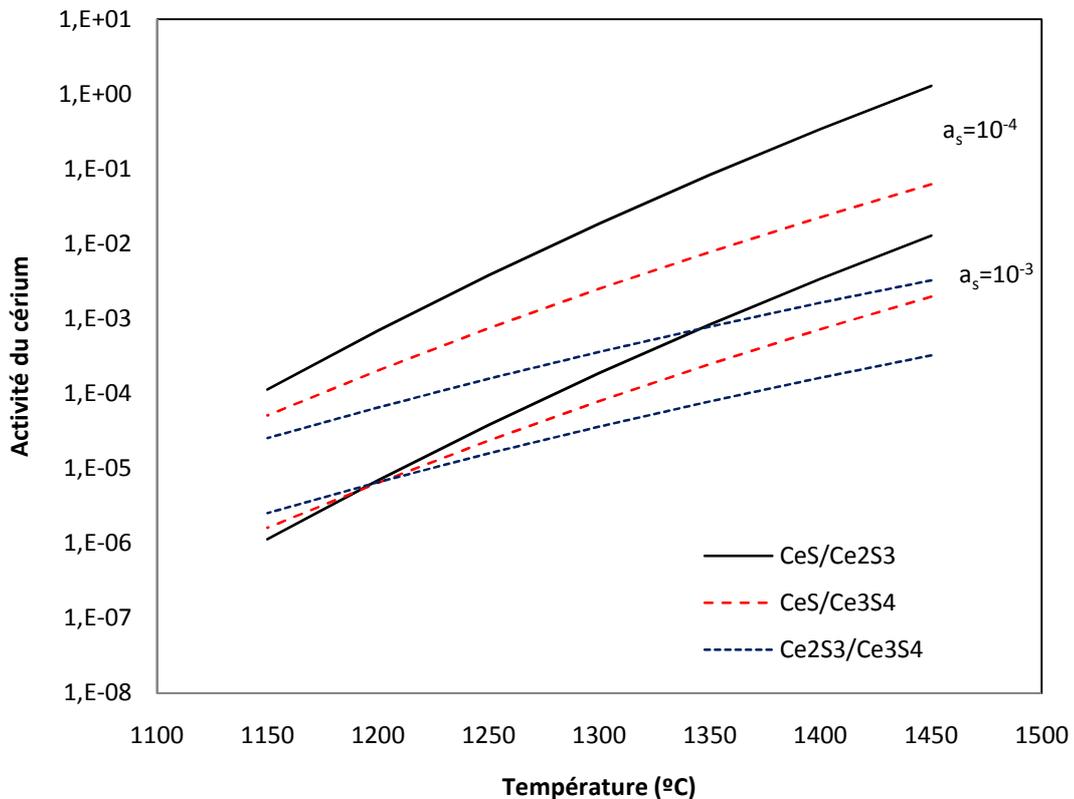


Figure 9 – Evolution de l'activité en cérium en fonction de la température le long des lignes de double saturation des différents sulfures. L'activité du soufre a été fixée soit à 10^{-4} soit à 10^{-3} .

Pour une composition chimique typique des fontes qui nous concernent, la formation de sulfures est thermodynamiquement possible pendant le refroidissement du métal avant que la solidification ne commence. La séquence la plus probable de formation serait Ce_2S_3 , Ce_3S_4 et CeS pour un domaine de températures de travail correspondant à la production de pièces en fontes. Pendant le refroidissement de la température d'élaboration (ici prise égale à $1450^{\circ}C$) jusqu'à la température eutectique (prise constante à $1150^{\circ}C$), les sulfures précipitent, et on a supposé que cette précipitation se fait à l'équilibre. La composition du liquide au début de la solidification sera donc celle correspondant à l'équilibre, et on ne tiendra pas compte des sulfures déposés avant la réaction eutectique pour évaluer la possibilité de leur précipitation durant la solidification (ce qui correspond à supposer que les sulfures primaires sont éliminés par transfert vers le laitier).

Durant la solidification eutectique, le bilan en masse peut se faire suivant deux hypothèses:

- Suivant le modèle de Scheil qui suppose qu'il n'y a pas diffusion à l'état solide et que la composition du liquide est homogène à tout instant, et aussi que les phases sont à l'équilibre thermodynamique à l'interface solide-liquide;
- Suivant la règle du levier, pour les solutés interstitiels et dans les cas de refroidissement très lent car la diffusion à l'état solide a le temps d'opérer.

La figure 10 illustre l'évolution de la teneur en soluté dans le liquide selon ces deux modèles pour un alliage à 1 % pds. En un soluté de coefficient de partage égal à 0,05. On note que, dans les deux cas, des teneurs bien supérieures à la teneur nominale peuvent être obtenues dans le liquide à la fin de la solidification.

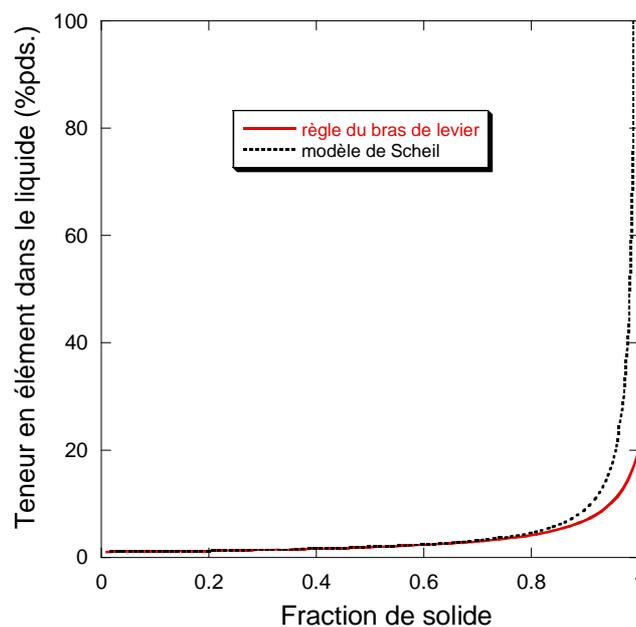


Figure 10 – Comparaison de l'évolution de la teneur d'un élément dans le liquide suivant les deux modèles de solidification, pour un coefficient de partage de 0,05.

Avec des hypothèses minimum, il est ainsi possible de prévoir l'évolution de la composition du liquide durant la solidification eutectique et de prévoir la possibilité de germination homogène de phases mineures comme les sulfures de cérium. Pour que cette germination se produise, il faut que le liquide ait atteint un certain niveau de sursaturation qui dépend des propriétés thermodynamiques de chaque inclusion.

En partant des conditions de concentration à l'équilibre (saturation), on peut suivre l'évolution des différents éléments dans le liquide et aussi connaître le point où leurs concentrations sont telles que la sursaturation nécessaire pour la germination homogène a été atteinte. A ce point les inclusions se forment et la concentration des éléments dans le liquide résiduel diminue rapidement jusqu'à la valeur d'équilibre (saturation), et le processus peut recommencer. Les figures 11, 12 et 13 illustrent l'évolution de la teneur en soufre dans le liquide lors de la solidification avec précipitation de chacun des trois sulfures de cérium. Dans les trois cas, il a été noté que la désaturation se fait à teneur en soufre quasiment constante, seul le cérium est consommé.

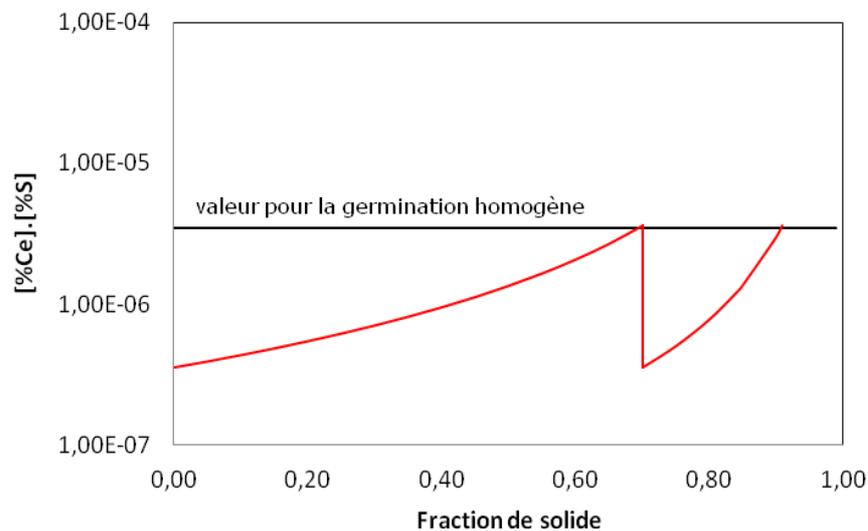


Figure 11 – Evolution du produit $[\%Ce][\%S]$ durant la solidification en tenant compte de la précipitation de sulfure CeS.

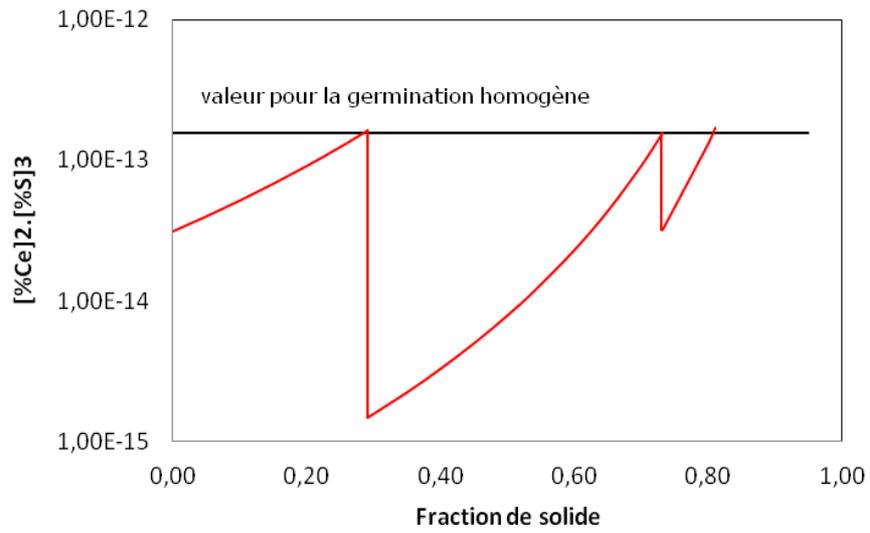


Figure 12 – Evolution du produit $[\%Ce]^2[\%S]^3$ durant la solidification en tenant compte de la précipitation de sulfure Ce_2S_3 .

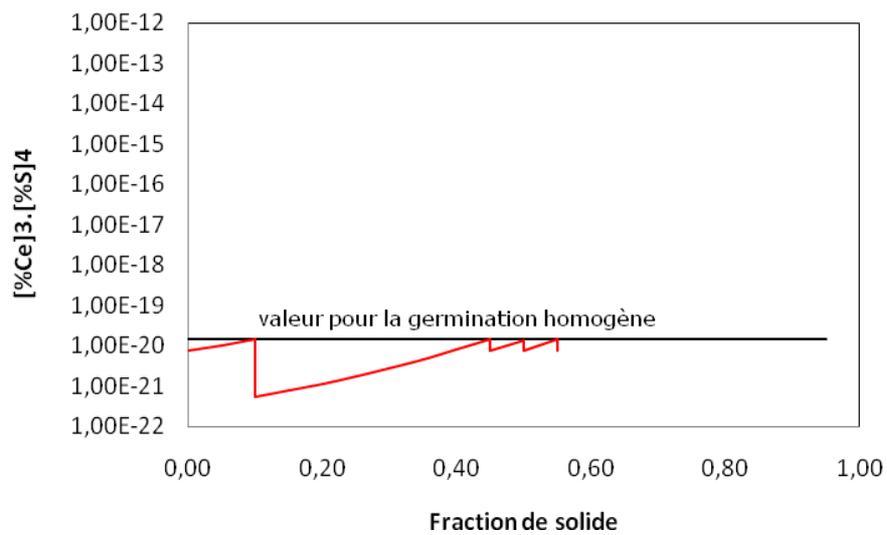


Figure 13 – Evolution du produit $[\%Ce]^3[\%S]^4$ durant la solidification en tenant compte de la précipitation de sulfure Ce_3S_4 .

CONCLUSIONS

- Même si une explication de l'apparition du graphite chunky comme résultat d'une macroségrégation avait pu paraître l'une des plus plausibles, il n'a pas été possible de la mettre en évidence expérimentalement malgré les développements réalisés.
- Plusieurs indices confirment la nature eutectique des cellules de graphite Chunky.
- Un grand nombre d'inclusions apparaissent dans la fonte qui présente du graphite chunky, apparemment bien supérieur au cas des fontes exemptes de cette dégénérescence.
- Les composés les plus nombreux trouvés dans une fonte présentant du graphite chunky et traitée avec des terres rares sont du type $(\text{Ce,La})_x\text{S}_y$.
- Pour la fonte étudiée, les sulfures de cérium semblent être stables jusqu'à 1300°C et se dissolvent entre 1300 et 1400°C.
- Les calculs thermodynamiques indiquent l'impossibilité de composés du type CeS pour les domaines de composition et température typiques d'une fonte. Les composés les plus probables sont du type Ce_2S_3 et Ce_3S_4 .
- Il a été possible de calculer l'évolution de la teneur en Ce et S pendant la solidification en considérant les processus d'enrichissement du liquide du fait de la réaction eutectique et la précipitation des inclusions, pour les trois types de sulfures de cérium existants.
- Il n'a pas été possible pour le moment de déterminer la stœchiométrie des sulfures observés, et donc de vérifier si les conclusions théoriques de cette étude sont en accord avec la réalité.
- Il n'a pas été possible de trouver une relation entre le manque d'oxygène et la présence de graphite chunky, mais il s'agit peut-être là aussi de limites expérimentales.

PERSPECTIVES

- Développer et mettre au point une technique pour analyser la teneur en oxygène dans les fontes et essayer de mettre en évidence s'il existe une relation entre le manque d'oxygène et la dégénérescence du graphite.
- Chercher à isoler les inclusions et à les analyser chimiquement de façon à déterminer leur composition exacte et leur stœchiométrie.
- Caractériser thermodynamiquement les sulfures de lanthane et les combiner de façon théorique avec ceux de cérium pour étudier la possibilité de formation des sulfures mixtes du type $(\text{Ce}_{(x)}\text{La}_{(1-x)})\text{S}_y$.

CHAPITRE 1

“ Improved Analytical Method for
Chemical Analysis of Cast Irons
Application to Castings with Chunky
Graphite ”

Improved Analytical Method for Chemical Analysis of Cast Irons Application to Castings with Chunky Graphite

Susana MENDEZ,¹⁾ David LOPEZ,¹⁾ Iker ASENJO,²⁾ Pello LARRANAGA²⁾ and Jacques LACAZE³⁾

1) Chemical Department, AZTERLAN, Aliendalde Auzunea 6, E-48200 Durango (Bizkaia), Spain.

2) Engineering and Foundry Department, AZTERLAN, Aliendalde auzunea 6, E-48200 Durango (Bizkaia), Spain.

3) CIRIMAT, Université de Toulouse, ENSIACET, BP 44362, 31030 Toulouse cedex 4, France.

(Received on June 28, 2010; accepted on October 29, 2010)

Chunky graphite is a particular form of graphite degeneracy that appears in the centre of large iron castings, with a well-defined transition from the outer unaffected area and the inner affected one. All previous works that looked for macrosegregation to explain the phenomenon concluded that there are no significant composition differences between the inner and outer parts of such castings. This was challenged again because the analytical methods generally used for chemical analysis are not efficient for low-level elements. Accordingly, an ICP-MS procedure has been developed and validated to replace the usual ICP-OES method. Together with the usual methods for analysis of C, S and Si, this ICP-MS procedure has been applied to characterize chemical heterogeneities in a large block with chunky graphite in its centre, and to a standard part for comparison. It could be concluded that no macrosegregation has built up during the solidification process of the block investigated, i.e. that chunky graphite appearance is not related to any composition changes at the scale of the cast parts, in particular of elements known to affect graphite shape such as Ce, Mg, Sb, S, ...

KEY WORDS: nodular cast-iron; chunky graphite; chemical analysis; segregation; heavy section.

1. Introduction

Growth of graphite in nodular irons is often affected by degeneracy that leads to non spheroidal graphite precipitates.¹⁾ Amongst the various possibilities of graphite degeneracy, chunky graphite (hereafter noted CHG) which consists of large cells of interconnected graphite strings^{2,3)} often appears at the centre of heavy-section castings. At a micro-scale, CHG cells appear as areas with small graphite precipitates as illustrated in **Fig. 1**. Such cells dramatically decrease the mechanical properties of the material, in particular fatigue properties for which such large parts have been designed. On a macro-scale, the area affected by CHG presents on a metallographic section a darker contrast than the fully nodular part of the casting, with a sharp transition between the non-affected and the affected zones. Because of the sharpness of this transition, a number of researchers have thought that this kind of graphite degeneracy should be related to some macrosegregation but failed to evidence it.^{4–6)} Preliminary measurements to the present study led to the same conclusion that the usual methodology used for chemical analysis does not allow evidencing any macrosegregation. Challenging this conclusion was the aim of the present work.

It is however known that chunky graphite formation is affected by the presence of low-level elements in the melt, though very little quantitative evidence of such effects has been given apart for Mg and Ce.^{7,8)} Also, the interplay be-

tween the many impurities and low-level elements has been scarcely looked for.⁹⁾ Further, because of the duration of cooling heavy-section castings, it seems reasonable that quite many complex chemical reactions take place during solidification of heavy-section cast-iron as suggested by Javaid and Loper.¹⁰⁾ These above observations suggested that differences in the composition of the metal should be studied at a scale close to the size of the CHG cells, i.e. a few mm³. This means that the sampling size should be much smaller than the one used in previous studies and for usual chemical analyses which is typically 0.5 g, i.e. about 70 mm³. Such usual chemical analyses are generally performed with an automatic combustion analyzer for C and S, by a gravimetric method for Si and by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) for other elements.

While the quality of the determination is sufficient for C, Si and S, the quantification of low level elements (contents below 0.003 mass%) could be improved by using a more accurate analytical technique such as inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Use of this technique is however limited due to lack of international standards that could certify concentration values lower than 0.003% with a guaranteed quality. This work was thus intended to develop chemical analyses with ICP-MS with appropriate quality for checking macrosegregation of low level elements in heavy-section cast-iron castings. The whole process of setting-up analytical techniques, calibrating and

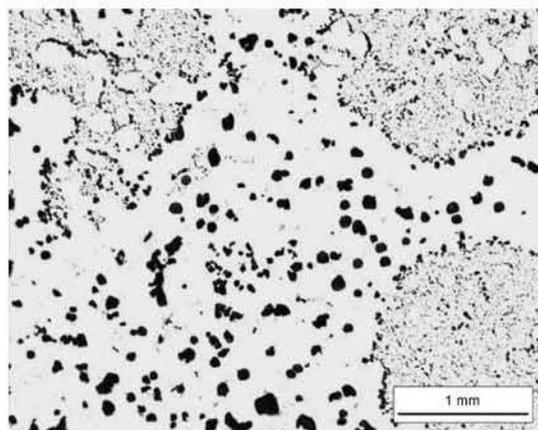


Fig. 1. Optical micrograph showing cells of chunky graphite at the top right, top left and bottom right corners.

measuring trace elements in small samples being about 0.1 g in weight is thus presented. Measurements of silicon, carbon and sulfur contents were performed with 0.5 g samples following the standard procedures that will be also shortly described for consistency. In the present work, these procedures have been applied to materials coming from the outer part (without CHG) and inner part (with CHG) of a heavy-section block. For purpose of comparison, measurements were also performed on material taken out from a light-section part that was cast with a melt of similar composition. This light-section part showed no CHG and presented a much larger nodule count.

2. Experimental Details

The chemical analyses have been performed with three methods:

- gravimetric method for silicon;
- combustion with a LECO CS-200 facility for carbon and sulfur;
- induction coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) with an Agilent 7500 CE apparatus for all other elements considered in this study.

The first and third methods apply to solutions obtained by dissolving the material in acids having ACS analytical grade, *i.e.* containing less than 5 ppm metal atoms. These three methods are successively detailed below with more detail for ICP-MS; they all give results per weight percents that are recalculated, either automatically or manually, from the initial masses of material involved for analysis which were weighed on calibrated balances with the following requirements:

- silicon analysis: 0.5 ± 0.005 g;
- carbon and sulfur analysis: 0.5 ± 0.005 g;
- trace elements: 0.1 ± 0.0005 g.

2.1. Measurement of Silicon

Silicon is analysed along a procedure based on the E350 ASTM standard. The method consists in first dissolving the sample in a mixture of HNO_3 (68 mass%) and HCl (38 mass%). Silicic acid H_4SiO_4 forms in the solution which is then dehydrated by fuming with HClO_4 leading to precipitation of silicon as SiO_2 . The solution is filtered, and the precipitated silica and other compounds that were not

soluble in acids (mainly graphite) are ignited together with the filter. The residues are weighed, and the silica present is then volatilized as SiF_4 gas compound by adding hydrofluoric acid HF (48 mass%). The final residue is ignited and weighed, the loss in weight representing volatilized silica and thus giving the initial silicon content in the material.

As the estimation of the silicon content is a gravimetric measure, it does not require calibration. Validation of the method was carried out using five certified international standards with silicon content $^{\text{cert}}w_{\text{Si}}$ in the range 0.25 to 3.17 mass%. For every selected standard, the silicon content of ten samples weighting 0.5 g each was analyzed. This allowed characterizing the standard deviation of the procedure, σ_{Si} , and the difference from the theoretical value, Δw_{Si} . With this data the uncertainty U_{Si} on one measurement of the silicon content has been calculated following the procedure detailed in Appendix 1, and its relation with the amount of silicon could be expressed as:

$$U_{\text{Si}} = 0.0024w_{\text{Si}} + 0.0144 \text{ (mass\%)} \dots\dots\dots(1)$$

where w_{Si} is the silicon content in mass%.

Further, a linear fitting ($w_{\text{Si}} = a^{\text{cert}}w_{\text{Si}} + b$) of the Si contents estimated on the standard samples could be expressed as:

$$w_{\text{Si}} = 0.9987^{\text{cert}}w_{\text{Si}} - 0.0056 \text{ (mass\%)} \dots\dots\dots(2)$$

with a regression coefficient of 0.9999. The uncertainties on the a and b coefficients were respectively 0.0063 and 0.0120 as estimated assuming that the errors in the measurements are independent and follow a Gaussian distribution. It is seen that the standard deviation on b is higher than its absolute value so that b could certainly be set equal to 0. Similarly, the standard deviation on a is high enough that a could certainly be assumed to be equal to 1. Because it is usual practice to express the results as given by least square fitting without any further analysis, no check of b equal to 0 and of a equal to 1 was however carried out. In the following of this paper, silicon contents will be expressed with at most the same number of digits as the standards used in the validation process (3 digits).

2.2. Measurement of Carbon and Sulfur

C and S have been analyzed using an automatic analyzer LECO CS-200 that has two infrared (IR) cells dedicated the first one to S and the second to C. The sample is placed into a ceramic crucible together with an accelerator material, namely a commercial mixture of compounds, that decreases its melting point. The crucible is then positioned in the combustion chamber which is then purged and filled with pure oxygen. Finally, the furnace is turned on so that the sample burns within pure oxygen. During combustion, carbon atoms are oxidized to form mainly CO_2 with some CO while sulfur atoms transform to SO_2 . After combustion, the resulting atmosphere is swept to the analyzer by an oxygen carrier stream. S is measured as SO_2 in the first IR cell of the analyzer. In between the two IR cells, the gas passes firstly through a platinumized silica gel catalyst at 355°C in which the small amount of CO is converted to CO_2 and SO_2 is converted to SO_3 , and then through a cellulose filter that removes SO_3 . C is finally measured as CO_2 in the second IR cell.

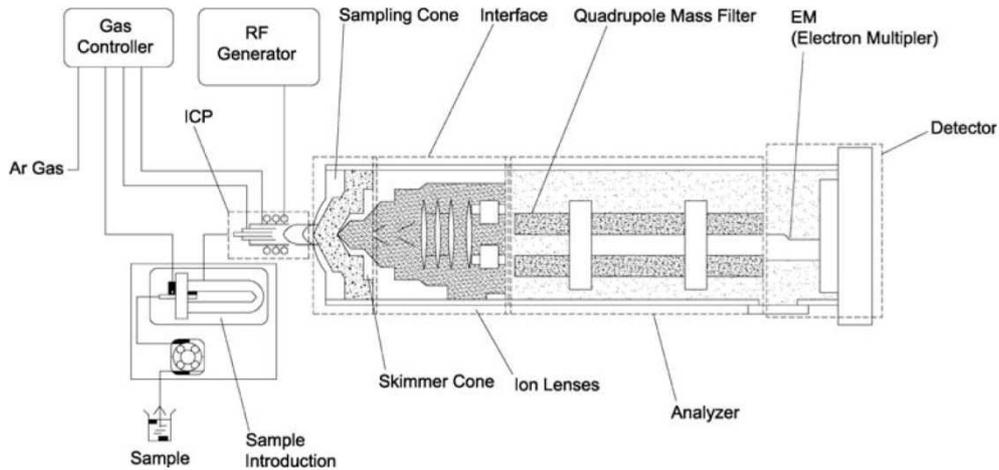


Fig. 2. Schematic of the ICP-MS facility.

Calibration curves for C and S were obtained using eleven internationally certified standards with carbon contents varying from 0.014 to 4.11 mass% and sulfur contents from 0.0054 to 0.155 mass%. As already done for silicon, the measured weight content w_i (mass%) in element i (C or S) could be linearly fitted to the certified w_i^{cer} value (mass%) and expressed as:

$$w_C = 0.9897 w_C^{cer} + 0.0047$$

with a regression coefficient of 0.9999(3)

$$w_S = 1.0242 w_S^{cer} - 0.0007$$

with a regression coefficient of 0.9998(3')

The uncertainties on the a and b coefficients were estimated and the same conclusions as before were reached.

Using the measurements on the certified standards, the uncertainties on the determination of C and S contents, U_C and U_S respectively, have been calculated as detailed in Appendix 1, and the relation with the amount of carbon or sulfur could be expressed as:

$$U_C = 0.0116 w_C + 0.0036 \text{ (mass\%)} \dots\dots\dots(4)$$

$$U_S = 0.0225 w_S + 0.0009 \text{ (mass\%)} \dots\dots\dots(4')$$

where w_C and w_S are the carbon and sulfur contents (mass%). The contents in C and S will finally be given with at most the same number of digits as the standards used to check the method, *i.e.* 3 digits for carbon and 4 digits for sulfur.

2.3. ICP-MS

The content in every element other than Si, C and S was evaluated by ICP-MS from solutions prepared by dissolution in acid mixture consisting in HCl (38 mass%) and HNO₃ (68 mass%). Distilled water of type I (according to the ASTM D1193 standard) was used for the dilution of samples and standards. Since spectroscopy is a comparative method, it needs a calibration step for which obtaining certified standard materials is difficult because usual standards do not reach the possible accuracy of ICP-MS. Synthetic samples were thus used instead of certified standards, they were prepared by appropriate additions of solutions of pure elements to the acid mixture.

Table 1. Standard ICP-MS operating conditions and optimum values (in bold) determined for three of them during the present work.

RF power (W)	1500
Sample uptake rate (ml/min)	0.30
Argon gas flow rates (ml/min)	
Plasma	15
Make up	(0.10-0.30) 0.18
Carrier	0.84
Ion sampling depth (mm)	(7-10) 10
Helium gas (ml/min)	(2.5-5.5) 5.5

The ICP-MS instrument used is an Agilent 7500 CE schematically represented in Fig. 2 that is equipped with a facility for reaction and collision mode. Details of the instrument operating conditions and measurement parameters are reported in Table 1. In usual analysis conditions, the ICP-MS is used with parameters set at the values recommended by the manufacturer. However, a preliminary study was conducted to determine the range of values for three of these parameters with the aim at improving sensitivity and precision. These three parameters are the flow rate of the make-up gas (argon), the ion sample depth (distance between the torch and the sampling cone) and the flow rate of the reaction gas (helium). The values of these three parameters can be changed from 0.10 to 0.30 mL/min for the flow rate of make-up gas, 7 to 10 mm for the ion sample depth, and 2.5 to 5.5 mL/min for the flow rate of the reaction gas.

This preliminary study was carried out with a solution containing 1 µg/L of three metallic elements with very different atomic masses Z : Co ($Z=59$), Y ($Z=89$) and Tl ($Z=205$). Ce ($Z=140$) was also added to monitor the level of polyatomic interferences because this species forms a strong oxide bond and has one of the highest oxide formation rate. Ce thus allows determining the proportion of double charges Ce^{2+}/Ce^+ , with $(Z_{Ce^{2+}}/Q_{Ce^{2+}})/(Z_{Ce^+}/Q_{Ce^+})=70/140$, and oxides CeO^+/Ce^+ , with $(Z_{CeO^+}/Q_{CeO^+})/(Z_{Ce^+}/Q_{Ce^+})=156/140$, that can be detected. The best conditions for use of the equipment are considered those that generate the highest counts for each of the elements with a small percentage of double charges and oxides detected by the relation Z/Q . The chosen values are indicated in bold font in

Table 2. Isotopes selected for ICP-MS analyses, associated internal standard, regression coefficients (*a* and *b*) and regression factor *R* of the calibration curves, blank values ($\mu\text{g/L}$) and quantification limits ($\mu\text{g/L}$).

Element isotope	Internal standard	a	b	R	Blank value	Quantification limit
²⁷ Al	¹⁰³ Rh	4.548 10 ⁻³	2.425 10 ⁻³	0.9999	6.3	2
⁷⁵ As	¹⁰³ Rh	2.103 10 ⁻²	4.012 10 ⁻³	0.9999	0.95	2
¹³⁷ Ba	¹⁰³ Rh	4.504 10 ⁻²	2.661 10 ⁻³	1.0000	0.3	1
²⁰⁹ Bi	²⁰⁵ Tl	1.157	4.406 10 ⁻²	0.9999	0.0	1
¹⁴⁰ Ce	¹⁰³ Rh	1.048	-2.409 10 ⁻²	1.0000	<0.1	1
¹¹¹ Cd	¹⁰³ Rh	7.167 10 ⁻²	1.625 10 ⁻³	1.0000	<0.1	1
⁵² Cr	⁴⁵ Sc	3.363	3.679 10 ⁻¹	1.0000	1.0	7
⁶⁵ Cu	¹⁰³ Rh	2.369 10 ⁻¹	1.313 10 ⁻¹	0.9999	2.2	2
¹³⁹ La	¹⁰³ Rh	8.448 10 ⁻¹	5.090 10 ⁻³	1.0000	<0.1	1
⁵⁵ Mn	⁴⁵ Sc	1.952	2.445 10 ⁻¹	0.9999	15.0	2
²⁶ Mg	⁴⁵ Sc	4.129 10 ⁻²	6.051 10 ⁻¹	0.9999	3.0	4
⁹³ Nb	¹⁰³ Rh	4.355 10 ⁻¹	5.006 10 ⁻²	0.9997	0.2	1
¹⁴⁶ Nd	¹⁰³ Rh	2.143 10 ⁻¹	-6.825 10 ⁻³	1.0000	<0.1	1
⁶⁰ Ni	⁴⁵ Sc	1.590	1.499 10 ⁻¹	0.9999	13.7	4
²⁰⁸ Pb	²⁰⁵ Tl	1.409	1.058 10 ⁻¹	0.9997	0.5	1
¹⁴¹ Pr	¹⁰³ Rh	1.183	-1.127 10 ⁻²	1.0000	<0.1	1
¹²¹ Sb	¹⁰³ Rh	9.966 10 ⁻²	1.333 10 ⁻²	0.9999	0.8	2
⁷⁸ Se	¹⁰³ Rh	1.971 10 ⁻³	6.178 10 ⁻⁴	0.9999	0.5	1
¹¹⁸ Sn	¹⁰³ Rh	9.050 10 ⁻²	1.106 10 ⁻²	1.0000	0.7	2
¹²⁵ Te	¹⁰³ Rh	9.469 10 ⁻⁴	2.033 10 ⁻⁴	0.9989	0.7	1
⁴⁹ Ti	⁴⁵ Sc	7.694 10 ⁻²	6.292 10 ⁻³	1.0000	0.6	2
⁵¹ V	⁴⁵ Sc	2.605	6.999 10 ⁻²	1.0000	0.5	1
⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	3.599 10 ⁻¹	7.679 10 ⁻⁴	0.9999	<0.1	1
⁶⁸ Zn	¹⁰³ Rh	2.816 10 ⁻²	1.536 10 ⁻²	1.0000	7.4	3

Table 1.

After checking possible interferences, the isotopes finally selected for analyses are indicated in **Table 2** which also lists of all the trace elements considered for this study. In most cases, the most abundant isotope was chosen, while in the case of Cd, Ni, Sn and Te the selected isotope was the one recommended by the manufacturer of the equipment for avoiding as much as possible interferences with other known masses. Other isotopes used in place of the most abundant ones had been selected for the following reasons:
²⁶Mg: because the calibration curve obtained had better regression coefficient than the one built with the most abundant isotope ²⁴Mg;
⁷⁸Se: to avoid the interference with Ar–Ar interactions at 80 atomic mass;
⁴⁹Ti: because the calibration curve obtained had better regression coefficient than the one built with the most abundant isotope ⁴⁷Ti;
⁶⁸Zn: to avoid interference with Ni at 64 atomic mass.

For the ICP-MS calibration a parent solution containing 1 mg/L of all the elements to be measured was prepared from 1.000 or 10.000 mg/L single-element solutions. From this parent solution, eight calibration standards were prepared with various concentrations in each of the elements (0.5, 1, 5, 10, 25, 50, 100 and 200 $\mu\text{g/L}$). In addition to the elements to be measured, each calibration standard contains also 10 $\mu\text{g/L}$ of Rh, Sc and Tl, which will be used as internal standards, *i.e.* they will allow monitoring any loss of detection due to the process from the introduction of the sample in the ICP-MS instrument until the detection system. An internal standard is selected for every element to be an-

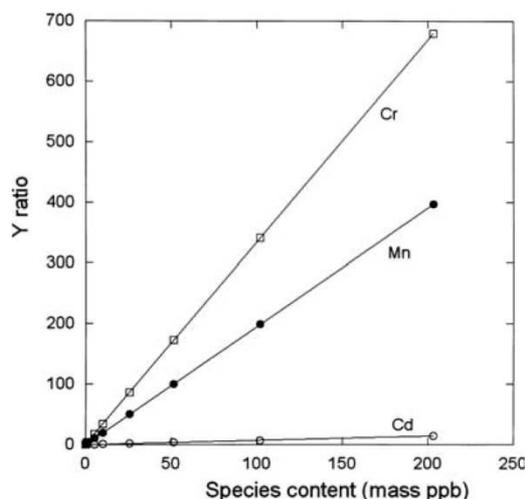


Fig. 3. Examples of calibration curves for Cd, Mn and Cr. On the x-axis, the unit is ppb that corresponds to $\mu\text{g/L}$ while y-axis gives the Y ratio value obtained from each solution sample

alyzed (see Table 2) and the count of the target ion (Y_i) from the sample is divided by the ratio of the count (Y_s) per concentration (C_s) of the internal standard in the sample. The count value for every element is thus a ratio:

$$Y \text{ ratio} = Y_i \cdot (Y_s / C_s)^{-1} \dots\dots\dots(5)$$

Figure 3 shows examples of calibration curves for Cd, Mn and Cr as the Y ratio of element *i* versus the *i* content of the standard $^{st}w_i$. Regression analysis of the calibration curves leads to express the ratio C_i as a linear function of $^{st}w_i$: $C_i = a^{st}w_i + b$. The values of the *a* and *b* parameters for all analyzed elements, as well as the regression factor *R*, are listed in Table 2. These regressions will serve to determine the concentration of an element in a sample by reading the counts from the solution in which it has been dissolved. The fact that the coefficients *a* and *b* vary from one element to another is directly related to the ability of ionization of each element and to the detection capability of the instrument. The coefficient *a* is directly linked to the transformation of the detected counts in concentration, while the coefficient *b* depends on the ionization and detection capabilities at low content in the element.

The ICP-MS results should thus be expressed as $\mu\text{g/L}$ detected in the solution. Because of the very dilute solutions used in this method, a solution or sample with 1 $\mu\text{g/L}$ is considered as equivalent to a solution with 1 $\mu\text{g/kg}$ in weight. Further, as 0.1 g samples are dissolved in 100 mL of acid solution, detecting 1 $\mu\text{g/L}$ in the solution corresponds to 1 $\mu\text{g/g}$ (or 1 ppm) in the sample. Finally, since there are no certified standards for the very low contents of interest in this work, the results will be expressed in $\mu\text{g/g}$ with one digit for values below 100 $\mu\text{g/g}$ and no digit for values above 100 $\mu\text{g/g}$.

3. Results

3.1. Quantification Limits and Accuracy of the Analysis Procedure

For any types of analysis, the quality of the method should be first determined, this includes evaluation of the

Table 3. Content (mass%) in C, Si and S of the two standards (BAS 481/1 and BAS 482-2) as certified and as estimated in the present work. For each value, the uncertainty given by the manufacturer and the one evaluated from a series of ten measurements is also indicated.

Standard	Element	Certified value	Measured value
BAS 481/1	C	3.907±0.009	3.912±0.048
	Si	2.288±0.009	2.270±0.02
	S	0.0040±0.0004	0.0038±0.0005
BAS 482-2	C	2.599±0.012	2.585±0.032
	Si	1.815±0.007	1.820±0.02
	S	0.0491±0.0015	0.0495±0.0180

detection or quantification limits and of the accuracy. However, the quantification limits were not checked for C, S and Si because the lowest values to be analyzed in this work are always higher than the limits of the combustion and gravimetric methods (0.003 mass% S, 0.010 mass% C and 0.250 mass% Si). The accuracy was checked by performing a series of 10 independent measurements on each of the two standards BAS 481/1 and BAS 482-2. **Table 3** compares the average value of these ten measures with the certified ones. The confidence interval of the experimental data at a level of 95% (*i.e.* calculated as indicated in Appendix 1) may also be compared to the confidence interval of the certified sample. In most cases, the difference between the average and certified values is less than 1% of this latter, except in the case of the low sulfur content of BAS 481/1 for which it amounts to 5%. The coefficient of variation of the experimental values, *i.e.* the ratio of the standard deviation to the mean values, is 0.5–0.6% for C and Si while it is higher for S at 7% (BAS 481/1) and 20% (BAS 482-2). The above data show that the precision of the measurements as compared to the certified values is excellent for all three elements, being highly reproducible for C and Si and possibly more scattered for S.

For ICP-MS measurement, the limit of quantification of each element was determined by preparing a blank solution consisting in a mixture of a solution of pure iron (Sigma Aldrich 41305-4) and of the acids to be used to prepare the cast-iron samples. The purity of the iron is 99.999 mass% and the amount introduced in the blank corresponds to the amount to be found in the samples. Five independent analyses of the blank were then performed to look for any trace of every element of interest in this study that could have been introduced as impurity in the solutions or result from analytical biases. Using a generally accepted procedure, the quantification limit of the ICP-MS procedure for each element is then defined as ten times the standard deviation estimated from the five measures. Both blank values and detection limits thus determined are listed in Table 2 where it is seen that the blank values are generally lower than the quantification limit, but for Al, Cu, Mn, Ni and Zn for which it is higher.

Three synthetic standards were then prepared to check the accuracy of the ICP-MS measurements. These standards consist in a iron-bearing mixture similar to the one prepared for the blank to which are made controlled additions of certified pure solutions of every trace element con-

Table 4. Mean value of five analyses and estimate of the uncertainty (U_i) on ICP-MS measurements of standard solutions at 5, 20 and 50 $\mu\text{g/L}$. Uncertainty (U_i) estimated for ICP-OES measurements made on the 50 $\mu\text{g/L}$ solutions are listed for comparison.

Element	5 $\mu\text{g/l}$ standard		20 $\mu\text{g/l}$ standard		50 $\mu\text{g/l}$ standard		U_i for ICP-OES 50 $\mu\text{g/l}$ standard
	Mean	U_i	Mean	U_i	Mean	U_i	
Al	7	1.9	24	4.2	58	8.7	16
As	5	0.6	22	2.0	52	3.1	16
Ba	5	0.9	21	1.6	53	2.9	--
Bi	5	0.0	21	1.6	53	3.1	--
Ce	5	0.1	20	1.0	52	2.1	15
Cd	5	0.1	20	0.8	50	0.9	--
Cr	5	1.5	19	1.3	49	1.6	27
Cu	6	1.1	21	1.0	50	0.9	17
La	5	0.1	19	1.3	54	3.8	17
Mn	4	1.0	22	3.0	59	8.9	25
Mg	7	2.2	21	2.0	49	1.3	13
Nb	5	0.1	21	1.6	53	3.8	19
Nd	5	0.8	22	2.1	55	5.0	--
Ni	6	1.1	21	1.6	54	4.2	2
Pb	7	2.0	22	1.8	51	1.4	17
Pr	5	0.1	20	1.3	51	2.7	--
Sb	5	0.6	19	1.6	48	2.9	12
Se	5	0.8	20	1.4	52	2.0	--
Sn	5	0.8	19	1.6	48	2.9	7
Te	5	0.9	19	0.9	49	1.3	--
Ti	5	0.9	20	1.2	50	0.8	27
V	5	0.5	19	1.3	48	2.6	4
Y	6	0.9	22	2.1	57	6.5	--
Zn	16	11	32	11.6	61	11.4	18

sidered in this study. The three standards differ by the concentration in trace elements, namely 5, 20 and 50 $\mu\text{g/L}$. Five successive and independent ICP-MS measurements were performed on each standard solution that gave the mean values and uncertainties, U_i , listed in **Table 4**.

For most elements, it is seen in Table 4 that all ICP-MS measurements gave mean values differing from either 5, 20 or 50 $\mu\text{g/L}$ values by less than the corresponding U_i value. It is noteworthy also that the U_i values are most often less than 1, 2 and 5 for the 5, 20 and 50 $\mu\text{g/L}$ solutions respectively, *i.e.* correspond to a precision better than 20%, 10% and 10% respectively. Exceptions to this latter observation are Al, Mn and Zn that show much higher U_i values; this may be somehow related to the fact that they showed also high blank values (see Table 2) but such an hypothetical relation was not investigated further.

Finally, the U_i values associated with ICP-OES measurements are also listed in Table 4, but only for the 50 $\mu\text{g/L}$ solutions as the quantification limit of this method is larger than 20 $\mu\text{g/L}$ for most elements. It is seen that the U_i values are generally much lower for ICP-MS than for ICP-OES, this former method improving the sensitivity by more than one order of magnitude for some of the studied elements.

3.2. Cast-iron Samples

As indicated in the introduction, three metal pieces were analyzed. The first two pieces were machined out from a large cubic block (0.3 m in size) as thin slices about 0.3 mm in thickness, one from the centre where a high fraction of chunky graphite was observed (labeled CHG) and the other

from the outer part of the block that was free of chunky graphite (labeled no-CHG). The third piece was taken out from a standard light-section foundry part (0.01 m section thickness) which had a composition similar to that of the block and was intended for comparison purpose (labeled SGI). Both castings were made in sand mold using standard foundry practice as described elsewhere.¹¹⁾ From each slice, ten little 0.1 g samples were cut out for ICP-MS, two 0.5 g samples for C and S and one 0.5 g sample for Si analyses. In the case of the CHG material, observation of both surfaces of the slices allowed selecting samples in which most of the graphite was chunky.

C and S were analyzed twice, with the requirement that the two values did not differ by more than 0.05 mass% for carbon and 0.002 mass% for sulfur. If this requirement was not fulfilled the equipment was checked and the sample preparation and analysis were performed again. It may be mentioned that differences between the two carbon analyses may be due to a lack of homogeneity among the samples but also to graphite particles dropping out from the sample surface during slicing and adjusting sample weight. The ten samples of 0.1 g were successively dissolved in 10 mL of a mixture of acids (three parts HCl and one part HNO₃) in Teflon vessels on a hot plate at 250°C. After dissolution, the liquid was filtered using a medium porosity (20–25 μm) paper and diluted with distilled water to obtain 100 mL of solution. Whenever the concentration of an element was found higher than the highest range of the calibration curve, the measurement was carried out again after one further dilution (1 : 100) from the initial preparation. This was indeed the case of Mg, Cr, Mn and Ni.

The average values m_i , the standard deviation σ_i and the uncertainty U_i are listed in **Table 5** for all the analyzed elements i . It is seen in this table that the standard deviation σ_i was zero or undetermined for some elements that are present at very low level (Ba, Bi, Cd, Nd, Pr, Se, Te and Y). In addition, it is noted that the calculated uncertainty is higher than 50% of the estimated content in the case of Pb. This means that very low levels can not be measured quantitatively by this method, the minimum concentration for such analysis being estimated at 5 μg/g. Because of that, the nine very low level elements above will not be considered any further.

It is seen in Table 5 that the measurements on the block are quite scattered, most of the standard deviations amounting to more than 10% of the corresponding average value, with the exception of C and Si. On the contrary, the measurements on the standard SGI part show much higher reproducibility. This difference is illustrated by the graphs in **Fig. 4** that compare the individual measurements series for some of the elements: i) Ce, Mg and Sb that are known to affect graphite shape; ii) Cu and Zn that showed values differing in the CHG and no-CHG zones (see below); and iii) C and Si as main elements. This scattering in the results on the material taken out from the block is certainly due to its coarser solidification structure, with less and larger nodules than in the reference SGI part. Picking up small pieces 0.1 g in weight thus added a microstructure component to the composition variations that is much less pronounced with the finer structure of the SGI part.

It is of interest to note that comparing in Fig. 4 the range

Table 5. Average of ten measures, standard deviation and uncertainty U (μg/g, except for C, S and Si that are given in mass%). n.d.: not determined.

Element	no-CHG			CHG			SGI		
	Mean value	Standard deviation	U_i	Mean value	Standard deviation	U_i	Mean value	Standard deviation	U_i
Al	102	10.9	14	115.9	9.9	16	66.2	3.0	9.7
As	7.8	1.2	1.0	6.6	1.4	0.9	13.6	0.5	1.3
Ba	1	0	0.7	1	0	0.7	2.5	0.5	0.7
Bi	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Ce	39.2	12.7	1.6	30.9	13.5	1.3	19.2	0.9	0.8
Cd	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Cr	357	38	2.5	320	50.1	2.3	28.9	8.8	1.4
Cu	59.6	26.3	0.8	127.2	8.2	0.5	26.9	5.3	1.0
La	19.5	3.5	1.3	17.7	2.9	1.1	10.1	0.6	0.6
Mn	950	67.5	138	883	86.2	129	2626	226	383
Mg	360	50.1	16	335	70.7	17	202	4.2	20
Nb	15.9	4.2	1.1	11.6	4.8	0.7	15.9	4.2	1.1
Nd	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Ni	216	25.9	15	217	19.5	15	211	9.9	15
Pb	3.0	3.9	2.0	1.5	1.1	2.0	2.9	1.2	2.0
Pr	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Sb	3.4	0.7	0.6	3.0	0.5	0.6	6.0	0	0.8
Se	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Sn	12.1	1.3	1.2	10.9	1.4	1.2	27.7	0.8	2.0
Te	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Ti	59.9	20.2	0.9	40.6	21.7	0.9	12.5	1.8	1.0
V	78	13.1	4.2	63	16.8	3.4	26.1	0.9	1.6
Y	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.	<1	n.d.	n.d.
Zn	115.9	8.4	12	43.8	15.1	11	982	23.0	18
C	3.63	0.03	0.04	3.73	0.03	0.05	3.62	0.01	0.04
S	0.0113	0.0007	0.0007	0.0100	0.0011	0.0007	0.0132	0.0004	0.0008
Si	2.09	0.01	0.02	2.15	0.09	0.02	2.19	0.03	0.02

and scatter of the elements affecting graphite shape, Ce, Mg and Sb, does not allow drawing any relation with the presence of chunky graphite. For a more quantitative comparison, the difference between average species contents in CHG and no-CHG areas was compared to the sum of their associated uncertainties. A difference higher (resp. lower) than this sum would correspond to a change (resp. no change) in the content of the corresponding element. As a matter of fact, it was found that the contents in nine elements (Al, As, La, Mn, Mg, Ni, Sb, Sn and S) do not show any variation between the CHG and no-CHG areas. The contents in the remaining seven low level elements (Ce, Cr, Cu, Nb, Ti, V and Zn) showed all a decrease from the no-CHG to the CHG areas, with the exception of Cu content that increased. Finally, it may be observed an increase in both C and Si from the no-CHG to the CHG areas.

It would appear at first difficult to decide if any macrosegregation may or not be associated with the appearance of CHG as there are 9 elements that do not show compositional change and 9 others that do so. However, the higher C and Si values found in the CHG zone could easily be related to the fact that the samples were preferentially collected from zones with high amount of chunky graphite. Accordingly, the average carbon equivalent of the no-CHG areas calculated as $w_C + 0.28w_{Si}$ ¹²⁾ is slightly hypoeutectic at 4.22 mass% while that for the CHG areas is eutectic at 4.33 mass%, in agreement with the often assumed eutectic nature of the CHG cells. The difference in carbon and sili-

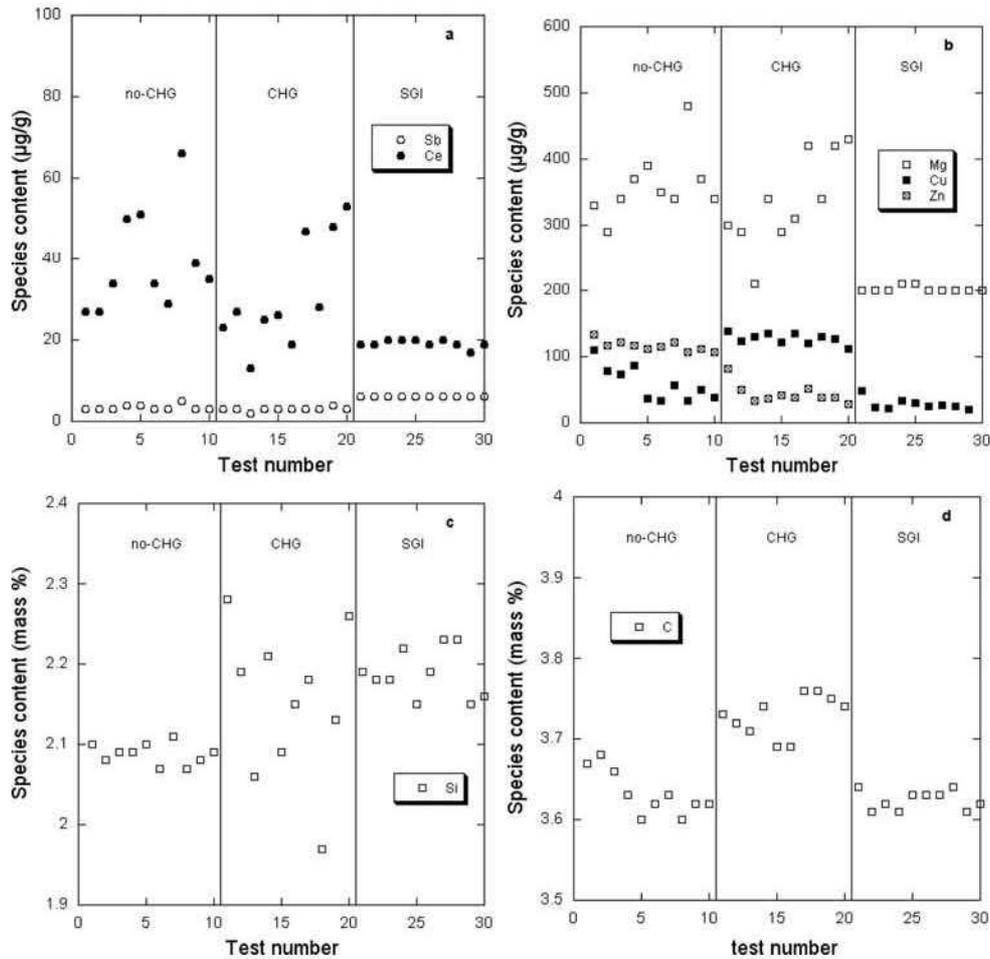


Fig. 4. Plot and comparison of measurements made on the three cast iron samples, labeled no-CHG, CHG and SGI. The plots are for selected elements only, Ce and Sb (a), Mg, Cu and Zn (b), Si (c) and C (d).

con contents may thus be due to the selection of the samples in the case of the CHG areas and not to a change in the overall composition of the material. It is known that Cu segregates negatively as does silicon, *i.e.* with a partition coefficient between austenite and liquid higher than 1. Accordingly, the higher Cu value in the CHG zone than in the no-CHG zone shows the same trend than for Si and might thus be associated also to eutectic growth. For all other elements that show a decrease, an opposite redistribution behavior may be expected with a partition coefficient between austenite and liquid lower than 1. Accordingly, that elements did not show significant changes from the no-CHG to the CHG areas may be related to high uncertainties associated to their estimation. To sum-up, the present results suggest that the changes observed in the content of half of the estimated species are associated to the selection of the samples in the CHG area. This conclusion allows excluding that any macrosegregation had built up during solidification of the block.

It seemed of interest to compare the results of the present work to those reported in the literature.⁴⁻⁶⁾ For that purpose, the composition differences Δ between CHG and no-CHG areas have been plotted in Fig. 5 where only elements that have been measured in at least two of these four works have been considered. For four elements, namely Bi, Ce, Mo and V, there is anyway only one bar appearing in the figure, and this means that the other reported differences were zero. It

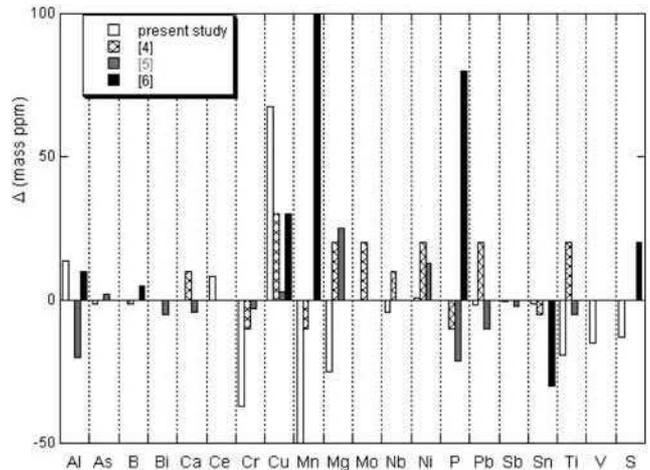


Fig. 5. Difference between compositions measured in CHG and no-CHG zones according to the present work and literature.

is noteworthy that Δ is negative for all measurements reported for Cr and Sn, and positive for all Cu and Ni measurements. This is tentatively related to the eutectic nature of CHG cells as discussed above. For all other elements, the behavior of Δ seems erratic with either positive or negative values, so that no correlation can be established between composition change and CHG appearance, in particular in elements that are known to affect graphite shape. The ob-

servation of Fig. 5 is thus in line with the previous conclusion that no macrosegregation could be associated with CHG areas.

4. Conclusions

An ICP-MS procedure has been developed and validated to replace the usual ICP-OES method for measuring low level elements in cast irons with the aim at decreasing the quantification limits. The validation of the method has been carried out and it has been shown that ICP-MS presents accuracy and uncertainty values much better than those for the most used ICP-OES method, with in some cases an improvement by more than one order of magnitude. Together with the usual combustion analysis for C and S and gravimetric method for Si, this ICP-MS procedure has been used to look for any macrosegregation related to the formation of chunky graphite in heavy-section ductile iron castings.

No statistically significant differences could be found between areas with and without CHG for half of the measured elements, including Mg, S and Sb that are known to affect graphite shape. Slight differences were found for the other half, including C and Si. On the basis of the contents in these two latter elements, the observed differences could be related to the preferential collection of the samples in the CHG areas where pieces with highest amounts of eutectic CHG cells were selected. These results suggest that no macrosegregation did build during solidification of the heavy-section casting analyzed that could explain chunky graphite appearance. Research is going on to look for an evolution of the local distribution of those elements without composition change, e.g. by precipitation of oxides or compounds in which low level elements could be tight and thus no more available for the control of graphite shape.

REFERENCES

- 1) R. Elliott: *Cast Iron Technology*, Butterworths, London, (1988), 109.
- 2) P. C. Liu, C. L. Li, D. H. Wu and C. R. Loper: *Trans. AFS*, **91** (1983), 119.
- 3) T. C. Xi, J. Fargues, M. Hecht and J. C. Margerie: *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp.*, Vol. 34, eds. by H. Fredriksson and M. Hillert, Elsevier Science Publishing, North-Holland, New-York, USA, (1985), 67.
- 4) M. Gagné and D. Argo: *Proc. of Advanced Casting Technology*, eds. by J. Easwaren, ASM Int., Metals Park, Ohio, USA, (1987), 231.
- 5) B. Prinz, K. J. Reifferscheid, T. Schulze, R. Döpp and E. Schürmann: *Giessereiforschung*, **43** (1991), 107.
- 6) R. Källbom, K. Hamberg and L.E. Björkegren: *Proc. of 67th World Foundry Cong.*, Harrogate, UK, (2006), paper 184.
- 7) O. Tsumura, Y. Ichinomiya, H. Narita, T. Miyamoto and T. Take-nouchi: *Imono (J. Jpn. Foundrymen's Soc.)*, **67** (1995), 540.
- 8) P. Larranaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suarez, I. Ferrer and J. Lacaze: *Metall. Mater. Trans. A*, **40A** (2009), 654.
- 9) H. Löblich: *Giesserei*, **93** (2006), 28.
- 10) A. Javaid and C. R. Loper: *Trans. AFS*, **103** (1995), 135.
- 11) I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha, R. Suarez, J.-M. Gomez, I. Ferrer and J. Lacaze: *Int. J. Cast Metals Res.*, **20** (2007), 319.
- 12) M. Castro, M. Herrera, M. M. Cisneros, G. Lesoult and J. Lacaze: *Int. J. Cast Metals Res.*, **11** (1999), 369.

Appendix 1

The calculation of the uncertainty associated with chemical analysis of the content in i species of a sample is based on the series of measurements made on certified materials and on the sample itself. It is expressed as the square root of the variance related to the measures which comes from three sources:

- the possible error on the standard composition in element i , $U_{i,0}$, indicated by the manufacturer;
- the possible errors induced by the analytical method due to the determination of the mean value from a limited number of measurements. If $\sigma_{i,m}$ and n_c are the standard deviation and number of measurements made on the standard, and $\sigma_{i,a}$ and n those for the sample, the respective uncertainties are

$$U_{i,m} = \frac{\sigma_{i,m}}{\sqrt{n_c}} \quad \text{and} \quad U_{i,a} = \frac{\sigma_{i,a}}{\sqrt{n}}$$

- from a possible bias associated to the analytical method that leads to a systematic difference between the measured, w_i , and certified, $^{cer}w_i$, values, $\Delta w_i = ^{cer}w_i - w_i$. The bias may be estimated by a large enough number of measurements (in practice 10 in the present work) on the standard.

All measurements should be made fulfilling the maximum of the reproducibility conditions defined by the ASTM E-177 standard as conditions where the results are obtained with the same method on identical test items (or taken at random from a single quantity of material that is as homogeneous as possible) in different laboratories with different operators using different equipment. These conditions were satisfied in the present case apart for the fact that all measurements were made in the same laboratory.

Assuming that the variance associated to the analytical method is the same for the standards and the samples, one has $\sigma_i = \sigma_{i,m} = \sigma_{i,a}$. Assuming the three sources of errors are independent, and that the one associated to the analytical method follows a Gaussian law, the variance of one measure is the sum of the three variances listed above. The uncertainty U_i on the content in species i is finally given as:

$$U_i = \sqrt{U_{i,0}^2 + K^2 \sigma_i^2 \left[\frac{1}{n_c} + \frac{1}{n} \right] + \Delta w_i^2}$$

where K is the uncertainty factor set usually to 2 for a confidence level of 95%.

The uncertainty on each element is always calculated from certified standards at least at three levels of composition (low, medium and high values) so as to span the range of possible measurements. The uncertainty U_i for any other value in the measuring range is then determined by a linear fit of the values determined on the standards, i.e. $U_i = aw_i + b$ where a and b are the fit coefficients.

CHAPITRE 2

“ Microstructure Investigation of
Small-Section Nodular Iron Castings
with Chunky Graphite ”

Microstructure Investigation of Small-Section Nodular Iron Castings with Chunky Graphite

Iker Asenjo^{1,a}, Jacques Lacaze^{2,b}, Peio Larrañaga^{1,c},
Susana Méndez^{1,d}, Jon Sertucha^{1,e}, Ramón Suárez^{1,f}

¹Engineering and Foundry Processes Department, AZTERLAN,
Aliendalde Auzunea 6, E-48200 Durango (Bizkaia), Spain

²CIRIMAT, Université de Toulouse, ENSIACET,
BP 74233, 31432 Toulouse cedex 4, France

^aiasenjo@azterlan.es, ^bjacques.lacaze@ensiacet.fr, ^cplarranaga@azterlan.es,
^dsmendez@azterlan.es, ^ejsertucha@azterlan.es, ^frsuarez@azterlan.es

Keywords: nodular iron, chunky graphite, light-section castings

Abstract. Parameters that affect chunky graphite formation in heavy-section castings have been studied in previous works which showed that inoculation and cerium addition both increase the tendency for this degenerate graphite. This suggested that laboratory study on chunky graphite formation could be performed on small castings by over-treating the melt. Though the role of silicon was not ascertained, it appeared of potential interest to also investigate its effect in relation with the carbon equivalent of the iron and the nucleation potential of the melt. Keel-blocks were thus cast using Ce or Ce-Mg treated melts, with increased silicon content (up to 4.0 wt.%) and inoculation rate as compared to usual practice. It was observed that chunky graphite systematically appeared in more or less extended areas centred on the upper part of the keel-blocks. The as-cast microstructure (graphite shape and distribution) has then been studied in relation to melt composition and additions (Ce treatment and inoculation) in both affected and non-affected areas. Finally, microanalysis of oxides and other minor phases showed them to be similar to those appearing in heavy-section castings. It may then be concluded that chunky graphite appears in light-section castings in the same way than in heavy-section castings when using over-treated melts.

Introduction

The formation of chunky graphite (CHG) has generally been related to the thermal centre of heavy-section ductile iron castings [1-5], though it may also appear in light-section castings [5] and is often reported in Ni-bearing cast irons [6]. Previously, large blocks have been used to determine those factors that affect CHG appearance in heavy-section ductile iron castings. It has been established that CHG is promoted by: i) high Si contents and over post-inoculation [7]; ii) additions of Ce normally associated with the use of Mg-master alloys [8, 9] and iii) long solidification times [7]. These results suggested enhancing the two first critical factors in order to promote CHG appearance in light size castings where solidification rates are usually large enough for avoiding graphite degeneration. Standard keel-blocks were thus cast using usual processing parameters but with various amounts of inoculant, of Si and of Ce. Microstructure analysis and microanalyses were then carried out for comparing CHG formation in keel-blocks with that in heavy-section castings.

Experimental Procedure

The test castings used in the present study are keel-blocks of type II (UNE-EN 1563) cast in chemical bonded sand moulds. Each mould contained three keel-block cavities. Melts were prepared in a 100 kg capacity medium frequency furnace (250 Hz) with metallic charges consisting of 50% pig iron and 50% returns from heavy section ductile iron castings. The C and Si contents were appropriately varied by addition of pure graphite (98%) and FeSi75 (75.1 Si, 0.31 Ca, 0.83 Al, 0.013 P, 0.001 S, wt.%) respectively, in order to get hypo, hyper and nearly eutectic alloys. Spheroidisation treatment was carried out using a 50 kg capacity ladle by addition of Ce-rich misch-

metal (CeMM: 67.0 Ce, 33.0 La, 0.25 Fe, wt.%) and/or FeSiMg (43.5 Si, 5.96 Mg, 0.95 Ca, 0.48 Al, 1.08 RE, wt.%) to the melt using the sandwich method. Inoculation was performed by adding 0.45% of the melt weight of a commercial inoculant (70-78 Si, 3.2-4.5 Al, 0.3-1.5 Ca and ~0.5 RE, wt.%) as inserts placed in the gating system before the ceramic filter. An extra addition (0.20 wt.%) of the same inoculant in powder (grain size 0.2 to 0.6 mm) was made at the bottom of one of the cavities while other additions could be similarly placed in the two other cavities.

After shaking out, the castings were transversely cut in the middle to obtain a 15 mm thick slice. In most cases the surface area of the section affected by CHG (C_C) could be directly measured as the darkened region that appears on the cut surface (Fig. 1-a), and was sometimes ascertained by metallographic observations. The local fraction of CHG (A_A) is zero outside the affected zone and takes a finite value inside this zone where it was evaluated following a procedure described previously [7]. Graphite particle counts (N_P) have been measured on five fields at an enlargement of 100x located in the CHG free zone considering only particles with area larger than $20 \mu\text{m}^2$. A nodularity index NI was also evaluated as the ratio of the number of spheroidal particles to the total amount of graphite particles. The values of C_C , A_A , N_P and NI are given in Table 1.

Table 1. Casting reference, nodulizer additions, CHG evaluation (C_C and A_A), C, Si, carbon equivalent (CE), Ce and Mg content, graphite particles count (N_P) and nodularity index (NI).

Keel-block No.	Melt treatment (wt.% added)	C_C (%)	A_A (%)	C (wt.%)	Si (wt.%)	CE (wt.%)	Ce (ppm)	Mg (ppm)	N_P (mm^{-2})	NI (%)
#1	0.17 CeMM	72	65	3.24	3.68	4.27	640		110	85
			0	3.13	3.58	4.13	860			
#2	0.21 CeMM	45	60	3.62	2.49	4.32	740		60	85
			0	3.60	2.55	4.31	800			
#3	0.20 CeMM, 1.4 FeSiMg	10	10	3.47	2.71	4.23	750	374	90	90
#4*	0.28 CeMM	10	10	3.55	2.39	4.21	1180		50	50
#5	0.18 CeMM	80	65	3.58	2.63	4.32	500		300	90
			0	3.61	2.78	4.39	460			
#6	0.14 CeMM	24	40	3.51	2.83	4.30	540		175	70
			0	3.52	2.78	4.30	600			
#7	0.14 CeMM	29	30	3.76	2.76	4.53	660		160	80
			0	3.82	2.85	4.62	840			
#8	0.14 CeMM	20	30	3.43	2.97	4.26	440		225	80
			0	3.49	3.02	4.34	340			
#9	1.6 FeSiMg	0	0	3.50	2.92	4.32	51	290 Mg	200	85
#10	0.20 CeMM	15	10	3.48	2.77	4.26	270		175	30
#11	0.20 CeMM	85	100	3.24	2.57	3.96	647		80	70
#12	0.20 CeMM	85	100	3.16	2.94	3.98	586		125	75
#13	0.20 CeMM	80	80	3.57	2.62	4.30	594		150	85
#14	1.6 FeSiMg	0	0	3.58	2.73	4.34	47	242 Mg	250	90
#15**	1.6 FeSiMg	65	20	3.50	3.96	4.61	64	301 Mg	280	90

* Carbides. ** Graphite flotation.

Chemical analyses were carried out as indicated elsewhere [10] where the whole compositions are given. In Table 1, only the C, Si and Ce contents are listed as well as the Mg contents when this element was added. Also, the carbon equivalent CE (wt.%) calculated as $CE = \%C + 0.28 \times \%Si$ is given in Table 1. In many cases only a central sample was analyzed, but in some cases the chemical composition could be measured on two samples from the same keel-block: one with a high fraction of CHG (finite A_A value) and the other from the area of the keel-block that was not affected by

CHG (zero A_A value). The results of both analyses are differentiated in Table 1 in those cases. Samples were then machined out from the keel-blocks for metallographic analyses.

Microanalysis of inclusions was carried out for some of the keel-blocks using energy dispersive spectrometry (EDS) in a scanning electron microscope (SEM). This was done on fields 0.133 mm^2 in area for samples treated with CeMM and 0.042 mm^2 for samples treated with FeSiMg where the inclusions were more difficult to detect and a higher enlargement was necessary.

Results and Discussion

The micrographs in Fig. 1 show the microstructure observed in the hypo-eutectic #1 (Fig. 1b) and the hyper-eutectic #7 (Fig. 1c) castings. The bottom micrographs are from areas free from CHG, the top ones from areas with graphite degeneracy. In the affected area of the hypo-eutectic alloy, dendrites appear delineated by the CHG cells and very few graphite nodules can be observed. This shows that, as expected for a hypo-eutectic cast iron, solidification of this keel-block started with the development of a network of austenite dendrites. On the contrary, some nodules are detected in the area affected by CHG of the hyper-eutectic alloy which have a size similar to that of the largest nodules found in the CHG-free area of this keel-block. These nodules may thus be associated with primary graphite precipitation.

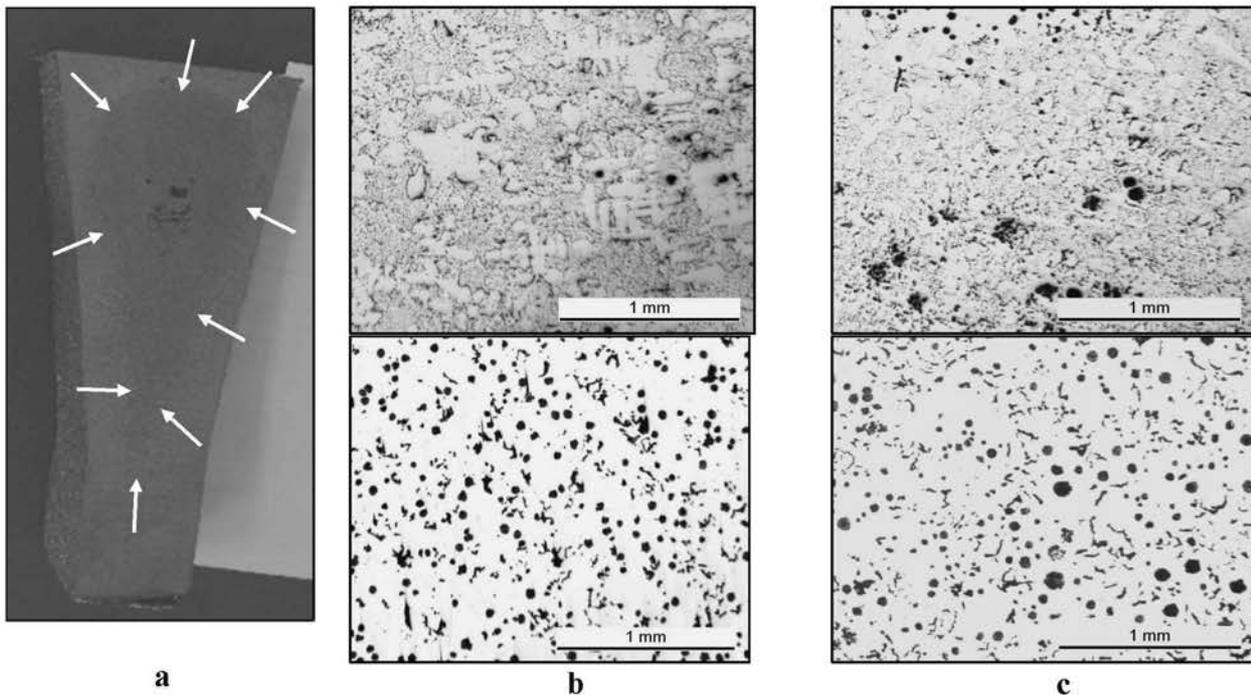


Fig. 1. Transverse cut of a keel-block with arrows pointing to the outer limit of the area affected by chunky graphite (a); micrographs of hypo-eutectic (b) and hyper-eutectic (c) alloys, from an area without chunky graphite (bottom row) or with such degenerate graphite (upper row).

In most of the castings of the present series, graphite precipitates do not appear to be fully spheroidal even in the CHG-free areas, as made apparent by the NI values in Table 1. It is seen that low nodularity is generally related to treatment with CeMM only, while the highest NI values are obtained using Mg or Ce-Mg treatment. The nodularizing effect of Ce is however ascertained by the observation that the lower its content the lower the NI values are. There are however two exceptions: i) trial #5 that achieves a high NI value with a medium level of CeMM addition; ii) trial #4 with the highest Ce addition that shows a low NI value. While the former exception seems to be an outlier, the latter is related to carbide precipitation. As reported previously for large blocks [9], it has been observed in keel-blocks that addition of Ce decreases the minimum eutectic temperature, and this was associated to a decrease in both graphite nucleation and growth. The effect on graphite nucleation is illustrated in Fig. 2 by the relation between N_p and Ce content. The temperature decrease can be such that transition from stable to metastable (white) solidification may occur [10].

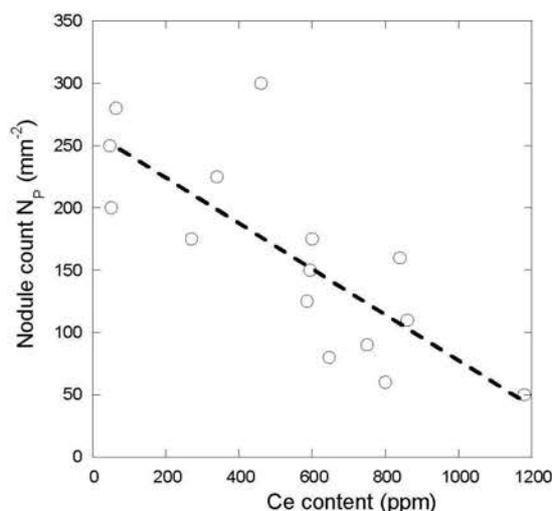


Fig. 2. Influence of the Ce content on N_p .

It was noticed also that when only Mg was used as spheroidizer (trials #9, #14 and #15) CHG only appeared in the keel-block with the highest Si content (trial #15). In this latter trial, the chunky cells were spread over the whole surface of the keel-block, so that the area affected (C_C) was quite large while the local fraction (A_A) was rather low. Although Mg-treated keel-block obtained in trial #3 also showed CHG, the appearance of this defect could be associated with the simultaneous addition of CeMM as spheroidizer. It may thus be concluded that Ce addition promotes CHG appearance under high cooling rates as it does at low cooling rates though no clear relation was found between the Ce content and C_C or A_A values.

Table 1 shows that the carbon equivalent of areas with CHG (finite A_A value) is generally closer to the eutectic value ($CE=4.34$ wt.%) than the area free of CHG ($A_A=0$). This is illustrated in Fig. 3 where the arrows show the shift in CE from the no-CHG to the CHG areas for the hypo-eutectic and hyper-eutectic alloys. The greyed area around the eutectic CE value corresponds to $\pm U$, where U is the uncertainty on the CE value estimated at 0.06 wt.% [11] from the average carbon and silicon contents of the alloys used in the present study. This could possibly be due to graphite flotation in the case of the hypereutectic alloys. For the hypoeutectic alloy, one could relate it to the preferential formation and subsequent growth of austenite dendrites on the outer surface leading to a slightly higher fraction of eutectic in the centre of the casting. Such a phenomenon may be called a meso-segregation associated to microstructure development, it does indirectly confirm the eutectic nature of CHG cells.

Systematic observations of the samples to analyse inclusions were performed on four keel-blocks. In Fig. 4, CHG is seen at the bottom and graphite spheroids at the top of the micrograph. This area at the border of a CHG cell will be called a frontier area. Spot analysis was performed on inclusions and the number of each kind was evaluated, see Table 2. In this table, a few observations on heavy blocks from previous unpublished work (trials PW-1, PW-2 and PW-3) and from Källbom [12] have been included. In the samples treated with CeMM, most of the particles observed contain Ce, La and S, with sometimes a small contribution from the matrix seen through the Fe signal. According to the EDS analysis the most probable compound is $(\text{Ce},\text{La})\text{S}$. The second most numerous particles contain P and Ce, and the compound should be CeP. When CeP particles were analyzed, oxygen was also often observed together with a higher signal of Ce, leading to the suggestion that CeP particles could be associated with Ce oxide (Ce-O) precipitation. Although this latter particles were not counted, they are indicated in the last column of Table 2 when many of them could be noticed. In melts treated with FeSiMg in place of CeMM, the sulphur-bearing particles are MgS as expected, together with a small number of $(\text{Ce},\text{La})\text{S}$ particles due to the RE elements contained in the FeSiMg and inoculant used.

Other types of particles could be seen, mostly in frontier and in no-CHG areas such as $(\text{Ti},\text{Mo},\text{V},\text{Nb})\text{C}$ carbides, where the predominant element is generally Ti. On a few occasions, apparently pure P, pure Sb or pure As could be observed. Also, some Ca-bearing precipitates (Ca-X) were sometimes noticed as already reported by Källbom [12]. Finally $(\text{Mg},\text{Al},\text{Si})\text{N}$, SiO_2 , FeSiMg and Mg_2Si precipitates were scarcely observed. It is noteworthy that the precipitates observed in the keel-blocks cast with melts doped in Si, Ce or inoculant are the same than those observed in heavy-section castings (trials PW-1, PW-2 and PW-3) made with usual melts. This confirms the possibility of studying CHG formation in light-section castings.

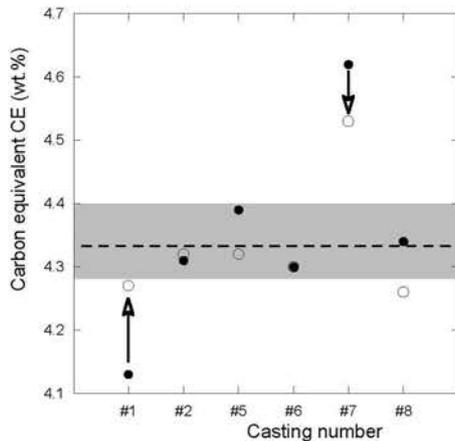


Fig. 3. Change of the CE values from the no-CHG (solid discs) to the CHG areas (open discs). The broken line stands for a eutectic CE (4.34 wt.%) and the greyed area shows the uncertainty on CE estimate.

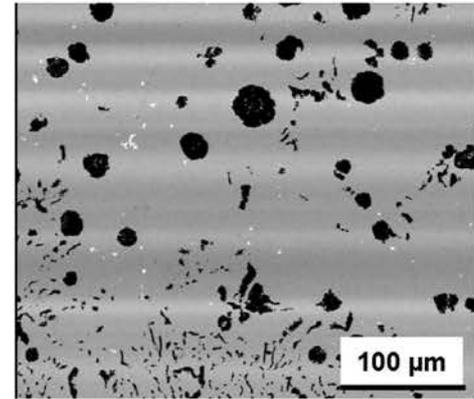


Fig. 4. Example of field for inclusion analysis showing a CHG area at the bottom and a frontier area at the top.

The amount of particles observed in CeMM-treated alloys is much higher than in those treated with Mg. This could possibly be related to the much stronger reaction during Mg-treatment that may favour entrapment of inclusions into the slag. On the other hand, no clear difference in the number of inclusions could be found among the three inspected areas for either of the investigated samples. However, there is less variation in the nature of the inclusions observed in the CHG areas that are mainly (Ce,La)S for CeMM treated irons and MgS for the FeSiMg ones, compared to the ones identified in the frontier and No-CHG areas, where other types of inclusions are found. This is certainly due to the fact that X-P and (Ti,M)C particles are usually found in the last solidified regions as a result of microsegregation.

As already mentioned by Källbom [12], oxygen-bearing particles were found essentially in areas out from the CHG cells suggesting a correlation between the low level of oxygen and CHG formation. Understanding this apparent contradiction that a spheroidizer such as Ce favours CHG formation while an element such as oxygen which is eliminated by the spheroidization treatment should be at a sufficient level to avoid CHG formation remains a challenge. Källbom [12] concluded to poor graphite nucleation kinetics because of the lack of available oxygen, but this contradicts recent results that showed increased inoculation leads to enhanced CHG formation [7, 10]. This suggests that the lack of oxygen affects graphite growth rather than its nucleation.

Conclusion

Ce addition to ductile iron castings promotes CHG formation under high cooling rates as it does in heavy-section parts. Ce was found to both decrease graphite nucleation and slow down graphite growth. Melts treated with Mg together with Ce did not show CHG except in the case of very high Si content. It has been observed that the composition of the CHG areas is near-eutectic both in hypo- and hyper-eutectic alloys cast in this work. This phenomenon could be designated as a meso-segregation, and indirectly confirms that CHG appearance is related to the eutectic reaction.

Over-treatment as performed in this work to enhance CHG formation in light-section castings led to precipitation of numerous inclusions that were found similar to those observed in usual castings. The number of inclusions is much higher in Ce-treated than in Mg-treated alloys, they are mainly (Ce,La)S and CeP in the former, MgS in the latter. Ti-rich carbides and P-rich compounds were hardly found in areas affected by CHG but located in the last to solidify zone and may thus be associated with microsegregation built-up at the end of the eutectic reaction. Oxygen-bearing inclusions were observed only out of the CHG cells as already reported.

Table 2. Summary of particles observations. When the number of particles was measured, average values per mm^{-2} are given, otherwise the observation is noted with ●.

Casting ref.	Treatment	Area	(Ce,La)S	MgS	CeP	(Ti,M)C	others
#5	CeMM	CHG	350		25		Ca-X
		frontier	255		250	15	MgO
#7	CeMM	CHG	400		120	28	
		Frontier	320		135	15	
		No-CHG	360		175	47	CeO, Ca-X
#11	CeMM	CHG	225		145	25	CeO, Ca-X
		No-CHG	430		90	8	CeO, Ca-X
#15	FeSiMg	CHG	40	130			(Mg,Al,Si)N, Ca-X
		Frontier	24	71		24	(Mg,Al,Si)N
		No-CHG	48	107	36	48	MgO, Ca-X
PW-1	FeSiMg	CHG	●	●	●	●	(Mg,Al,Si)N
		No-CHG	●	●	●	●	MgO, (Mg,Al,Si)N
PW-2	FeSiMg	CHG		●		●	Mg ₂ Si, (Mg,Al,Si)N
		Frontier	●	●	●	●	MgO
		No-CHG	●		●	●	Mg ₂ Si, MgO, CeO
PW-3	FeSiMg	CHG		36			MnS, Ca-X
		Frontier		190			(Mg,Al,Si)N, Ca-X
		No-CHG		60		60	MgO, MnO, (Mg,Al,Si)N, Ca-X
Ref. [12]	FeSiMg	CHG		●			Ca-X
		Frontier No-CHG					SiO ₂

Acknowledgments

The authors would like to thank the financial support obtained from the Industry Department of the Spanish Government (ref. PROFIT FIT-030000-2007-94).

References

- [1] S. I. Karsay: AFS Transactions Vol. 78 (1970), p. 85
- [2] M. Gagné and D. Argo, in: Advanced Casting Technology, edited by J. Easwaren, ASM Int., Metals Park, OH (1987), p. 231
- [3] A. Javaid and C. R. Loper Jr.: AFS Transactions Vol. 103 (1995), p. 135
- [4] Z. Ignaszak: Materials Science (Medziagotyra) Vol. 9 (2003), p. 245
- [5] R. Kallböm: Materials Science and Engineering A Vol. 413-414 (2005), p. 346
- [6] M. Gagné and C. Labrecque: AFS Transactions Vol. 115 (2007), paper 07-004(05)
- [7] I. Asenjo, P. Larrañaga, J. Sertucha, R. Suárez, J. M. Gómez, I. Ferrer and J. Lacaze: International Journal of Cast Metals Research Vol. 20 (2007), p. 319
- [8] J. Sertucha, R. Suárez, I. Asenjo, P. Larrañaga, J. Lacaze, I. Ferrer and S. Armendariz: ISIJ International Vol. 49 (2009), p. 220
- [9] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suárez, I. Ferrer and J. Lacaze: Metallurgical and Materials Transactions Vol. 40A (2009), p. 654
- [10] S. Méndez, P. Larrañaga, J. Izaga and R. Suárez: Proceedings 2010 World Foundry Congress, in press.
- [11] S. Méndez, D. López, I. Asenjo, P. Larrañaga and J. Lacaze, unpublished research
- [12] R. Källbom, K. Hamberg and L-E. Bjorkegren: World Foundry Congress (2006), paper 184

CHAPITRE 3

“ Analyse de la formation des
inclusions par ATD ”

CHAPITRE 3

ANALYSE DE LA FORMATION DES INCLUSIONS PAR ATD.

La présence d'un nombre important d'inclusions de type $(\text{Ce,La})_x\text{S}_y$ dans les échantillons examinés au chapitre 2 a été à la base d'une tentative présentée ici de mettre en évidence les conditions de leur formation et de leur dissolution. Pour cela, des expériences d'analyse thermique différentielle¹ (ATD) ont été réalisées prévoyant un chauffage jusqu'à une température à laquelle la fonte est liquide et à laquelle les inclusions peuvent ou non avoir été dissoutes. A l'issue de ce chauffage, il était imaginé qu'un refroidissement à vitesse contrôlée devrait permettre la re-précipitation partielle de ces inclusions si elles avaient été dissoutes, leur simple croissance dans le cas contraire.

La figure 3.1 présente la surface d'une section axiale du keel-block C6 qui montre la présence de graphite Chunky au centre (zone plus sombre marquée par un trait discontinu). La composition du matériau est listée dans le tableau 3.1.

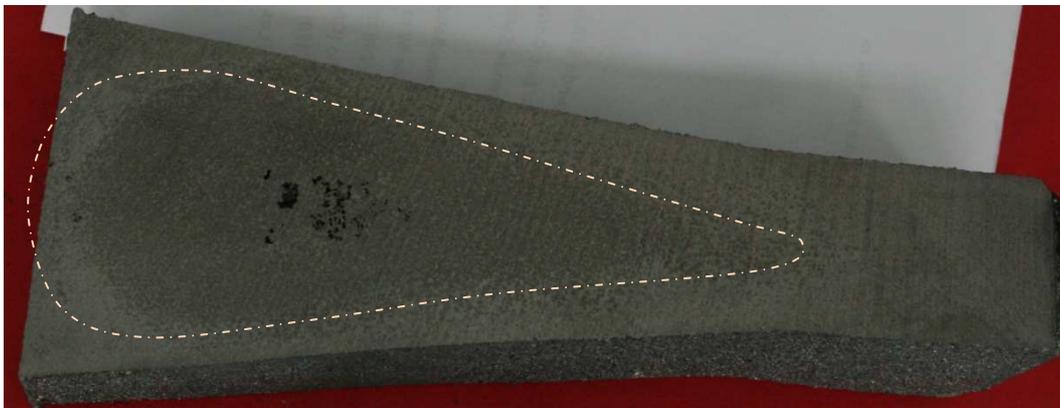


Figure 3.1 - Coupe transversale du block C6 présentant une zone affectée par du graphite Chunky marquée par la ligne en pointillés.

Les échantillons pour l'ATD ont été prélevés dans la zone à graphite chunky. Une série d'expériences a été réalisée en variant la température maximum du cycle (chauffage effectué à 10K/min) et la vitesse de refroidissement (3 ou 30 K/min). Les températures maximales sélectionnées ont été 1200, 1250, 1300 et 1400°C. Les figures 3.2a et 3.2b

¹ L'analyse thermique différentielle consiste à mesurer l'écart de température entre un échantillon et une référence inerte lorsqu'on leur fait subir une variation de température. Dans les expériences réalisées, les échantillons sont des cylindres de 4 mm de diamètre et 4 à 5 mm de longueur.

présentent les enregistrements d'ATD obtenus au refroidissement pour les 8 expériences réalisées.

%C	%Si	%Ce	%La	%S	%Fe
3,51	2,83	0,0054	0,0023	0,013	Base

Tableau 3.1 – Composition du bloc C6 (teneurs en pourcents pondéraux).

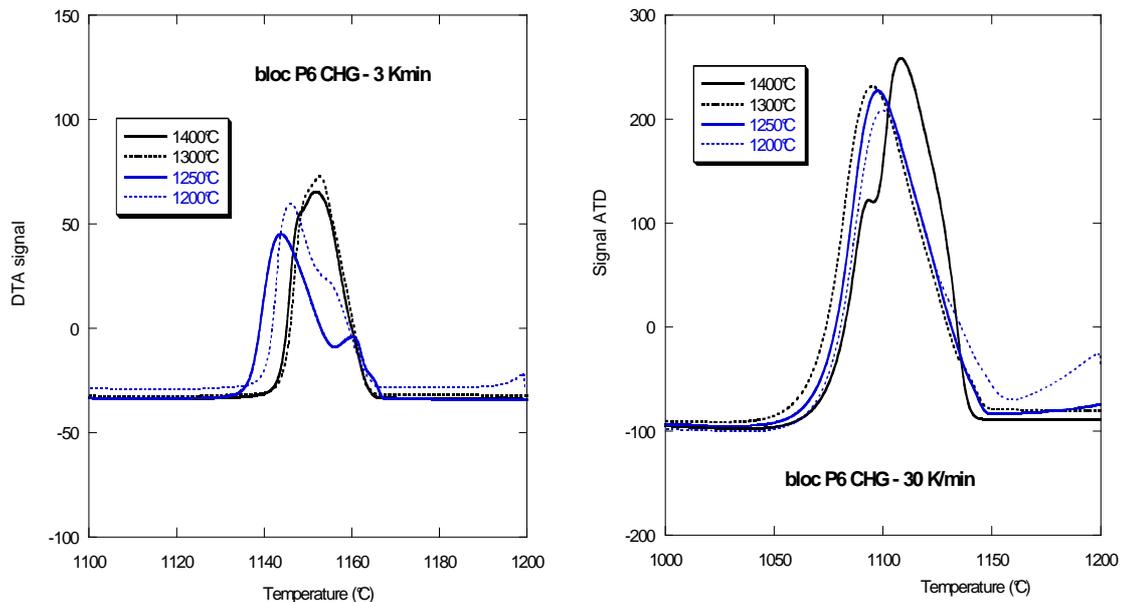


Figure 3.2 – Courbes d'ATD obtenues pour les quatre températures maximales et pour les deux vitesses de refroidissement employées, 3 K/min (a, à gauche) et 30 K/min (b, à droite).

L'examen de ces graphes montre que la solidification est essentiellement eutectique (pas de pic de solidification primaire) et débute sensiblement à la même température dans toutes les expériences à vitesse de refroidissement donnée, soit environ 1165°C pour 3 K/min et 1150°C pour 30 K/min. La solidification est ensuite marquée par la présence d'un ou deux pics de solidification eutectique.

Pour les essais avec refroidissement lent (3 K/min), deux pics bien différenciés apparaissent quand la température maximum est basse, 1200 et 1250°C, ils sont moins marqués pour les températures maximum plus élevées. Pour les refroidissements à 30 K/min, un seul pic est observé à l'exception de l'essai correspondant à la température la plus haute (1400°C) pour laquelle on note un léger accident thermique à environ 1100°C. Cette dernière température est très basse, ce qui fait penser à la transition gris/blanc.

La présence de deux pics sur les essais réalisés avec une vitesse de refroidissement de 3 K/min pourrait être associée à l'apparition successive de deux formes de graphite eutectique. Pour le vérifier, les échantillons d'ATD ont été préparés pour examen métallographique et comparaison à la fonte initiale.

Le graphite dans la fonte d'origine (figure 3.3) est clairement un graphite de type vermiculaire (avec plusieurs cellules de graphite chunky). Au centre de l'éprouvette (figure 3.3), le graphite est lamellaire et très fin, avec quelques nodules de petite taille.

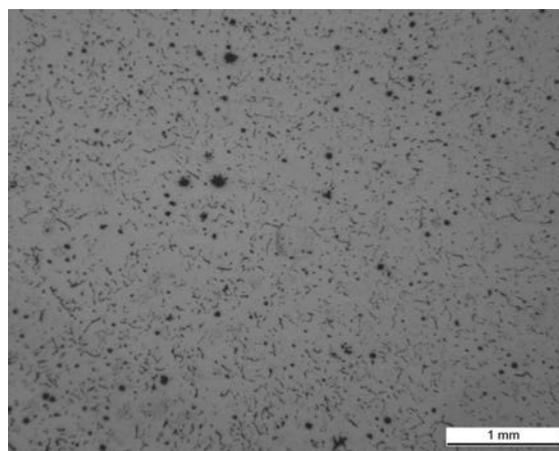


Figure 3.3 – Microstructure de la fonte d'origine. Détail du centre de l'éprouvette.

La classification du graphite dans la fonte de base selon la norme UNE EN ISO 945-1:2009 est indiquée dans le tableau 3.2.

Centre de l'éprouvette	95% III 7+ 5% VI 8/7
------------------------	----------------------

Tableau 3.2 – caractérisation du graphite dans la fonte de base.

En %, la teneur de chaque type de graphite; en chiffres romains, de I à VI la forme du graphite (I: lamellaire, III: vermiculaire, et VI: sphéroïdal) et en lettres majuscules la distribution du graphite (uniquement pour le graphite lamellaire, forme I); enfin, en chiffres arabes, de 1 à 8, la taille du graphite.

Les figures 3.4 à 3.7 présentent une vue de la section axiale de chacun des échantillons d'ATD, ainsi que des micrographies à plus fort grandissement de leurs microstructures caractéristiques. La figure 3.4 correspond aux essais avec une température maximale de 1400°C. Pour les deux vitesses de refroidissement, le graphite se présente essentiellement sous forme de très fines lamelles typiques du graphite de surfusion de type D. Cependant, pour la vitesse la plus faible, on observe aussi quelques grandes lamelles de graphite correspondant au type A.

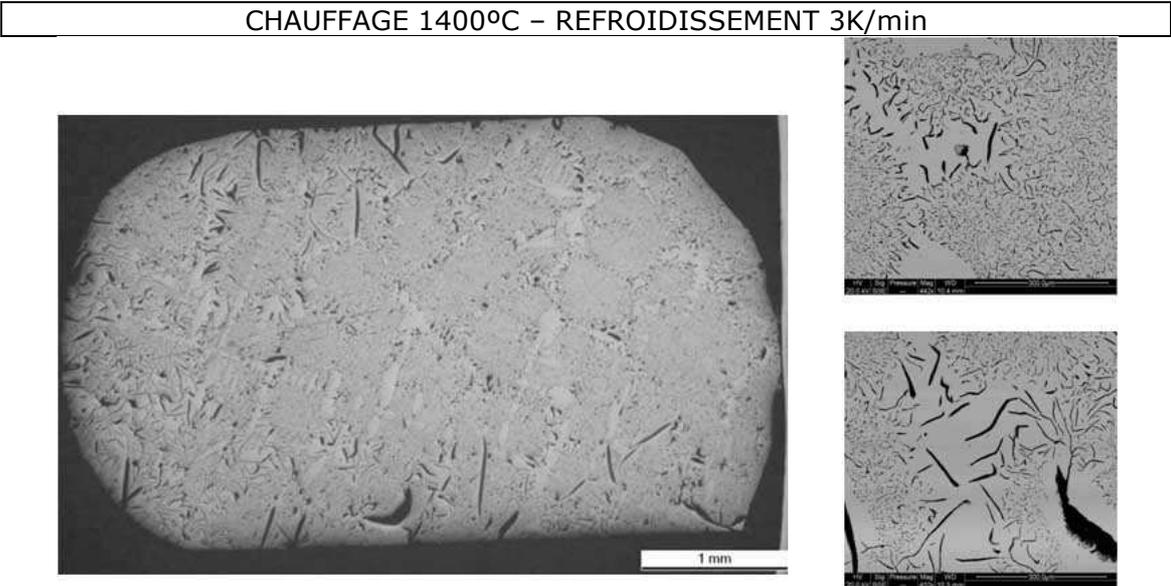


Figure 3.4a – Référence 784

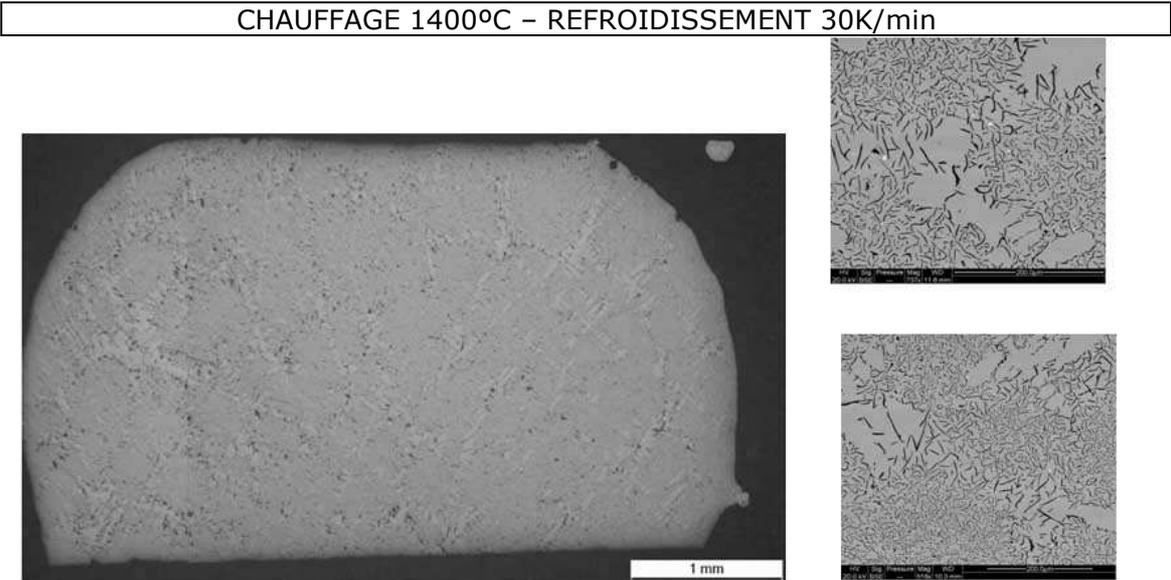


Figure 3.4b – Référence 785

Figure 3.4 – Microstructure des échantillons d'ATD refroidis depuis 1400°C.

Pour l'échantillon chauffé jusqu'à 1300°C et refroidi à 3 K/min (figure 3.5a), tout le graphite apparaît sous forme de lamelles, larges lamelles de type C à la périphérie de l'échantillon et graphite de surfusion de type D en son centre. L'échantillon refroidi plus rapidement présente du graphite sous formes essentiellement vermiculaire et sphéroïdale dans des proportions similaires (figure 3.5b). Dans une petite zone de la périphérie les précipités de graphite sont lamellaires.

CHAUFFAGE 1300°C – REFROIDISSEMENT 3K/min

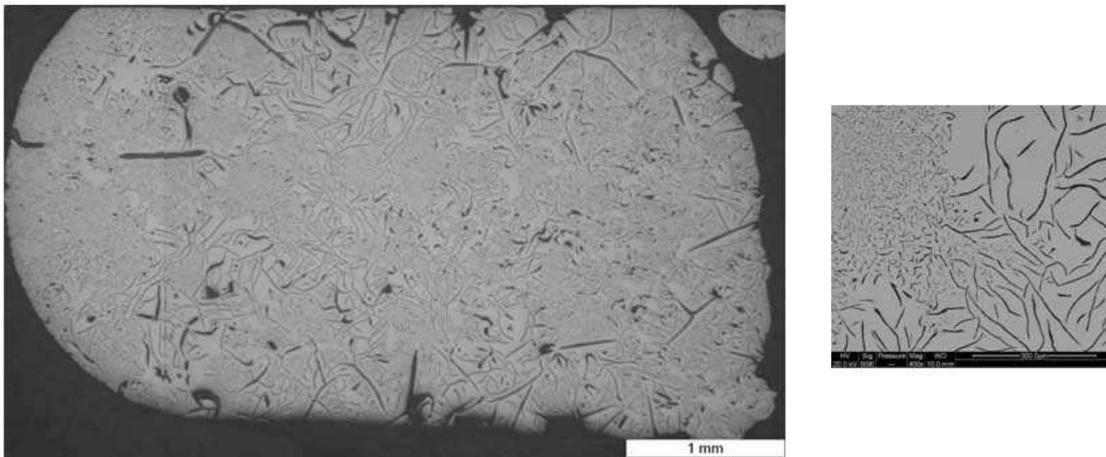


Figure 3.5a – Référence 787

CHAUFFAGE 1300°C – REFROIDISSEMENT 30K/min

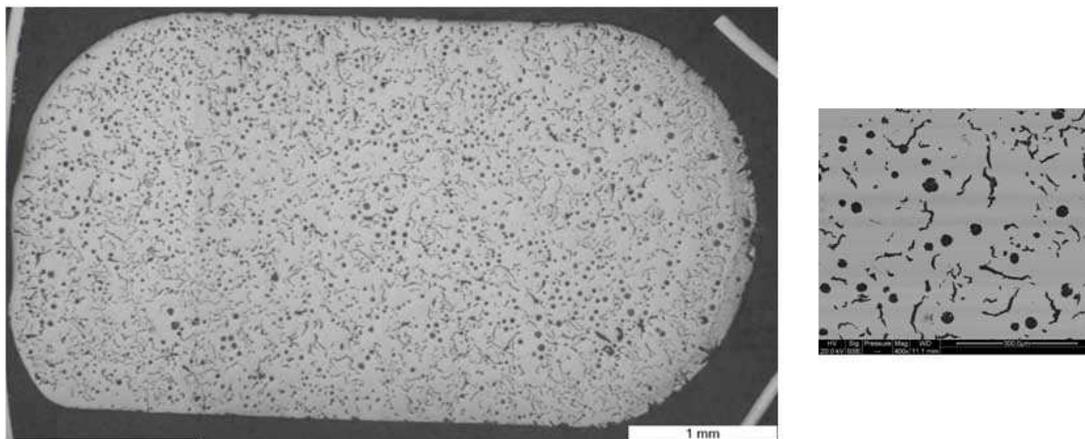


Figure 3.5b – Référence 790

Figure 3.5 – Microstructure des échantillons d'ATD refroidis depuis 1300°C.

Pour l'échantillon chauffé jusqu'à 1250°C et refroidi à la vitesse de 3 K/min (figure 3.6a), la plupart du graphite est vermiculaire avec un taux de graphite sphéroïdal assez faible. Une zone limitée mais très bien définie, située en haut de l'échantillon, présente du graphite lamellaire. Pour un refroidissement à vitesse plus élevée, le graphite est ici aussi vermiculaire mais avec un taux de graphite sphéroïdal très élevé (figure 3.6b).

CHAUFFAGE 1250°C – REFROIDISSEMENT 3K/min

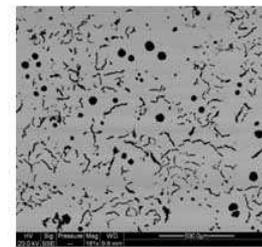
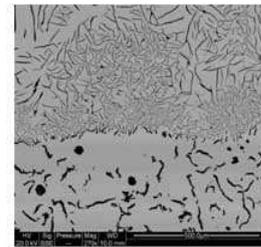
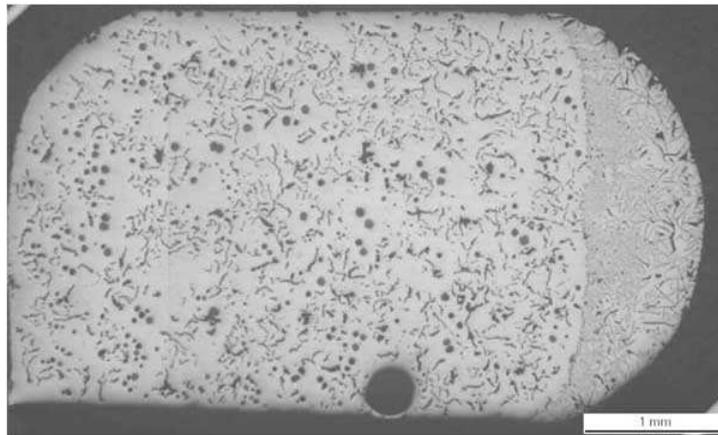


Figure 3.6a – Référence 791

CHAUFFAGE 1250°C – REFROIDISSEMENT 30K/min

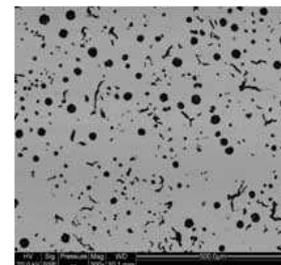
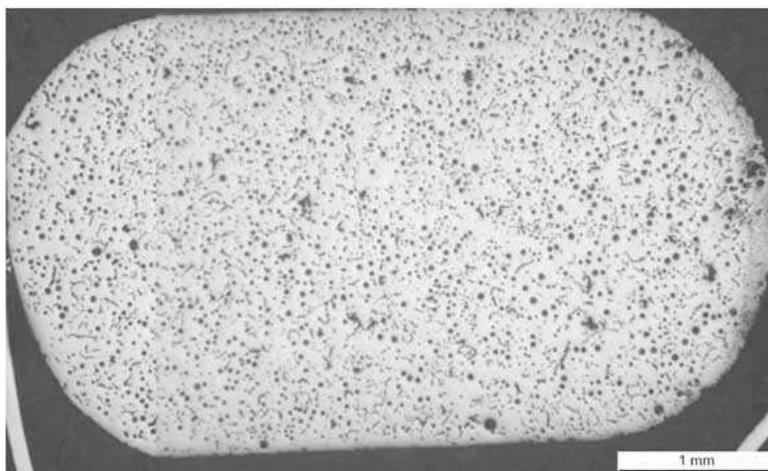


Figure 3.6b – Référence 792

Figure 3.6 – Microstructure des échantillons d'ATD refroidis depuis 1250°C.

Enfin, pour l'échantillon fondu à 1200°C et refroidi à 3 K/min, le graphite se présente sous forme de larges sphéroïdes (6/7 et 8) et sous forme vermiculaire (figure 3.7a). De plus, du graphite explosé est observé essentiellement au sommet de l'échantillon où il remplace le graphite sphéroïdal. Dans l'échantillon refroidi rapidement, le graphite est ici aussi essentiellement vermiculaire avec un taux élevé de fin graphite sphéroïdal (figure 3.7b). On observe quelques précipités de graphite mal formé (explosé).

CHAUFFAGE 1200°C – REFROIDISSEMENT 3K/min

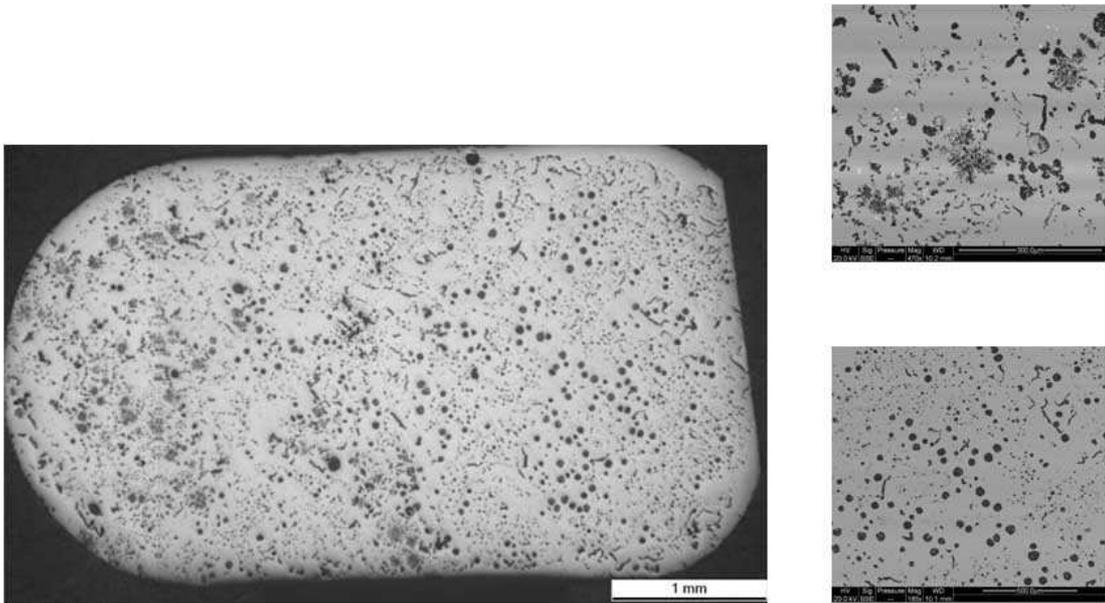


Figure 3.7a – Référence 793

CHAUFFAGE 1200°C – REFROIDISSEMENT 30K/min

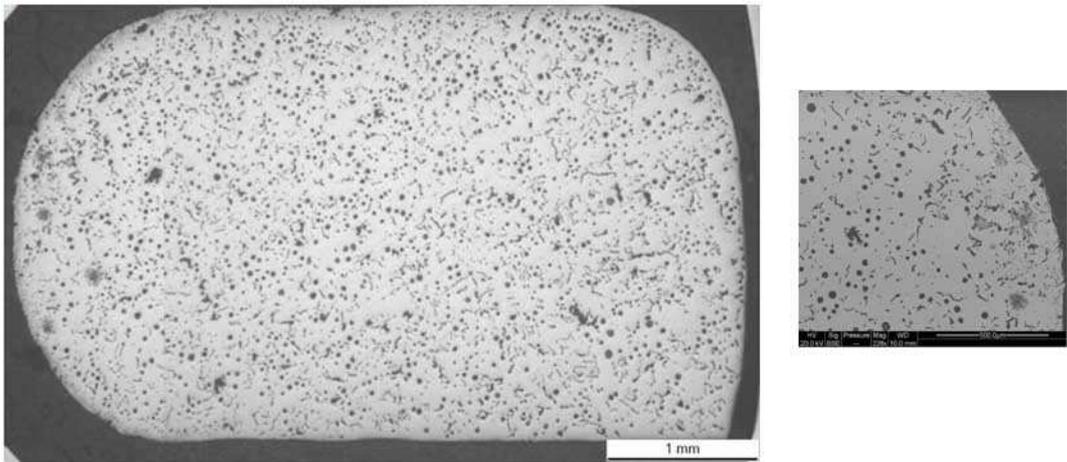


Figure 3.7b – Référence 794

Figure 3.7 – Microstructure des échantillons d'ATD refroidis depuis 1200°C.

La classification du graphite dans les échantillons d'ATD suivant la norme UNE EN ISO 945-1:2009 est indiquée dans le tableau 3.3.

	3K/min	30K/min
1400°C	95% I D 6/7+ 5% I A 4	I D 6/7
1300°C	60% I D 6+35% I A 4 + 5% I C 2/3	50%VI 7/8 + 50%III 7
1250°C	75%III 6/7 + 25%VI 7	95%VI 8 + 5%III 7
1200°C	80%VI 8 y 6/7 + 10%III 6/7	90%VI 7 + 10%III 6/7

Tableau 3.3 – caractérisation du graphite dans les échantillons d'ATD.

En %, la teneur de chaque type de graphite; en chiffres romains, de I à VI la forme du graphite (I: lamellaire, III: vermiculaire, et VI: sphéroïdal) et en lettres majuscules la distribution du graphite (uniquement pour le graphite lamellaire, forme I); enfin, en chiffres arabes, de 1 à 8, la taille du graphite.

D'après les examens métallographiques, on peut noter les points suivants:

- En ce qui concerne le type de graphite, il est évident que, au fur et à mesure que la température maximale du cycle est augmentée, la forme du graphite évolue de graphite sphéroïdal (aux plus faibles températures maximales) à lamellaire (pour les plus hautes températures maximales) en passant par vermiculaire. Cela pourrait être relié au fait que le Ce et Mg perdent leur pouvoir sphéroïdisant, soit parce qu'ils sont déjà combinés sous forme d'oxydes ou sulfures ou parce qu'ils se sont volatilisés.
- La vitesse de refroidissement joue sur la forme du graphite: pour la vitesse de refroidissement la plus rapide, le temps passé par la fonte à l'état liquide est suffisamment court pour que le Mg et le Ce soient encore à des taux suffisants et conservent leur pouvoir sphéroïdisant. Ceci est vrai pour les températures maximales inférieures ou égales à 1300°C, alors qu'à plus hautes températures le graphite est lamellaire comme dans les cas des vitesses plus lentes.

Le type du graphite trouvé dans les échantillons ATD est en relation avec les caractéristiques des enregistrements d'ATD:

- Pour la faible vitesse de refroidissement (3K/min), les enregistrements correspondant aux températures maximum de 1200 et 1250°C présentent deux pics bien différenciés qui doivent pouvoir être associés au deux formes de graphite observées (type III, vermiculaire, et type VI, sphéroïdal). Les fractions volumiques de ces deux types de

graphite (tableau 3.3) correspondent de manière satisfaisante à la proportion des pics dans les enregistrements d'ATD. Dans les cas des chauffages jusqu'à 1300 et 1400°C, on observe un pic prédominant sur les enregistrements d'ATD en accord avec le fait qu'un seul type de graphite est observé (I, lamellaire).

- Dans le cas de la haute vitesse de refroidissement (30 K/min), on observe un seul pic ce qui devrait correspondre à la précipitation majoritaire d'un seul type de graphite. Ceci est bien vérifié pour les températures maximales de 1200 et 1250°C alors que ce n'est pas le cas pour l'échantillon chauffé jusqu'à 1300°C qui présente deux types de graphite. Dans le cas de l'échantillon chauffé jusqu'à 1400°C, le deuxième pic pourrait être lié à la transition gris/blanc bien qu'aucune trace de cémentite n'ait été détectée.

Pour chacun des échantillons, une dizaine de champs (400 x 300 µm) répartis uniformément sur la surface de la section métallographique ont été étudiés par microscopie électronique à balayage pour caractériser le nombre, la taille et la nature des inclusions. Les inclusions les plus nombreuses sont dans tous les cas de type $(\text{Ce,La})_x\text{S}_y$, mais des composés de type CeP et $(\text{Ti,M})\text{C}$, CaX, ou encore MgO ont aussi été observés. Ces observations sont en accord avec les expériences reportées au chapitre 2.

Ces différents précipités apparaissent différemment en microscopie électronique ainsi que l'illustre la figure 3.8. Les inclusions du type $(\text{Ce,La})_x\text{S}_y$ présentent un contraste très clair du fait du poids atomique élevé des terres rares, elles ont une taille de l'ordre de 1,5 à 3 µm. Les inclusions du type CeP sont plutôt longues avec une taille de plus de 20 µm et une épaisseur de l'ordre de 2 µm, elles sont moins brillantes que les précédentes. Les inclusions de type $(\text{Ti,M})\text{C}$ présentent des formes facettées, elles apparaissent souvent en groupe. Enfin, les inclusions CaX et MgO sont très peu nombreuses, aucun trait général n'a pu leur être associé.

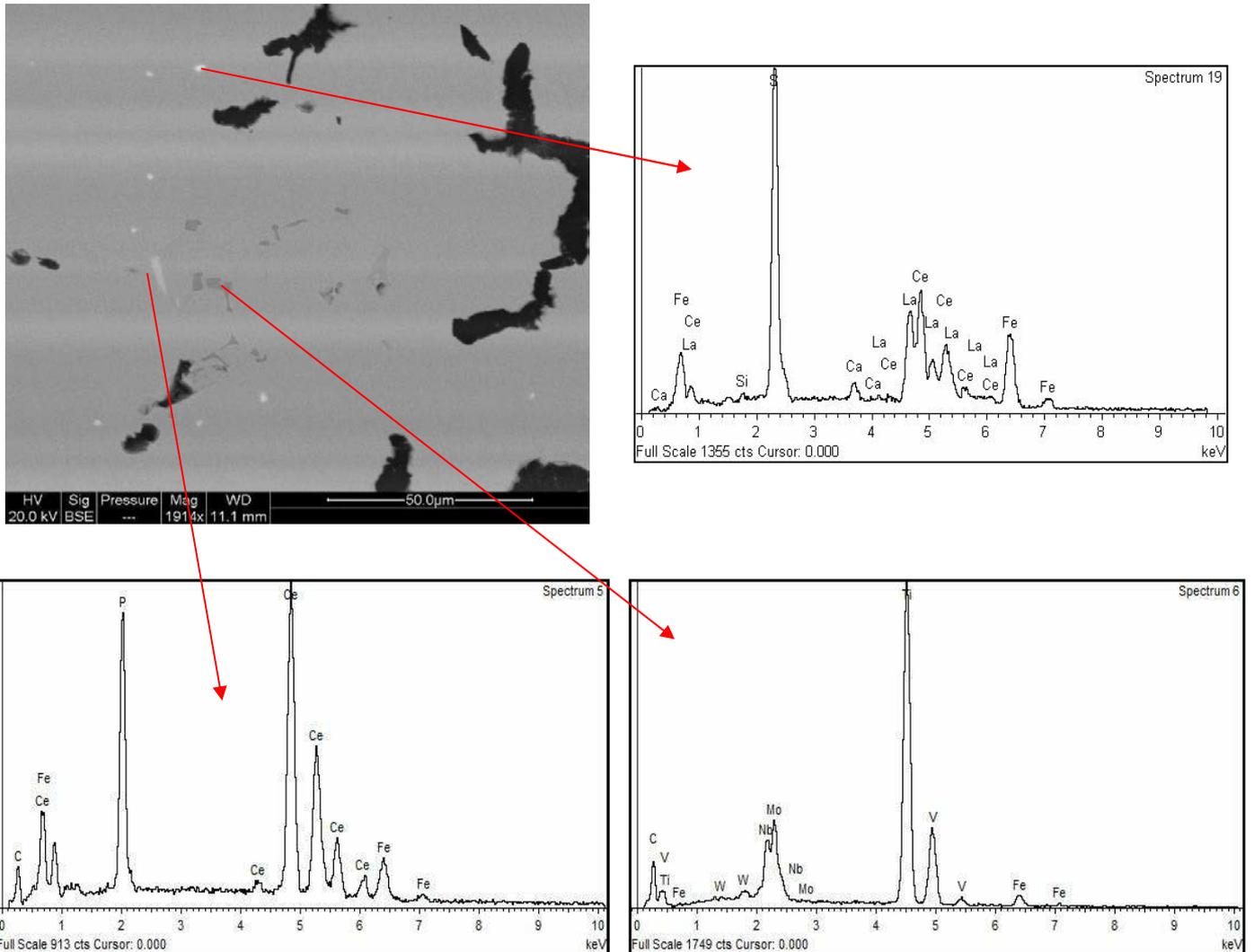


Figure 3.8 – Micrographie électronique et spectres EDS des inclusions les plus courantes $(\text{Ce,La})_x\text{S}_y$, CeP et $(\text{Ti, M})\text{C}$. Échantillon 790.

Sur les dix champs par échantillon mentionnés plus haut, le nombre d'inclusions de type $(\text{Ce,La})_x\text{S}_y$ a été estimé, de même que l'écart type relatif² de ces valeurs sur les dix mesures effectuées. Un dernier paramètre a été évalué dans les 8 échantillons d'ATD, il s'agit de la taille des cinq inclusions les plus grandes. A l'aide de cette quantité, on recherche la possibilité de vérifier l'hypothèse selon laquelle une taille d'inclusions plus élevée pourrait être associée à un processus de croissance pendant le refroidissement alors qu'une taille similaire dans tous les cas supposerait la re-précipitation partielle des inclusions après

² écart type relatif (relative standard deviation, RSD, en Anglais) est un terme statistique relié à la précision et la répétitivité d'un groupe de mesures. Il se définit comme la déviation standard des mesures multiplié par 100 et divisé par la valeur moyenne de la population.

dissolution. Ces différentes valeurs sont listées dans le tableau 3.4 et reportées sur les graphiques des figures 3.9 et 3.10.

T de chauffage (°C)	Vitesse de refroidissement (K/min)	Référence de l'échantillon	Nombre moyen d'inclusions (mm ⁻²)	Ecart type relatif (RSD) (%)	Surface moyenne (µm ²)
		Fonte de base	285	2	18,18
1400	3	784	17	1	5,63
	30	785	53	1	6,89
1300	3	787	96	1	14,64
	30	790	208	2	37,76
1250	3	791	125	2	22,63
	30	792	231	2	35,15
1200	3	793	158	2	20,34
	30	794	170	3	17,39

Tableau 3.4 – Valeurs mesurées du nombre d'inclusions et de leur écart type relatif, et surface moyenne des cinq plus grandes inclusions observées sur les échantillons de la fonte de base et après ATD.

De l'observation des figures 3.9 et 3.10 on peut faire les commentaires suivants :

- L'évolution de la forme du graphite montre clairement que plus le temps passé à l'état liquide est long, en augmentant la température haute du cycle ou en diminuant la vitesse de refroidissement, plus il y a volatilisation ou oxydation des éléments sphéroïdisants (Mg et Ce).
- Par ailleurs, on note que le nombre de précipités diminue par rapport à la fonte de base, mais que ceci est associé à un grossissement des particules pour les températures maximales de 1200 et 1250°C à la vitesse de refroidissement de 3K/min, 1250°C et 1300°C à la vitesse de 30 K/min. Ce phénomène doit certainement pouvoir être compris comme un effet de coalescence des précipités.

La différence de taille des inclusions pour les deux essais avec la température maximale de 1300°C suggère que les particules sont encore stables pour la vitesse de refroidissement de 30 K/min alors que l'évanouissement ou l'oxydation du cérium est devenu significatif pour la vitesse de 3 K/min.

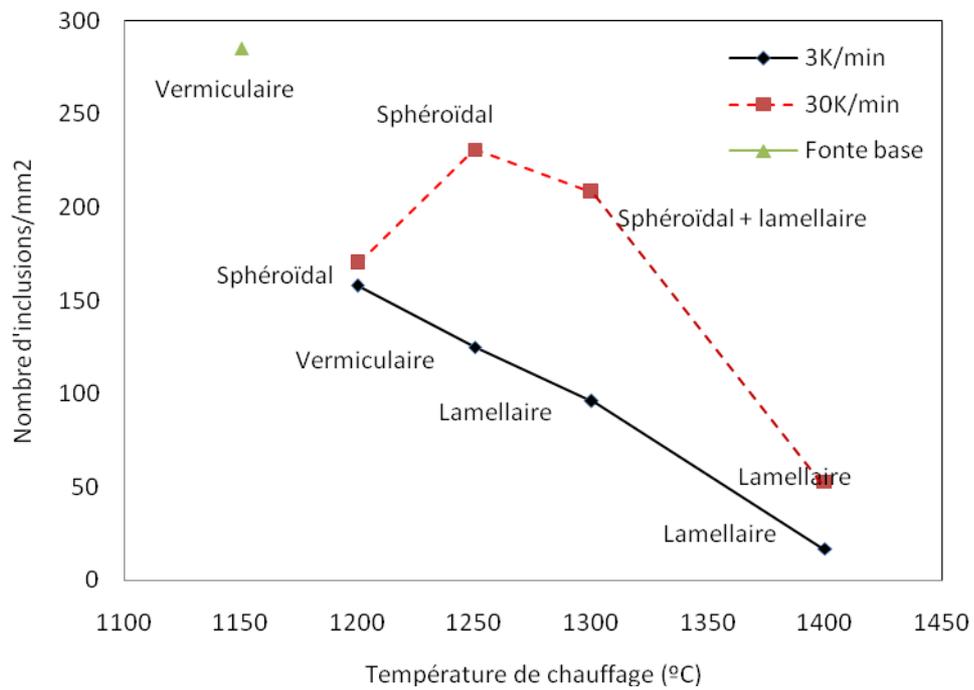


Figure 3.9 – Relation entre le nombre d'inclusions, le type de graphite, la température maximale de chauffage et la vitesse de refroidissement.

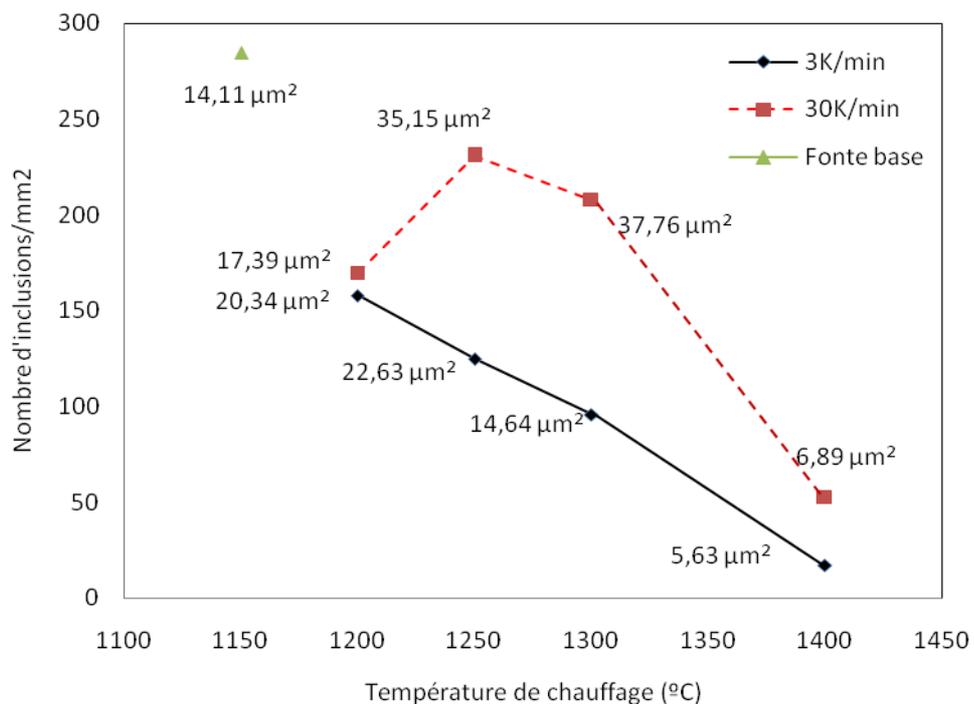


Figure 3.10 – Relation entre le nombre d'inclusions, la surface moyenne des 5 plus grandes, la température maximale de chauffage et la vitesse de refroidissement.

Au contraire, la presque égalité des tailles des particules pour les deux vitesses de refroidissement après chauffage à 1400°C laisse penser qu'il y a eu dissolution complète et re-précipitation durant la solidification.

Ces conclusions reliées avec la taille des inclusions peuvent être confortées par la figure 3.11 où a été reportée la surface moyenne des cinq plus grandes inclusions mesurées dans les échantillons ATD en fonction du temps passé à l'état liquide.

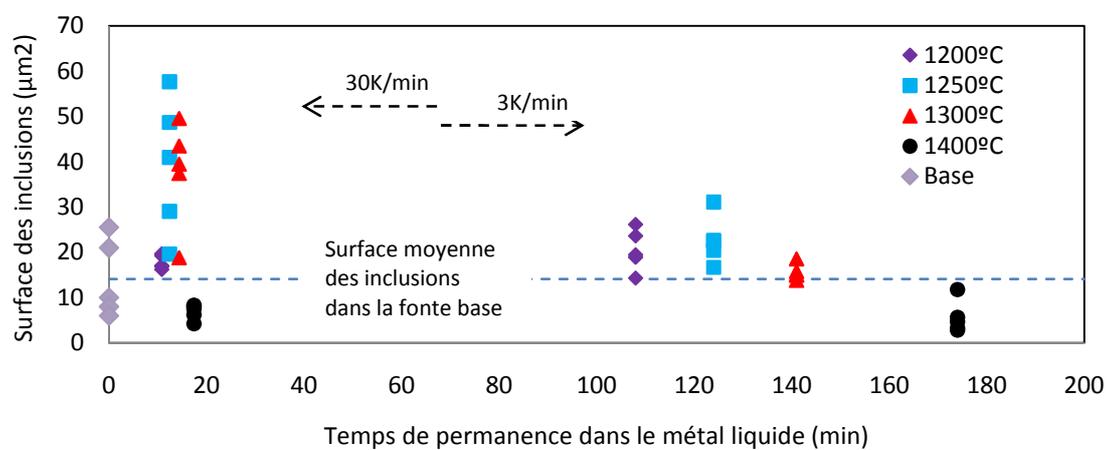


Figure 3.11 – Détail de la surface des inclusions selon le temps de maintien à l'état liquide. Le trait discontinu représente la surface moyenne des inclusions dans la fonte de base.

CHAPITRE 4

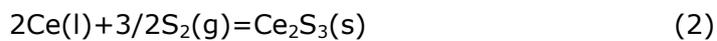
“ Considérations Thermodynamiques
et
Solidification ”

CHAPITRE 4

Ce chapitre comprend deux parties, la première qui est une revue des données thermodynamiques relatives aux sulfures de cérium et la seconde qui utilise ces données pour prévoir la précipitation des sulfures durant la solidification des fontes.

4.1 - CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

L'examen des échantillons présentant une malformation du graphite a mis en évidence la présence de nombreuses inclusions, la plupart étant du type Ce-La-S. Cérium et lanthane sont deux terres rares aux propriétés physiques et chimiques très similaires, et leurs comportements thermodynamiques sont aussi très semblables. Pour cette raison, seul sera considéré le cérium qui forme avec le soufre les composés CeS (prototype NaCl), Ce₂S₃ et Ce₃S₄. Ces deux derniers composés sont en fait une seule et même phase de prototype Th₃P₄ qui devrait en principe être écrite Ce_{2+x}S_{4-x}, avec x variant de 0 à 1. La possibilité de formation de ces composés s'exprime à l'aide de l'énergie libre de Gibbs ΔG° associée à la réaction de formation de chacun d'eux à partir des éléments purs:



Dans ces équations, les éléments sont considérés dans l'état physique où ils sont aux températures d'élaboration des fontes, liquide (l) pour le cérium et gazeux (g) pour le soufre, alors que les composés sont eux solides (s). Les énergies libres de ces réactions sélectionnées par Vahed et Kay [VAH76] et celles reportées par Wu Yiemin et coll. [WU85] sont listées dans le tableau 4.1. Notons que dans leur revue sur les terres rares dans les fontes, Subramanian et coll. [SUB96] ont repris la sélection de Yu Zongsen [YU90] qui correspond aux travaux de Wu Yiemin.

Réactions	ΔG° (kJ/mol)	Reference
Ce(l)+1/2S ₂ (g)=CeS(s)	-554,287+0,104T	[VAH76]
	-721,1+0,294T	[WU85]
	-534,873+0,089T	in [QIY85]
2Ce(l)+3/2S ₂ (g)=Ce ₂ S ₃ (s)	-1469,228+0,318T	[VAH76]
	-1340,0+0,498T	[WU85]
3Ce(l)+2S ₂ (g)=Ce ₃ S ₄ (s)	-2021,59+0,411T	[VAH76]

Tableau 4.1 - Enthalpies libres de formation ΔG°. T est la température en Kelvin.

Les évolutions avec la température sont comparées dans la figure 4.1, avec en traits continus les valeurs de Vahed et Kay et en traits discontinus celles de Wu Yiemin. Ramenées à une mole d'atome, les valeurs de Vahed et Kay sont semblables les unes aux autres ce qui semble raisonnable, alors que ce n'est pas le cas des valeurs de Wu Yiemin.

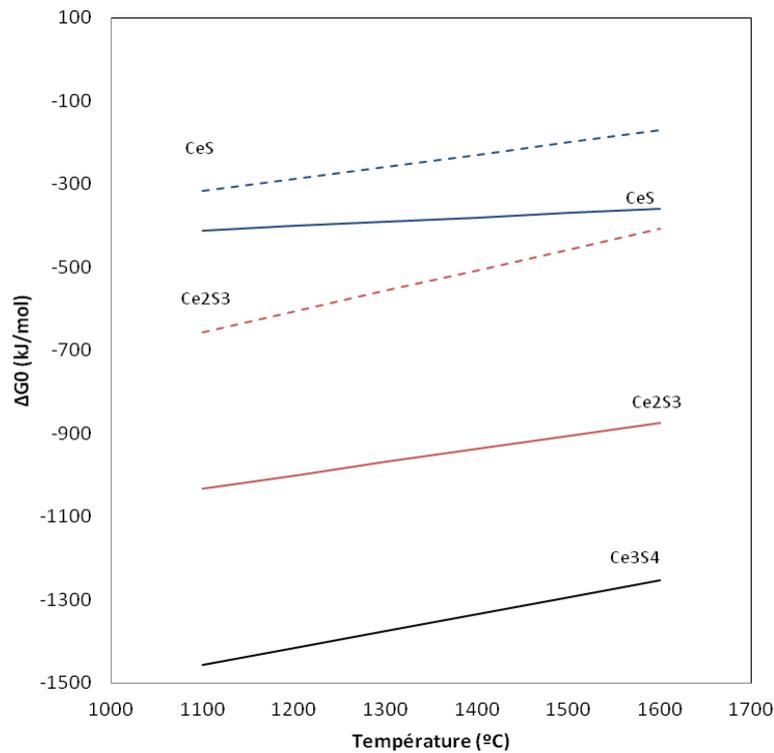
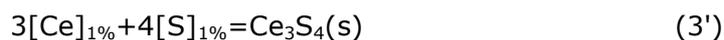
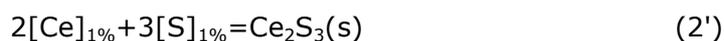


Figure 4.1 – Evolution des enthalpies libres de formation des sulfures de cérium en fonction de la température d'après Vahed et Kay (traits continus) et Wu Yiemin (traits discontinus).

En pratique, il peut être préférable d'utiliser comme état standard pour les éléments l'état dit de Henry qui correspond à 1 % pds. de l'élément dissous dans le fer (liquide). Les équations ci-dessus s'écrivent alors:



Appelons $\Delta G_{\text{precipitation}}^0$ l'énergie libre de ces réactions et $\Delta G_{\text{dissolution}}^i$ celle de dissolution dans le fer liquide de 1 %pds. de l'élément i, Ce ou S, qui correspond aux réactions $\text{Ce}(l) = [\text{Ce}]_{1\%}$ et $1/2\text{S}_2(g) = [\text{S}]_{1\%}$

Différentes valeurs des enthalpies libres de dissolution de Ce et S ont été trouvées dans la littérature, elles sont listées dans le tableau 4.2. Alors que les deux données relatives au soufre sont très semblables, les cinq expressions relatives au cérium diffèrent notablement. Cette disparité a été illustrée en traçant l'évolution de l'enthalpie libre de dissolution du cérium en fonction de la température à la figure 4.2.

Réaction	Enthalpie libre de dissolution (kJ)	Référence
Ce(l) = [Ce] _{1%}	-0,038T	[VAH76]
	-54,4-0,046T	[M1733]
	231,5-0,198T	[QIY90]
	-287,1+0,076T	[QIY88]
	20,17-0,046T	[WU85]
1/2S ₂ (g)=[S] _{1%}	-131,8+0,022T	[VAH76]
	-135,1+0,023T	[M1733]

Tableau 4.2 - Enthalpies libres de dissolution de Ce et S dans le fer pur liquide. T est la température en Kelvin.

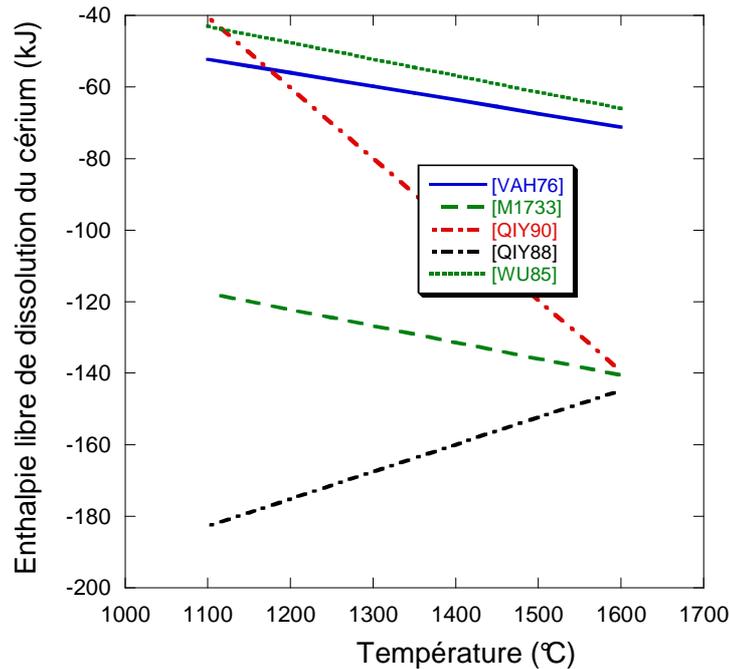
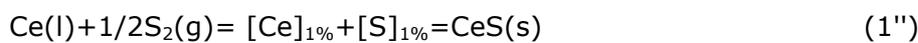


Figure 4.2 – Evolution de l'enthalpie libre de dissolution du cérium dans le fer liquide d'après différents auteurs.

On peut réécrire les équations (1) à (3) en faisant apparaître l'étape de dissolution, ce afin de faire le changement d'état standard. Pour CeS on obtient ainsi :



On voit que l'on a l'équation suivante:

$$\Delta G^0 = \left(\Delta G_{\text{dissolution}}^{\text{Ce}} + \Delta G_{\text{dissolution}}^{\text{S}} \right) + \Delta G_{\text{precipitation}}^0 \quad \text{ou}$$

$$\Delta G_{\text{precipitation}}^0 = \Delta G^0 - \left(\Delta G_{\text{dissolution}}^{\text{Ce}} + \Delta G_{\text{dissolution}}^{\text{S}} \right) \quad (4)$$

Les enthalpies libres $\Delta G_{\text{precipitation}}^0$ des réactions calculées par Vahed et Kay [VAH76] à partir des données du tableau 4.1 et celles reportées par d'autres auteurs sont listées dans le tableau 4.3 et tracées à la figure 4.3. Les différentes valeurs d'enthalpie libre de précipitation de chaque sulfure de cérium sont souvent très similaires ([VAH76, KOZ91, SUB96]), à l'exception de celles proposées par Wu Yiemin et coll. [WU85]. Pour le composé CeS, on note que les valeurs proposées par ces derniers auteurs présentent un écart faible avec les autres valeurs pour les basses températures, mais beaucoup plus grand pour les températures plus élevées. La différence pour le composé Ce₂S₃ est considérable et Wu Yiemin et coll. n'ont pas reporté de données pour Ce₃S₄. Notons aussi que les valeurs d'enthalpie sélectionnées par Kozlov et Vorobyev [KOZ91] sont toujours légèrement moins négatives que celles indiquées dans les deux autres études Vahed et Kay [VAH76] et par Subramanian et coll. [SUB96]. Dans la suite de ce mémoire, on utilisera les valeurs sélectionnées par Kozlov et Vorobyev [KOZ91].

Réactions	$\Delta G_{\text{precipitation}}^0$ (kJ/mol)	Référence
[Ce] _{1%} +[S] _{1%} =CeS(s)	-422,8+0,121T -394,4+0,122T -422,7+0,121T -609,5+0,318T	[VAH76] [KOZ91] [SUB96] [WU85]
2[Ce] _{1%} +3[S] _{1%} =Ce ₂ S ₃ (s)	-1074,6+0,328T -1031,2+0,340T -1074,4+0,327T -984,9+0,524T	[VAH76] [KOZ91] [SUB96] [WU85]
3[Ce] _{1%} +4[S] _{1%} =Ce ₃ S ₄ (s)	-1353,6+0,332T -1360,7+0,407T -1495,2+0,439T	[VAH76] [KOZ91] [SUB96]

Tableau 4.3 - Enthalpies libres de précipitation $\Delta G_{\text{precipitation}}^0$. T est la température en Kelvin.

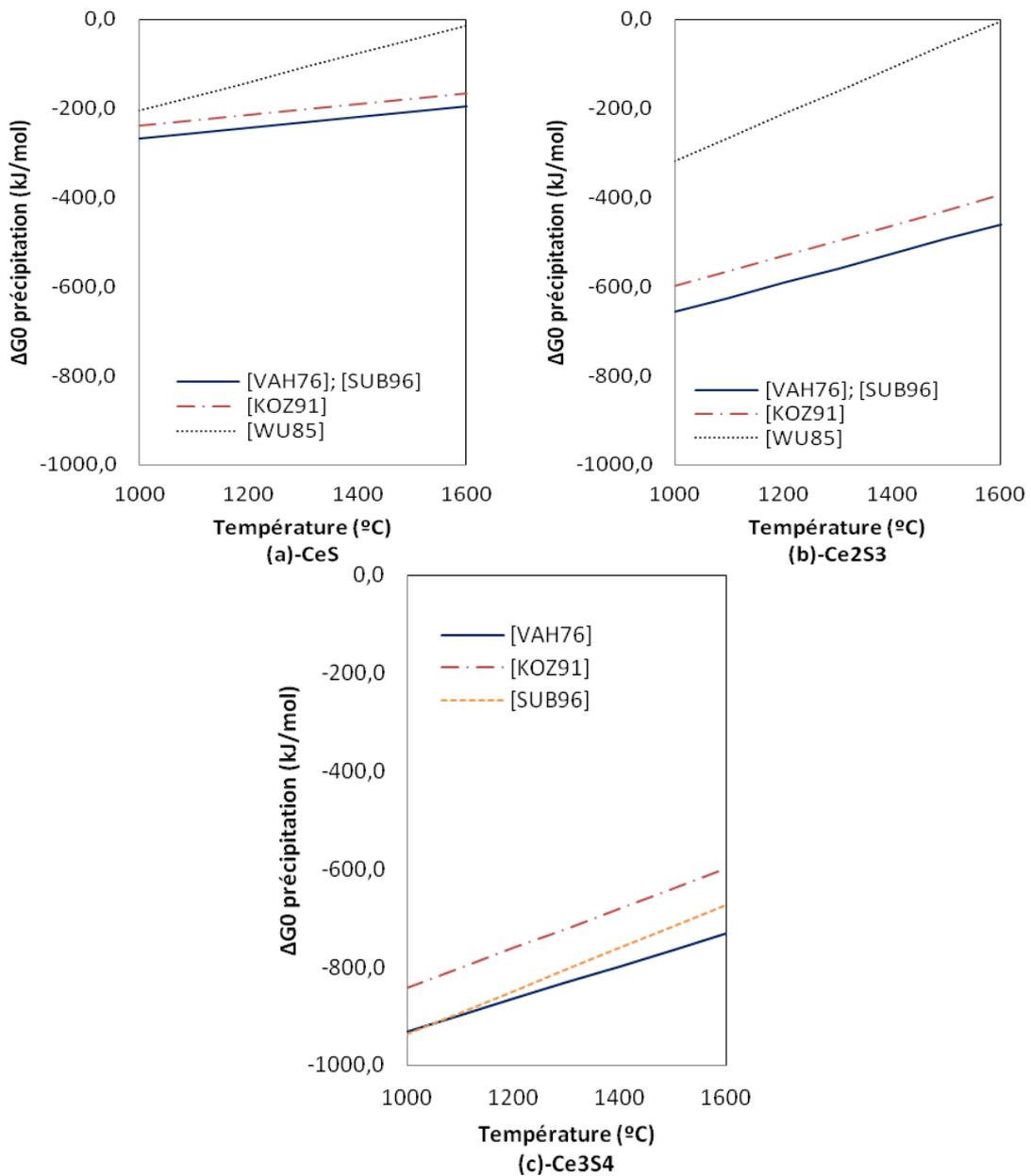


Figure 4.3 - Evolution des enthalpies libres de formation des sulfures de cérium en fonction de la température, pour une mole de composé, d'après différents auteurs.

Dans un bain de fonte liquide de composition quelconque, l'énergie de formation des composés CeS , Ce_2S_3 et Ce_3S_4 s'exprime ainsi :

$$\Delta G_{\text{CeS}} = \Delta G^0_{\text{CeS}} - RT \ln (a_{\text{Ce}} a_{\text{S}}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{Ce}_2\text{S}_3} = \Delta G^0_{\text{Ce}_2\text{S}_3} - RT \ln (a_{\text{Ce}}^2 a_{\text{S}}^3) \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{Ce}_3\text{S}_4} = \Delta G^0_{\text{Ce}_3\text{S}_4} - RT \ln (a_{\text{Ce}}^3 a_{\text{S}}^4) \quad (7)$$

où les a_i sont les activités de l'élément i , Ce ou S, et R est la constante des gaz parfaits.

La saturation exacte du liquide en Ce et S vis-à-vis d'un des sulfures φ correspond à ΔG_φ égal à zéro et à une activité de 1 pour le composé correspondant. En utilisant les valeurs de Kozlov et Vorobyev du tableau 4.3, on peut tirer la relation entre les activités en Ce et en S le long de la ligne de saturation du liquide et chacun des composés :

$$\text{CeS} : a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}} = \exp\left\{-\frac{47284}{T} + 14,67\right\} \quad (8)$$

$$\text{Ce}_2\text{S}_3 : a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}}^{3/2} = \exp\left\{-\frac{62012}{T} + 20,45\right\} \quad (9)$$

$$\text{Ce}_3\text{S}_4 : a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}}^{4/3} = \exp\left\{-\frac{54551}{T} + 16,31\right\} \quad (10)$$

L'évolution de a_{Ce} en fonction de a_{S} a été tracée sur la figure 4.4 pour chacun des composés, à 1450°C et 1150°C. Ainsi que l'on peut le voir, les limites de solubilité, en termes d'activité, décroissent fortement quand la température diminue. On s'attend à ce que les limites de solubilité en termes de composition varient dans le même sens. Par ailleurs, on note que le sulfure CeS ne précipite pas à 1150°C dans le domaine d'activité du soufre considéré, et ne précipite que pour les faibles activités en soufre à 1450°C.

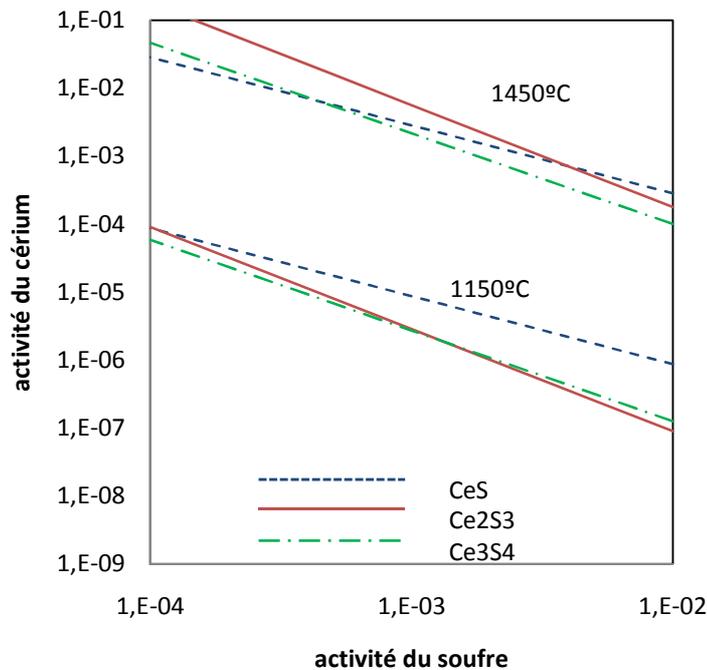


Figure 4.4 – Evolution de l'activité en cérium en fonction de celle en soufre à la limite de saturation du liquide pour chacun des trois sulfures de cérium, à 1450°C et 1150°C.

On peut préciser les limites de stabilité pour les différents composés en trouvant les conditions pour lesquelles il y a saturation du liquide en deux composés, c'est-à-dire pour lesquelles les relations suivantes sont satisfaites :

$$\Delta G_{\text{CeS}} = \Delta G_{\text{Ce}_2\text{S}_3} \quad (11)$$

$$\Delta G_{\text{CeS}} = \Delta G_{\text{Ce}_3\text{S}_4} \quad (12)$$

$$\Delta G_{\text{Ce}_2\text{S}_3} = \Delta G_{\text{Ce}_3\text{S}_4} \quad (13)$$

Si l'on substitue les équations (5) à (7) dans les équations ci-dessus, on obtient :

$$\text{CeS/Ce}_2\text{S}_3 : (\Delta G_{\text{CeS}}^0 - \Delta G_{\text{Ce}_2\text{S}_3}^0) = -RT \ln(a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}}^2) \quad (11')$$

$$\text{CeS/Ce}_3\text{S}_4 : (\Delta G_{\text{CeS}}^0 - \Delta G_{\text{Ce}_3\text{S}_4}^0) = -RT \ln(a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{S}}^3) \quad (12')$$

$$\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{Ce}_3\text{S}_4 : (\Delta G_{\text{Ce}_2\text{S}_3}^0 - \Delta G_{\text{Ce}_3\text{S}_4}^0) = -RT \ln(a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}}) \quad (13')$$

En introduisant les valeurs des enthalpies de formation données dans le tableau 4.3, on peut calculer les conditions exprimées par les relations (11') à (13'). Les valeurs calculées par pas de 50°C dans le domaine de températures d'intérêt, soit de 1450°C à 1150°C, sont reportées dans le tableau 4.4.

Température		CeS/Ce ₂ S ₃	CeS/Ce ₃ S ₄	Ce ₂ S ₃ /Ce ₃ S ₄
°C	K	a _{Ce} * a _S ²	a _{Ce} ² * a _S ³	a _{Ce} * a _S
1450	1723	1,28E-08	3,91E-15	3,24E-07
1400	1673	3,41E-09	5,21E-16	1,63E-07
1350	1623	8,37E-10	6,13E-17	7,85E-08
1300	1573	1,88E-10	6,30E-18	3,61E-08
1250	1523	3,82E-11	5,57E-19	1,58E-08
1200	1473	6,96E-12	4,17E-20	6,53E-09
1150	1423	1,13E-12	2,61E-21	2,54E-09

Tableau 4.4 - Relations à satisfaire pour assurer une saturation simultanée dans le liquide de deux des composés à différentes températures.

Ces relations sont aussi illustrées à la figure 4.5 dans le cas où l'activité en soufre est fixée soit à 10⁻⁴ soit à 10⁻³. Si le produit des activités devient plus grand que les valeurs du tableau, le terme de droite des équations (11'), (12') et (13') devient plus négatif ; le composé thermodynamiquement le plus stable est celui de gauche du couple correspondant, et vice versa si le produit devient plus petit.

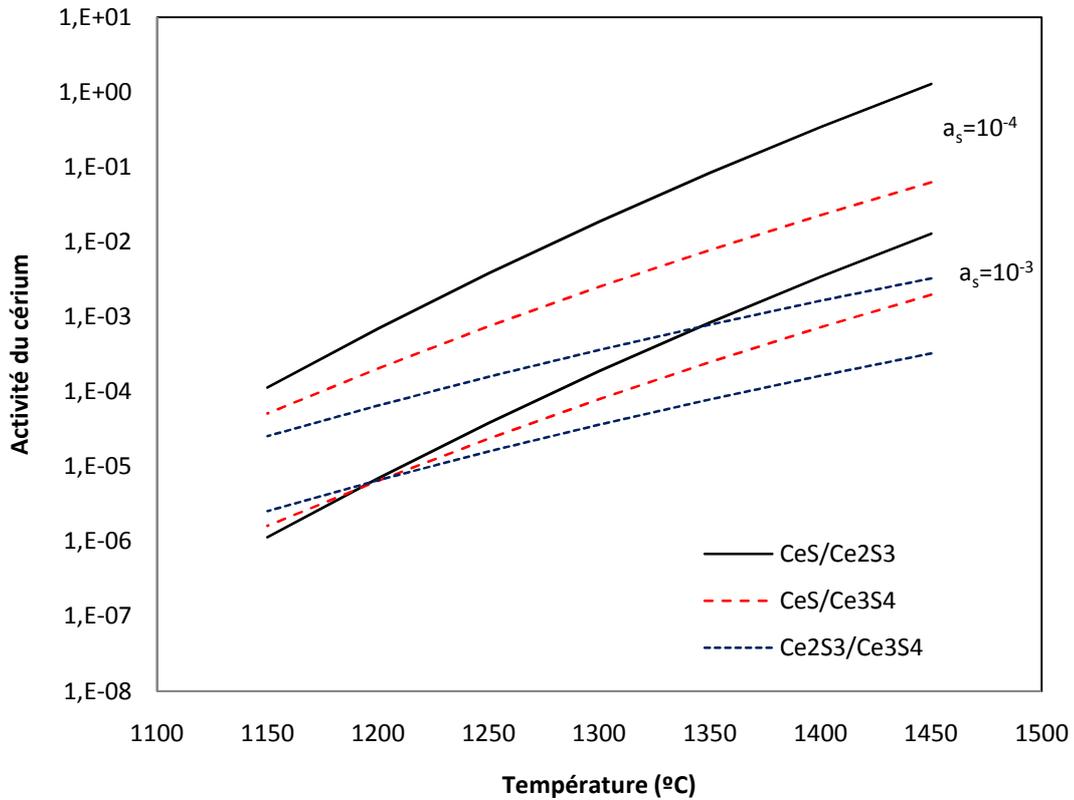


Figure 4.5 – Evolution de l'activité en cérium en fonction de la température le long des lignes de double saturation des différents sulfures. L'activité du soufre a été fixée soit à 10^{-4} soit à 10^{-3} .

Pour calculer les activités, il est certainement plus facile de travailler avec le formalisme de Wagner exprimé en utilisant les teneurs en pourcentages massiques et non pas atomiques. L'activité a_i d'un élément i est reliée à sa teneur par la relation :

$$a_i = f_i \cdot [\%i] \quad (14)$$

où f_i est le coefficient d'activité de l'élément et $[\%i]$ désigne la teneur massique (en % pds) en élément i dans la solution, ici la fonte liquide considérée comme une solution liquide riche en fer du système Fe-C-Si-Ce-S. Pour calculer les énergies libres des équations (5) à (7), nous devons disposer des coefficients d'activité du cérium et du soufre :

$$\log f_{Ce} = e_{Ce}^{Ce} * [\%Ce] + e_{Ce}^C * [\%C] + e_{Ce}^S * [\%S] + e_{Ce}^{Si} * [\%Si] \quad (15)$$

$$\log f_S = e_S^{Ce} * [\%Ce] + e_S^C * [\%C] + e_S^S * [\%S] + e_S^{Si} * [\%Si] \quad (16)$$

où e_i^j correspond au coefficient d'interaction entre les éléments i et j .

Ces coefficients d'interaction dépendent en principe de la température. Les données trouvées dans la littérature sont listées dans le tableau 4.5 où les références ne sont pas en

général les références originales dans lesquelles ont été déterminées ces données mais des revues postérieures. Les données sans terme en température correspondent à des valeurs déterminées à 1600°C.

	Expressions de la littérature	Référence	Valeur sélectionnée à 1600°C
e_{Ce}^{Ce}	De 0,0032 à 0,014	[QIY90]	0,0066
e_{Ce}^C	$-(9158/T)+4,579$ -0,43 à 1600°C	[WU85] [QIY85]	-0,43
e_{Ce}^S	$-(17910/T)+0,337$	[WU85]	-0,12
e_{Ce}^{Si}	-0,10	[KOZ91]	-0,10
e_S^S	$233/T-0,153$	[SIG74]	-0,029
e_S^C	0,113 à 1600°C 0,154 De 0,120 à 0,22	[M1733] [STE82] [PEH85]	0,15
e_S^{Ce}	$-(4090/T)+0,077$ De -0,231 à -9,1	[WU85] [PEH85, QIY90]	-2,0
e_S^{Si}	De 0,060 à 0,075 0,063	[PEH85] [STE82]	0,063

Tableau 4.5 - Expressions des coefficients d'interaction thermodynamiques entre les éléments dans un bain liquide riche en fer du système Fe-C-Si-Ce-S.

Il est souvent proposé d'extrapoler la valeur d'un coefficient d'interaction connue à une température unique en considérant une solution régulière. Dans ce cas, le produit $RT.e_i^j$ a une valeur constante. Si l'on connaît la valeur e_i^j à une température déterminée (par exemple 1873K), on peut écrire :

$$e_i^j(T) = \frac{1873}{T} \cdot e_i^j(1873)$$

Cette hypothèse est comparée à la figure 4.6 aux formules de Wu Yiemin et coll. [WU85] dans le cas de e_{Ce}^C et e_S^{Ce} en prenant comme valeurs à 1600°C $e_{Ce}^C = -0,43$ et $e_S^{Ce} = -2$. On constate un désaccord entre les deux évolutions pour le coefficient e_{Ce}^C alors que pour e_S^{Ce} l'évolution avec la température est similaire. De plus, l'importance du changement de la valeur des coefficients d'interaction avec la température fait douter de la validité des données de Wu Yiemin et coll. [WU85] pour e_{Ce}^C . Il a donc été décidé d'utiliser

l'approximation de solution régulière pour les calculs à venir, les valeurs à 1600°C sélectionnées étant celles listées dans la colonne de droite du tableau 4.5.

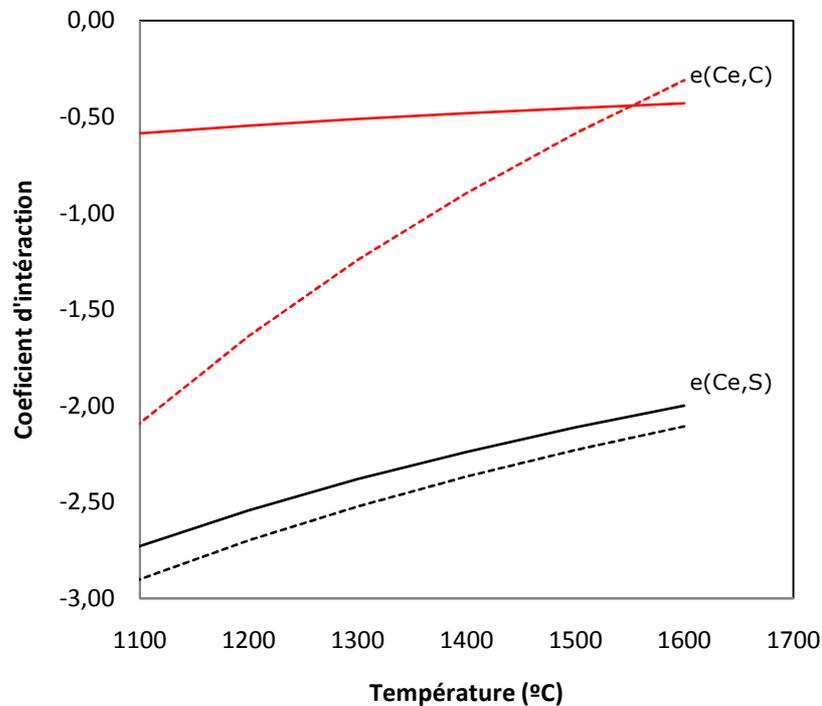


Figure 4.6 - Evolution des coefficients d'interaction en considérant l'approximation de solution régulière (lignes continues) et d'après les données de Wu Yiemin et coll. [WU85] (lignes en pointillés).

Considérons une fonte liquide contenant 3,51 %pds de carbone et 2,83 %pds de silicium et exprimons les coefficients d'interaction de Ce et S aux températures de 1150°C et 1450°C:

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Ce}} &= -0,566[\%C]-0,132[\%Si]-0,158[\%S]+0,009[\%Ce] \\ &= -2,36-0,158[\%S]+0,009[\%Ce] \end{aligned} \quad \text{à } 1150^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Ce}} &= -0,467[\%C]-0,109[\%Si]-0,13[\%S]+0,0072[\%Ce] \\ &= -1,95-0,13[\%S]+0,0072[\%Ce] \end{aligned} \quad \text{à } 1450^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned} \log f_{\text{S}} &= 0,197[\%C]+0,083[\%Si]-2,63[\%Ce]-0,038[\%S] \\ &= 0,926-2,63[\%Ce]-0,038[\%S] \end{aligned} \quad \text{à } 1150^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned} \log f_{\text{S}} &= 0,163[\%C]+0,068[\%Si]-2,174[\%Ce]-0,032[\%S] \\ &= 0,764-2,174[\%Ce]-0,032[\%S] \end{aligned} \quad \text{à } 1450^{\circ}\text{C}$$

Si l'on se limite à des teneurs "raisonnables" en soufre et cérium, typiquement 0,0005 à 0,05 %pds pour ces deux éléments, on peut considérer en première approximation que les coefficients d'interaction f_{Ce} et f_{S} ne dépendent pas des teneurs en soufre et cérium (et sont

donc définies essentiellement par les teneurs en carbone et silicium). On peut ainsi, pour les deux températures choisies, écrire les équations (8) à (10) sous la forme:

$$[\%Ce].[\%S]=f_1(T) \quad (8')$$

$$[\%Ce].[\%S]^{3/2}=f_2(T) \quad (9')$$

$$[\%Ce].[S]^{4/3}=f_3(T) \quad (10')$$

où f_1 , f_2 et f_3 sont fonction uniquement de la température.

On a reporté sur la figure 4.7 la limite de saturation de CeS, Ce₂S₃ et Ce₃S₄ à 1150°C et 1450°C dans le cas où les coefficients d'interaction ont été considérés comme indépendants des teneurs en Ce et S, mais cependant variables avec la température.

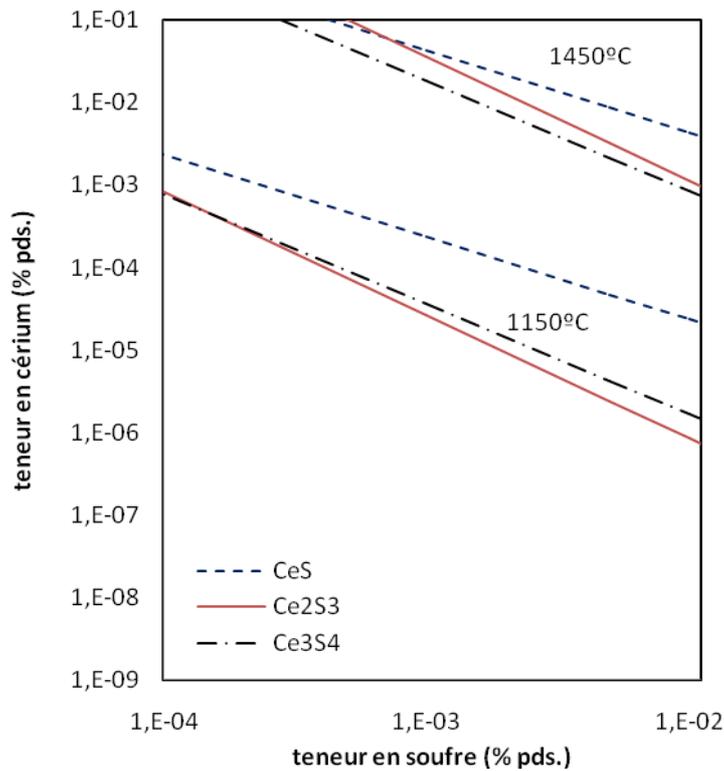


Figure 4.7 - Limite de saturation de CeS, Ce₂S₃ et Ce₃S₄ à 1150°C et 1450°C (Coefficients d'interactions constants par rapport aux teneurs en Ce et S).

Ces mêmes calculs ont été refaits sans considérer les coefficients d'interaction constants (affinés par dichotomie) pour le cas du CeS, à 1150°C et à 1450°C. Les résultats sont très similaires aux premiers et il n'est apparu aucun intérêt de les faire de nouveau pour Ce₂S₃ et Ce₃S₄.

La comparaison des figures 4.4 et 4.7 permet de conclure que le comportement thermodynamique des sulfures de Ce est similaire mais pas identique si on travaille sur les activités des éléments ou sur leurs concentrations en poids. Les interactions entre éléments sont très importantes et doivent être prises en compte lors d'une estimation thermodynamique de précipitation des composés. La formation des sulfures du type Ce₂S₃ et Ce₃S₄ semble la plus probable pour les conditions choisies alors que le CeS ne se formerait pas dans ces conditions. Le Ce₃S₄ serait le composé le plus probable pour la température de 1450°C, alors que pour 1150°C le composé qui se formerait de préférence serait le Ce₂S₃.

4.2 - SOLIDIFICATION

Dans de nombreux cas, la solidification se produit à une vitesse telle que les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont pas réunies. En pratique, on considère le plus souvent qu'il ne peut pas y avoir diffusion des éléments substitutionnels dans le solide déposé, d'où le développement d'hétérogénéités chimiques à l'échelle des structures de solidification. Ces microségrégations peuvent être décrites à l'aide du modèle de Scheil qui suppose que la composition du liquide est, elle, homogène à tout instant. Durant le dépôt primaire de l'austénite, le changement de composition du liquide peut être décrit par le bilan suivant:

$$dw_i^l = -w_i^l(1-k_i) \frac{df^l}{f^l} \quad (17)$$

où w_i^l est le titre massique en élément i dans le liquide, f^l la fraction massique du liquide. k_i est le coefficient de partage de l'élément i entre austénite et liquide, estimé à partir du diagramme de phases :

$$k_i = \frac{w_i^\gamma}{w_i^l}$$

où w_i^γ est le titre massique en élément i de l'austénite en équilibre avec le liquide à la composition w_i^l .

En supposant un coefficient de partage constant, l'équation de Scheil peut être intégrée en :

$$w_i^1 = w_i^0 [f^1]^{(k_i-1)} \quad (18)$$

où w_i^0 est la teneur nominale en élément i de l'alliage.

Pour les éléments interstitiels (carbone, soufre), mais aussi dans le cas de grosses pièces qui se solidifient très lentement, il est préférable de considérer que la composition du solide est homogène comme celle du liquide, et donc que la redistribution des éléments suit la règle du bras de levier. Cette dernière s'écrit: $w_i^1 f^1 + w_i^\gamma f^\gamma = w_i^0$, soit en tenant compte de ce que $f^1 + f^\gamma = 1$:

$$w_i^1 = \frac{w_i^0}{[f^1 + k_i(1 - f^1)]} \quad (19)$$

Sur la figure 4.8 sont comparées les évolutions de la teneur dans le liquide selon ces deux modèles pour un élément d'alliage à 1%pds présentant un coefficient de partage de 0,05. On voit que dans les deux cas des teneurs bien supérieures à la teneur nominale peuvent être obtenues dans le liquide à la fin de la solidification.

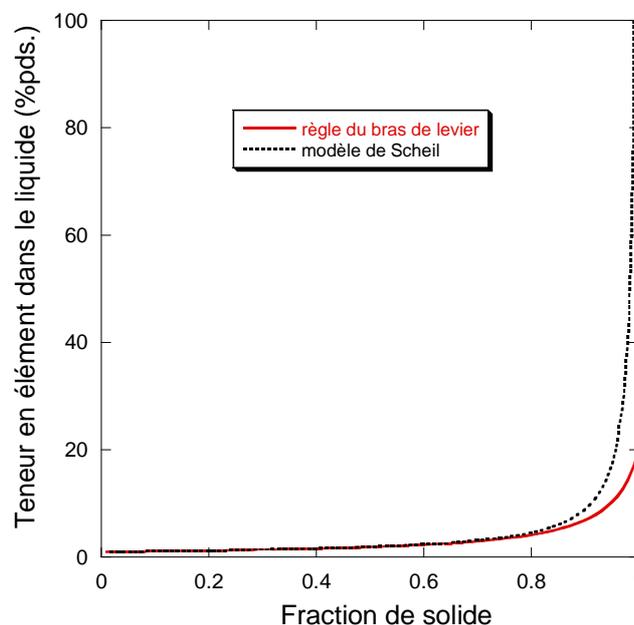


Figure 4.8 - Comparaison de l'évolution de la teneur d'un élément dans le liquide suivant les deux modèles de solidification, pour un coefficient de partage de 0,05.

Plaçons-nous maintenant dans le cas où deux phases solides précipitent, l'austénite (γ) et le graphite (g). Nous considérerons dans la suite que la teneur en carbone dans le liquide est

constante durant la réaction eutectique; le bilan en tout élément i autre que le carbone s'écrit :

$$w_i^l f^l + w_i^\gamma f^\gamma + w_i^g f^g = w_i^0 \quad (20)$$

et le bilan en masse :

$$f^l + f^\gamma + f^g = 1 \quad (21)$$

Considérons tout d'abord le modèle de Scheil, en notant que le graphite est du carbone pur ($w_i^g = 0$ pour tout élément i autre que le carbone). En différenciant les bilans ci-dessus, on obtient :

$$f^l dw_i^l + w_i^l df^l + w_i^\gamma df^\gamma = 0 \text{ et } df^l + df^\gamma + df^g = 0 \quad (22)$$

Un seul terme apparaît pour l'austénite dans la première équation puisqu'il n'y a pas changement de la composition de l'austénite déjà déposée. En combinant ces deux équations, on obtient :

$$dw_i^l = \frac{w_i^l [(1 - k_i) df^\gamma + df^g]}{(1 - f^\gamma - f^g)} \quad (23)$$

En supposant maintenant qu'il y a un rapport constant entre f^g et f^γ , on peut écrire $f^g = f_{eut}^g f^s$ et $f^\gamma = f_{eut}^\gamma f^s$, où $f^s = 1 - f^l$ est la fraction massique de solide et $f_{eut}^g + f_{eut}^\gamma = 1$. On obtient :

$$dw_i^l = \frac{w_i^l df^s [(1 - k_i) f_{eut}^\gamma + f_{eut}^g]}{(1 - f^s)} \quad (24)$$

qui peut être intégrée si le coefficient de partage est constant pour donner :

$$w_i^l = w_i^0 [f^l]^{-((1 - k_i) f_{eut}^\gamma + f_{eut}^g)} \quad (25)$$

Avec les mêmes hypothèses sur la composition du graphite et sur le rapport entre austénite et graphite, la teneur du liquide en élément i s'écrit selon la règle du levier :

$$w_i^l = \frac{w_i^0}{1 - f^s [(1 - k_i) f_{eut}^\gamma + f_{eut}^g]} \quad (26)$$

On utilisera ces équations pour prévoir l'enrichissement en cérium et soufre du liquide pendant la solidification de la fonte eutectique (3,51 C, 2,83 Si, 0,0057 Ce et 0,013 S, en % pds.) analysée dans ce travail, et donc la possibilité de formation des inclusions.

Plaçons nous cependant dans un premier temps dans les conditions avant coulée. Le point représentatif des teneurs en soufre et cérium de cet alliage est reporté sur la figure 4.9 (carré) où ont été tracées les limites de solubilité des trois sulfures de cérium à 1450°C et 1150°C. On constate que le matériau semble avoir été surtraité, mais il est aussi fort probable qu'une partie du cérium ajouté a en fait été consommé par oxydation. L'un au moins des sulfures, dénoté φ , peut avoir précipité durant l'élaboration du métal. Supposons que cette précipitation se fasse à l'équilibre (règle du bras de levier). On obtient:

$$w_i^l = \frac{w_i^0 - w_i^\varphi \cdot f^\varphi}{(1 - f^\varphi)} \quad (27)$$

où w_i^l , w_i^φ et w_i^0 sont respectivement les teneurs massiques en élément i (cérium et soufre) dans le liquide, dans le sulfure φ et initialement, f^φ est la fraction massique de sulfure déposé.

Les titres massiques en cérium et en soufre sont calculés à partir des masses molaires, 140 pour le cérium et 32,1 pour le soufre, en considérant des composés stœchiométriques, soit :

$$w_{\text{Ce}}^{\text{CeS}} = 0,81; w_{\text{S}}^{\text{CeS}} = 0,19; w_{\text{Ce}}^{\text{Ce}_2\text{S}_3} = 0,74; w_{\text{S}}^{\text{Ce}_2\text{S}_3} = 0,26; w_{\text{Ce}}^{\text{Ce}_3\text{S}_4} = 0,76; w_{\text{S}}^{\text{Ce}_3\text{S}_4} = 0,24$$

Au cours du refroidissement du métal, jusqu'au début de la solidification supposé se produire à 1150°C, la désaturation du liquide se poursuit avec la précipitation continue du sulfure. Durant cette étape, la composition du liquide suit la courbe de saturation du sulfure qui évolue avec la température. On a tracé sur la figure 4.9 le chemin suivi par la composition du liquide (équation 27) lors de la précipitation de chacun des sulfures (CeS, Ce₂S₃ et de Ce₃S₄). Ce calcul a été réalisé en incrémentant par pas suffisamment petits la fraction f^φ dans l'équation (27).

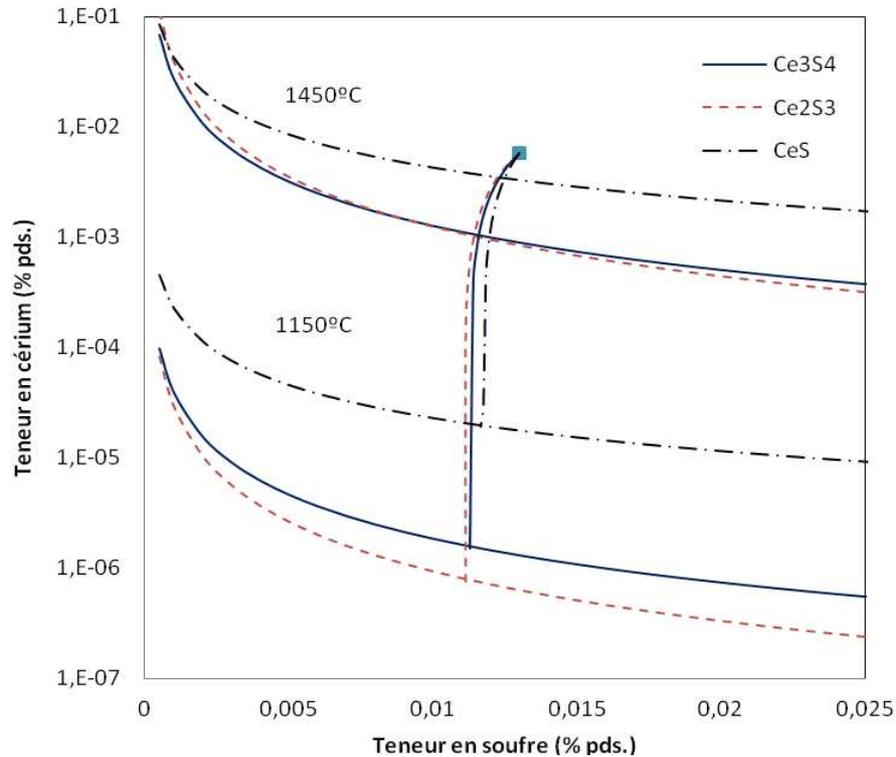


Figure 4.9 - Calculs des limites de solubilité des trois sulfures à 1450°C et 1150°C. Les traits presque verticaux montrent le chemin de désaturation du liquide pour chacun des trois sulfures.

La fraction pondérale de CeS précipité à 1150°C est de 0,7%. Les teneurs du liquide sont alors [%S]=0,01175 et [%Ce]= $3,021 \cdot 10^{-5}$. Pour Ce₂S₃ et de Ce₃S₄, la fraction pondérale de précipités à 1150°C est de 0,75% et 0,74%. Les teneurs du Ce et S dans le liquide sont [%S]=0,01113 et [%Ce]= $1,511 \cdot 10^{-4}$ pour le Ce₂S₃, et [%S]=0,01131 et [%Ce]= $7,657 \cdot 10^{-5}$ pour le Ce₃S₄.

Au moment où la solidification démarre, le liquide est donc juste saturé vis-à-vis de l'un des sulfures mais on suppose que les particules de sulfure précipité sont repoussées hors de la zone mi-liquide mi solide. Nous allons donc nous intéresser maintenant au développement des microségrégations dans la zone pâteuse et à la germination de nouveaux sulfures.

Pendant la solidification il y a évolution des teneurs en Si, Ce et S dans le liquide à partir de leurs valeurs initiales, 2,83 %pds pour le silicium et les valeurs à saturation pour Ce et S. Les valeurs des coefficients de partage entre austénite et liquide de ces éléments qui ont été employées sont les suivants:

$k_{Si}^{\gamma/1} = 1,2$ [LAC99] pour une teneur en silicium de 2,8 %pds et une température de 1150°C;

$k_S^{\gamma/1} = 0,06$ [KAG84]

$k_{Ce}^{\gamma/1} = 0,015$ estimé à partir des données sur le diagramme de phase Ce-Fe publié par Xuping Su et Tedenac [SU06].

De plus, on considèrera que la solidification eutectique se fait à teneur constante en carbone dans le liquide. Les fractions massiques de graphite f_{eut}^g et d'austénite f_{eut}^γ sont estimées par la règle du bras de levier :

$$w_C^{\gamma/1} \cdot f_{eut}^\gamma + 1 \cdot f_{eut}^g = k_C^{\gamma/1} \cdot w_C^0 \cdot f_{eut}^\gamma + (1 - f_{eut}^\gamma) = w_C^0$$

En prenant $k_C^{\gamma/1} = 0,47$, on obtient $f_{eut}^\gamma = 0,98$ et $f_{eut}^g = 0,02$.

Les calculs sont tout d'abord faits en supposant qu'il n'y a pas précipitation de sulfures, en faisant varier la fraction de solide par pas de 5% selon le modèle de Scheil (25). Ils sont reportés dans la figure 4.10 pour le cas où le liquide est initialement à saturation par rapport à CeS. Pour chaque valeur en soufre, on peut calculer la valeur en cérium correspondant à la saturation de CeS. L'évolution de cette dernière quantité a été tracée en pointillés sur la figure 4.10. On voit que le rejet de soufre dans le liquide abaisse continument la valeur à saturation du cérium, conduisant à une forte supersaturation du liquide en cet élément (et vice versa, le calcul aurait pu être fait en prenant la teneur en cérium comme référence plutôt que celle du soufre). Il a par ailleurs été vérifié que la prise en compte du changement de teneur en Si dans le liquide alourdit les calculs sans apporter de changement significatif aux prédictions.

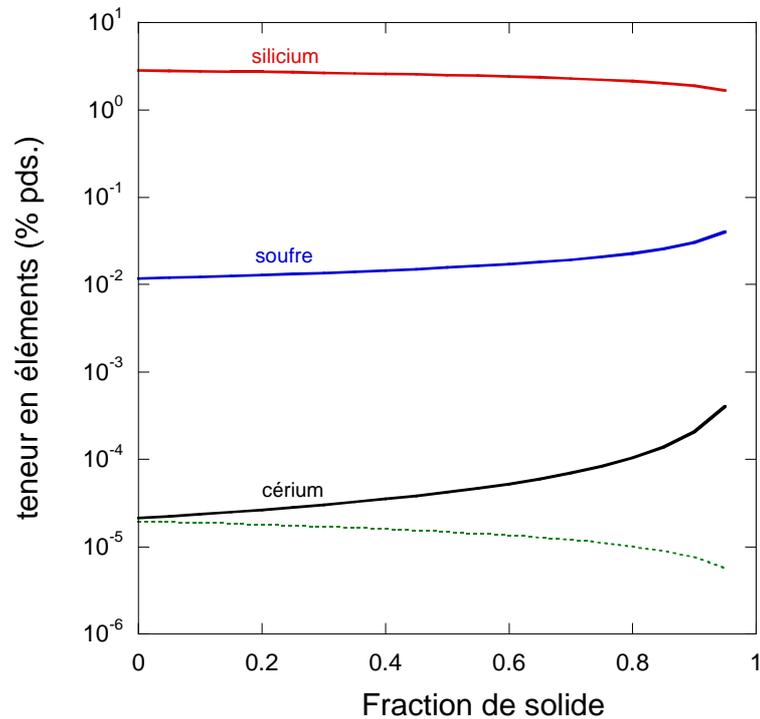


Figure 4.10 – Evolution de la composition du liquide (traits continus) calculée à l'aide du modèle de Scheil, en l'absence de précipitation de sulfures, pour les éléments Ce, S et Si. La ligne en trait pointillé indique la valeur en cérium correspondant à la saturation en CeS.

Du fait de l'augmentation de cette supersaturation, il se peut que de nouveaux sulfures apparaissent par germination. En supposant une germination homogène, l'énergie libre de formation d'un embryon sphérique $\Delta G_{\text{homogène}}$ est donnée par :

$$\Delta G_{\text{homogène}} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 (V_m)^2}{(\Delta G_\phi)^2} \quad (28)$$

où: σ est l'énergie de surface (J/cm^2)

V_m est le volume molaire du composé (cm^3/mol)

ΔG_ϕ est l'énergie libre de précipitation du sulfure ϕ , Ce_nS_m , à partir du liquide, soit:

$$\Delta G_\phi = \Delta G_\phi^0 - RT \cdot \ln \left\{ a_{\text{Ce}}^n a_{\text{S}}^m \right\} \quad (29)$$

où R la constante des gaz ($8,31 \text{ J}/\text{K mol}$) et T la température (K).

$$\text{Il est courant d'écrire } \Delta G_\phi^0 = -RT \cdot \ln K_{\text{eq}} \quad (30)$$

Par ailleurs, la cinétique des réactions hétérogènes permet d'écrire la vitesse de germination homogène $I_{\text{homogène}}$ sous la forme:

$$I_{\text{homogène}} = I^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{homogène}}}{kT}\right) \quad (31)$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) et où il est d'usage de prendre I^0 de l'ordre de $10^{30} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

En combinant les équations ci-dessus et en postulant que la germination effective correspond à une valeur de I de $1 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient finalement [LEN06] :

$$a_{\text{Ce}}^n a_{\text{S}}^m = \frac{1}{K_{\text{eq}}} \exp\left(\frac{\sqrt{\frac{16}{3} \pi \sigma^3 (V_m)^2}}{69kT} - \frac{RT}{RT}\right) \quad (32)$$

ou :

$$[\% \text{Ce}]^n \cdot [\% \text{S}]^m = \frac{1}{K_{\text{eq}} (f_{\text{Ce}})^n (f_{\text{S}})^m} \exp\left(\frac{\sqrt{\frac{16}{3} \pi \sigma^3 (V_m)^2}}{69kT} - \frac{RT}{RT}\right) \quad (32')$$

Les valeurs nécessaires aux calculs sont listées dans le tableau 4.6 [LEN06] où sont aussi indiquées les valeurs calculées de $[\text{Ce}]^n [\text{S}]^m$ pour une température de solidification de 1150°C . L'énergie de surface (σ) pour le Ce_2S_3 et Ce_3S_4 correspond à celle du CeO_2 et du Ce_2O_3 [LEN06]. Le volume molaire du Ce_2S_3 a été calculé à partir des données cristallographiques [PEARSON]. Pour le Ce_3S_4 , il a été estimé un peu plus grand que le précédent du fait de l'absence de données cristallographiques.

Sulfure	σ (J/cm ²)	V_m (cm ³ /mol)	$[\% \text{Ce}]^n [\% \text{S}]^m$
CeS	$6,00 \cdot 10^{-5}$	19,66	3,46E-06
Ce ₂ S ₃	$6,50 \cdot 10^{-5}$	78,00	1,56E-13
Ce ₃ S ₄	$6,50 \cdot 10^{-5}$	80	1,43E-20

Tableau 4.6 Valeurs d'énergie de surface (σ), de volume molaire (V_m) et produit de sursaturation nécessaire à la précipitation homogène des sulfures.

A chaque pas de calcul durant la solidification, le produit $[\%Ce]^n[\%S]^m$ doit être évalué jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur donnée par l'équation (32') et listée dans le tableau. L'évolution du produit au cours de la solidification a été tracée sur la figure 4.11 pour le cas de CeS. On voit que l'enrichissement du liquide est suffisant pour qu'il y ait précipitation quand la fraction de solide a atteint une valeur de 0,75.

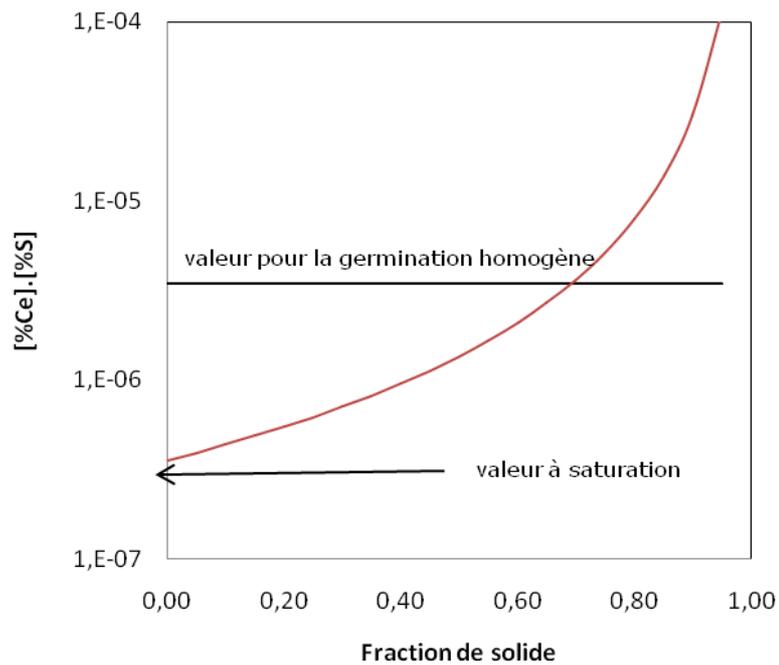


Figure 4.11 – Evolution du produit $[\%Ce][\%S]$ durant la solidification, sans considérer la précipitation de sulfures. La flèche correspond à la saturation initiale en CeS, le trait horizontal au seuil de précipitation homogène de CeS.

Le calcul pour le Ce_2S_3 est représenté sur la figure 4.12 et pour le Ce_3S_4 sur la figure 4.13. Dans ces deux cas, l'enrichissement du liquide est suffisant pour qu'il y ait précipitation quand la fraction de solide atteint une valeur de 0,29 pour le Ce_2S_3 et 0,10 pour le Ce_3S_4 .

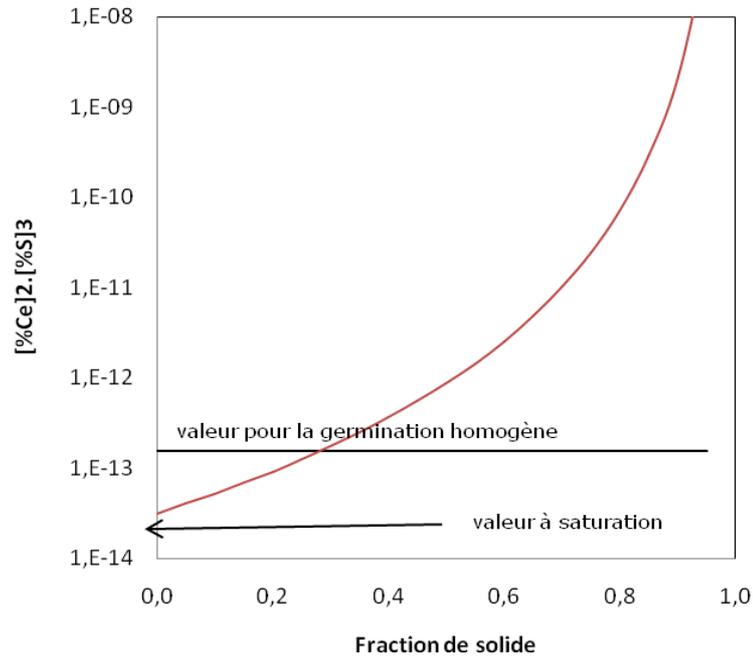


Figure 4.12 – Evolution du produit $[\%Ce]^2[\%S]^3$ durant la solidification sans considérer la précipitation du sulfure Ce_2S_3 . La flèche correspond à la saturation en Ce_2S_3 , le trait horizontal au seuil de précipitation homogène de Ce_2S_3 .

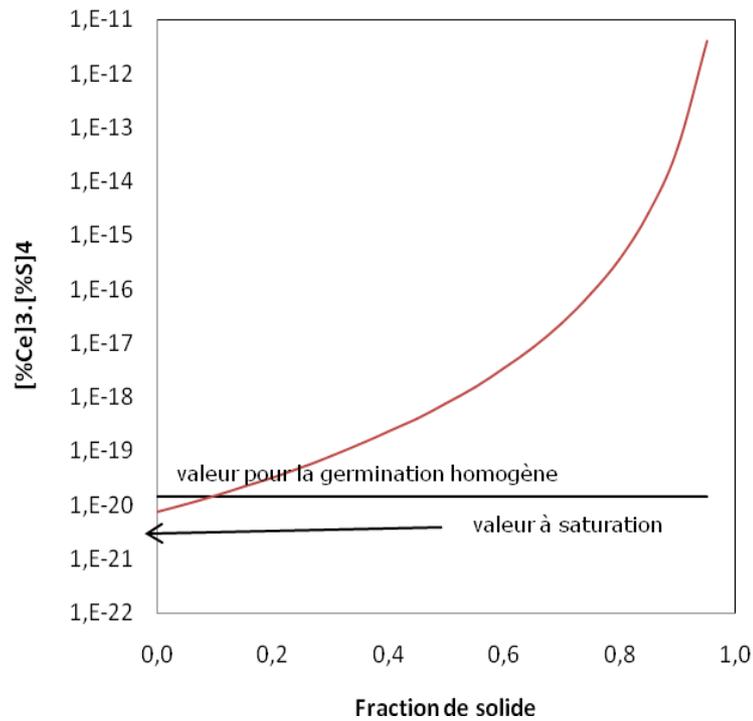


Figure 4.13 – Evolution du produit $[\%Ce]^3[\%S]^4$ durant la solidification sans considérer la précipitation du sulfure Ce_3S_4 . La flèche correspond à la saturation en Ce_3S_4 , le trait horizontal au seuil de précipitation homogène de Ce_3S_4 .

Une fois atteinte la sursaturation nécessaire à la précipitation homogène, les inclusions se forment et les teneurs en Ce et S diminuent jusqu'aux valeurs de saturation d'équilibre. On suppose que cette précipitation est très rapide et on isole par la pensée le liquide pour calculer le chemin de désaturation. Le calcul se fait à l'aide de l'équation (27) dans laquelle la valeur des w_i^0 est celle trouvée par le calcul de Scheil. A titre d'illustration, considérons le cas de CeS. La fraction solide lors de la précipitation est de 0,75 et les teneurs en cérium et soufre sont $[\%Ce]=8,16 \cdot 10^{-5}$ et $[\%S]=4,25 \cdot 10^{-2}$.

Le chemin suivi par le liquide durant la solidification (augmentation de la supersaturation) et la précipitation (désaturation) a été tracé dans la figure 4.14. Alors que durant la saturation le liquide s'enrichit en les deux éléments, on constate que la désaturation se fait à soufre quasiment constant, seul le cérium est consommé.

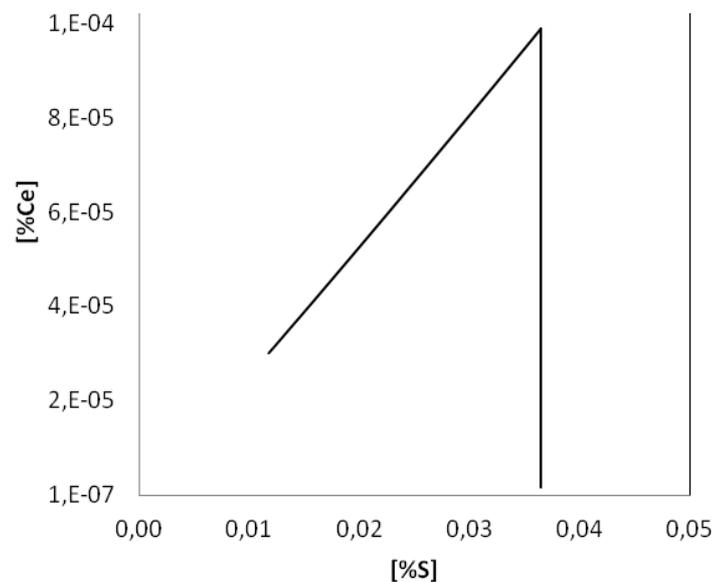


Figure 4.14 – Evolution de la teneur en Ce et S dans le liquide pendant la solidification (augmentation de la supersaturation) et la précipitation (désaturation) dans le cas du CeS.

Le processus d'enrichissement peut alors recommencer, mais en utilisant une forme modifiée de l'équation (25) puisque la fraction de liquide initiale n'est plus 0 mais f^0 et la teneur w_i^0 est maintenant la nouvelle teneur à saturation.

$$w_i^1 = w_i^0 \left(\frac{f^1}{f^{10}} \right)^{-((1-k_i)f_{eut}^{\gamma} + f_{eut}^{\beta})} \quad (25')$$

Ce processus a été reproduit dans la figure 4.15, pour le cas du CeS et les figure 4.16 et 4.17 pour le Ce₂S₃ et le Ce₃S₄. Notons que la valeur à saturation du couple [%Ce]ⁿ[%S]^m change au cours de la solidification. Ce changement n'est pas évident dans le cas du CeS alors qu'il l'est pour le Ce₂S₃ et le Ce₃S₄.

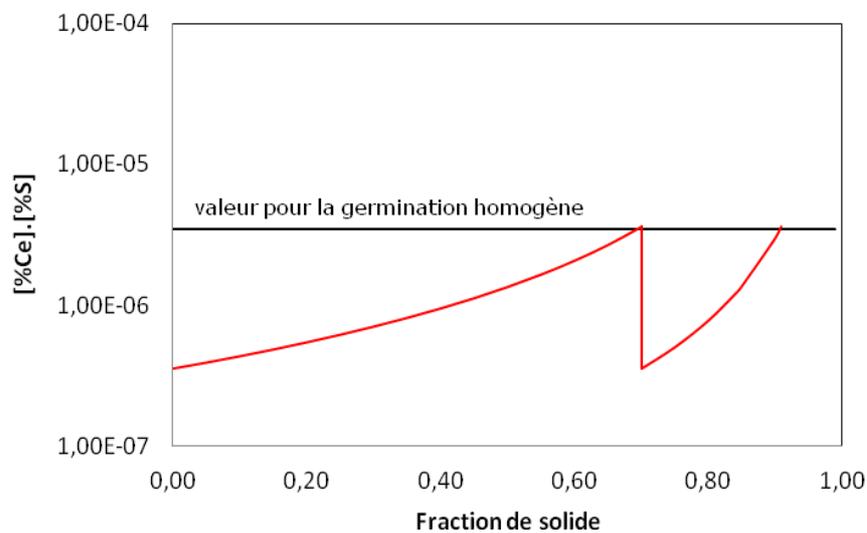


Figure 4.15 – Evolution du produit [%Ce][%S] durant la solidification en tenant compte de la précipitation de sulfure CeS.

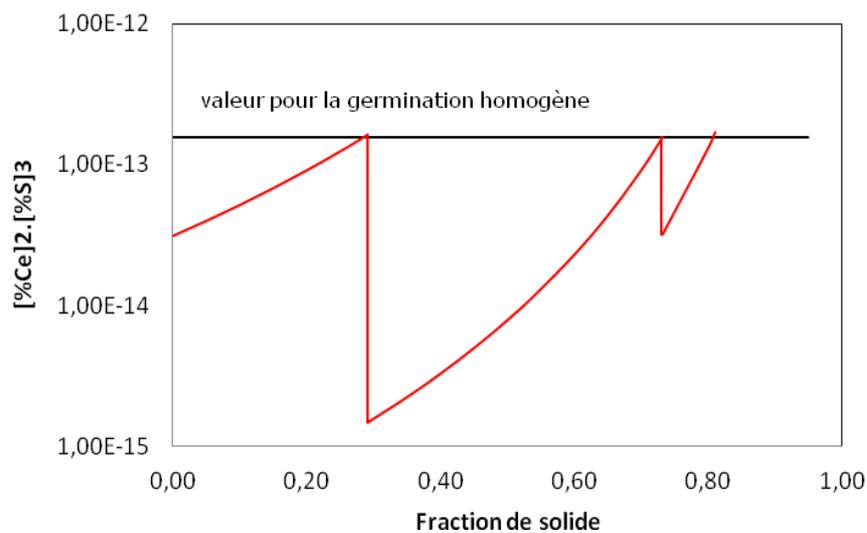


Figure 4.16 – Evolution du produit [%Ce]²[%S]³ durant la solidification en tenant compte de la précipitation de sulfure Ce₂S₃.

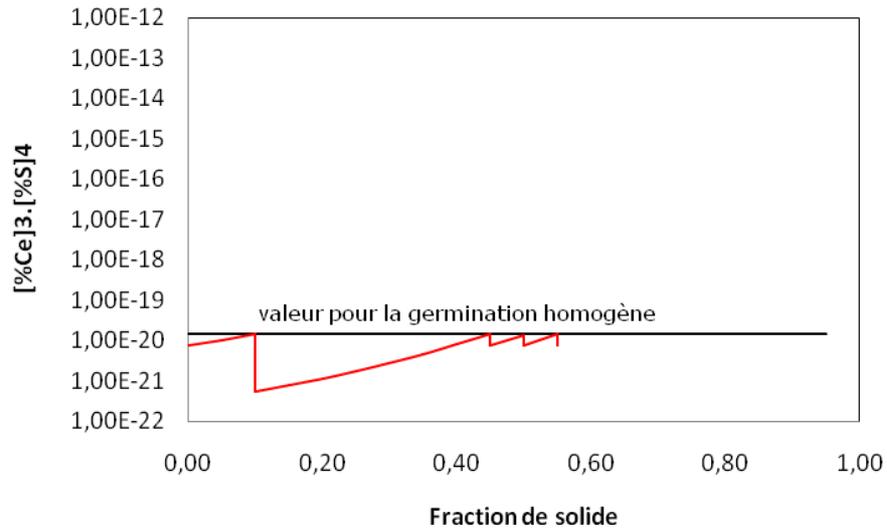


Figure 4.17 – Evolution du produit $[\%Ce]^3[\%S]^4$ durant la solidification en tenant compte de la précipitation de sulfure Ce_3S_4 .

L'évolution des teneurs en Ce et S dans le liquide pendant la solidification (augmentation de la supersaturation) et la précipitation (désaturation) dans le cas du Ce_2S_3 et du Ce_3S_4 est présentée aux figures 4.18 et 4.19. Le même schéma que pour la précipitation du CeS se répète pour le Ce_2S_3 et le Ce_3S_4 .

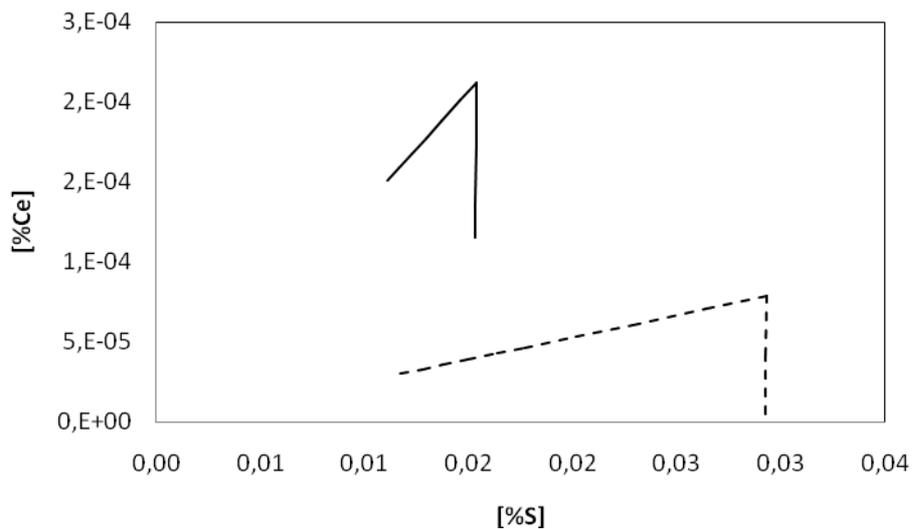


Figure 4.18 – Evolution des teneurs en Ce et S dans le liquide pendant la solidification (augmentation de la supersaturation) et la précipitation (désaturation) dans le cas du Ce_2S_3 . En trait continu le premier processus de solidification et désaturation et en trait discontinu le deuxième.

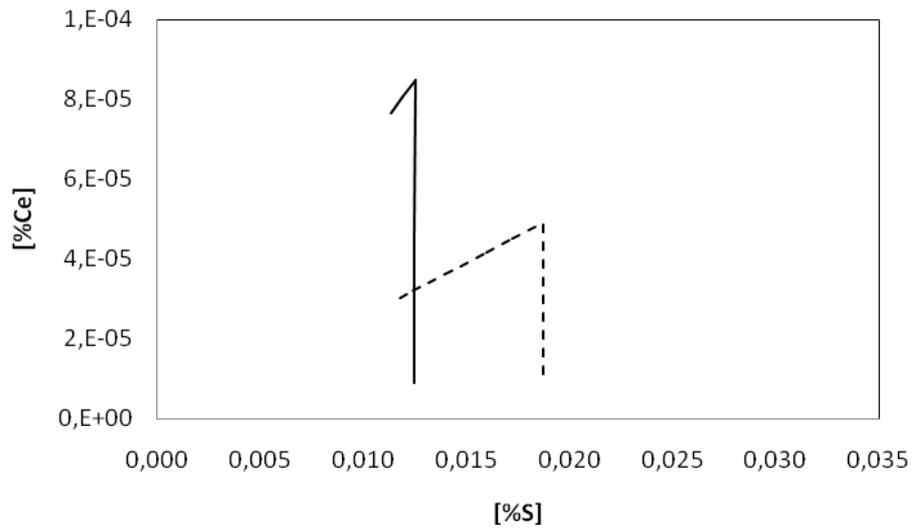


Figure 4.19 – Evolution de la teneur en Ce et S dans le liquide pendant la solidification (augmentation de la supersaturation) et la précipitation (désaturation) dans le cas du Ce_3S_4 . En trait continu le premier processus de solidification et désaturation et en trait discontinu le deuxième.

Pour conclure ce chapitre on peut noter que:

- Il est possible de trouver une cohérence entre les valeurs thermodynamiques établies de façon expérimentale par certains auteurs [VAH76, KOZ91, SUB96] alors que d'autres [WU85] en apparaissent très éloignées. Il est toujours nécessaire de réaliser une revue bibliographique critique avant d'initier les calculs si l'on veut partir de données raisonnables.
- Une fois sélectionné un jeu de données thermodynamiques, on peut prédire que le Ce_3S_4 serait le composé le plus probable à la température de 1450°C et le Ce_2S_3 à 1150°C, pour le système Fe-C-Si-Ce-S.
- Durant la solidification, le développement des microségrégations conduit aisément à des conditions de germination homogène de nouveaux précipités. Les calculs réalisés ici portent sur les sulfures de cérium, mais bien d'autres phases pourraient semblablement apparaître.
- Ces calculs ont été réalisés en supposant le modèle de Scheil, les conclusions auraient été qualitativement les mêmes en employant la règle du bras de levier.
- Après la première désaturation, il a été supposé que le liquide s'enrichit de nouveau alors qu'il aurait été possible de considérer que les précipités formés croissent ensuite.

RÉFÉRENCES

- [GAG87]: Gagné M., Argo D. "Heavy section ductile iron-Part I: Structure and Properties", Proc. of the international conference "Advanced casting technology", Easwaren J. ed., ASM Int., pp 231-244, (1987).
- [GAG87] Gagné M., Argo D. "Heavy section ductile iron-Part II: Formation of Chunk graphite", Proc. of the international conference "Advanced casting technology", Easwaren J. ed., ASM Int., pp 245-256, (1987).
- [JAV95]: Javaid A., Loper C. R. "Production of heavy-section Ductile Cast Iron", AFS Transactions, 49 #10 ISIJ, pp 135-150, (1995).
- [KAG84]: Kagawa A., Okamoto T., "Coefficients for equilibrium partition of a third element between solid and liquid in iron-carbon base ternary alloys and their relation to graphitization during iron-carbon eutectic solidification", Journal of Materials Science 19, pp 2306-2318, (1984).
- [KAL06]: R. Källbom, K. Hamberg and L. E. Björkegren. "Chunky graphite in ductile iron castings". Proc. of 67th World Foundry Cong., Harrogate, UK, paper 184 (2006).
- [KOZ91]: Kozlov L. Ja. and Vorobyev A.P. "The role of RE metals in the process of spheroidal graphite formation", Cast Metals, vol. 4, number 1, pp 7-11, (1991).
- [LAC99]: Lacaze, J. "Solidification of spheroidal graphite cast irons. Part III: microsegregation related effects", Acta materialia 47, pp 3779-3792, (1999).
- [LAC12]: Lacaze J., Asenjo I., Méndez S., Sertucha J., Larrañaga P., Suárez R. "Experimental evidence for metallurgical modification associated to chunky graphite in heavy-section ductile iron castings", International Journal of Metalcasting, vol. 6, issue 1, pp 35-42, (Winter 2012).
- [LEN06]: Magnusson L. "On the nucleation and inoculation of metals", Doctoral thesis in materials processing, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2006).
- [M1733]: "Elaboration de la fonte et de l'acier. Données thermodynamiques. Coefficients d'interaction e_i^j à 1600°C entre éléments dissous dans le fer liquide". Tableau IV, pp 70.
- [PEARSON]: "Pearson's handbook, desk edition. Crystallographic data for intermetallic phases". Compound Table, pp 1214.
- [PEH85]: Pehlke R. D., Fuwa T., "Control of sulphur in liquid iron and steel", International Metals Reviews, vol. 30, number 3, pp 125-140, (1985).
- [PRI91]: Prinz B., Reifferscheid K. J., Schulze T., Döpp R, Schürmann E., "Investigation of causes of graphite degenerations of SG iron like Chunky Graphite", Giessereiforschung, vol 43, pp 107-115, (1991).
- [QIY85] Qiyong H., Yuanchi D., Xian F., Changxiang X., Sifu Y., " Equilibria between rare earth elements and sulfur in mlten iron", Metallurgical Transactions B, vol. 16, pp 785-792, (1985).

[QIY88]: Qiyong H., Changxiang X., Yuanchi D., Sifu Y., Dong C., "Equilibria between the rare earth elements, oxygen and sulfur in molten iron", Metallurgical Transactions B, vol. 19, pp 409-418, (1988).

[QIY90]: Qiyong Han. "Thermodynamic behavior of rare earth and alkaline earth elements in molten iron and nickel", Proceedings of the sixth international iron and steel congress, Nagoya, ISIJ, pp 166-175, (1990).

[SIG74]: Sigworth G.K., Elliott J.F. "The thermodynamics of liquid dilute iron alloys", Metal Science, vol. 8, pp 298-310, (1974).

[STE82]: Steiler J.M., "Données thermodynamiques relatives à la fonte", Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, rapport IRSID PCM-RFP 338, pp 21-28, (1982).

[SU06]: Xuping S., Tedenac J.C., "Thermodynamic modeling of the ternary Ce-Fe-Sb system: Assessment of the Ce-Sb and Ce-Fe systems", Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, vol 30, pp 455-460, (2006).

[SUB82]: Subramanian S. V., Kay D. A. R., Purdy G. R. "Compacted Graphite Morphology Control", AFS Transactions, 82-179, pp 589-603, (1982).

[SUB96]: Subramanian S. V., Jiang Qichuan, Thangirala S., Purdy G. R., Kay D. A. R. "Rare earths in ductile iron production: a critical review", Ductile Iron Society, Research Project n°27, (1996).

[VAH76]: Vahed A. et Kay A. R. "Thermodynamics of rare earths in steelmaking", Metallurgical transactions B, vol. 7B, pp 375-386, (1976).

[WU85]: Yiemin W., Longmei W and Ting D. "Thermodynamics of rare earth elements in liquid iron", Journal of the less Common Metals, vol. 110, pp 187-193, (1984).

[YU90]: Zongsen Yu. "Research on the application of rare earths in iron and steel in recent years", Journal of the Chinese Rare Earth Society, vol. 8, n°2, pp 139-148, (1990).